

FRANCIELE ROMAGNOLI

**ESPECTRORRADIOMETRIA E ANÁLISE MULTIVARIADA NA PREDIÇÃO
DOS ATRIBUTOS QUÍMICOS E FÍSICOS DOS SOLOS NO NOROESTE DO
PARANÁ**

**MARINGÁ
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2012**

**ESPECTRORRADIOMETRIA E ANÁLISE MULTIVARIADA NA PREDIÇÃO
DOS ATRIBUTOS QUÍMICOS E FÍSICOS DOS SOLOS NO NOROESTE DO
PARANÁ**

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual de Maringá
como parte das exigências do curso
de Pós-Graduação em Agronomia, na
área de concentração em Solos e
Nutrição de Plantas para obtenção do
título de Mestre.

**MARINGÁ
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2012**

**ESPECTRORRADIOMETRIA E ANÁLISE MULTIVARIADA NA PREDIÇÃO
DOS ATRIBUTOS QUÍMICOS E FÍSICOS DOS SOLOS NO NOROESTE DO
PARANÁ**

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual de Maringá
como parte das exigências do curso
de Pós-Graduação em Agronomia, na
área de concentração em Solos e
Nutrição de Plantas para obtenção do
título de Mestre.

APROVADA, 23 de Fevereiro de 2012.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcos Rafael Nanni - Orientador
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Peterson Ricardo Fiorio
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz

Prof. Dr. Antônio Carlos Andrade Gonçalves
Universidade Estadual de Maringá

À Izabel, Jesus e Maria, dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as graças e bênçãos recebidas ao longo de minha trajetória acadêmica.

À minha família, que sem dúvida, é minha maior inspiração para buscar sempre o melhor da vida.

Ao meu orientador, professor Dr. Marcos Rafael Nanni, por todo apoio, amizade e orientação prestados durante os dois anos de Mestrado.

Ao meu noivo, Douglas, pelo apoio e paciência durante a realização dos trabalhos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade da Estadual de Maringá, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES (coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior) – pela concessão da bolsa de estudos, possibilitando minha permanência no programa.

Aos amigos Everton, Everson, Roney e Marcelo, pela amizade e ajuda na realização deste trabalho.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Agronomia, por todo conteúdo ensinado, que sem dúvida, foram fundamentais para realização deste trabalho.

À Érika e ao Reinaldo, pela amizade e apoio durante o mestrado.

À todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, agradeço.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE SIGLAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 SENSORIAMENTO REMOTO	4
2.1.1 Sensoriamento remoto aplicado ao estudo dos solos	5
2.2 ATRIBUTOS DOS SOLOS QUE INFLUENCIAM NA REFLECTÂNCIA	6
2.2.1 Óxidos de ferro	7
2.2.2 Matéria orgânica	8
2.2.3 Minerais de argila	9
2.2.4 Composição e distribuição granulométrica dos solos	9
2.3 ESTIMATIVA DOS ATRIBUTOS DO SOLO POR MEIO DA RESPOSTA ESPECTRAL	10
2.3.1 Análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR) ...	17
2.3.2 Análise de regressão com a função <i>Stepwise</i>	18
3 MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1 AREAS DE ESTUDO	19
3.1.1 Características locais	21
3.1.1.1 Clima	21
3.1.1.2 Geologia	21
3.1.1.3 Solos	22
3.2 AMOSTRAGEM DE SOLO	22
3.2.1 Material de coleta de dados em campo	22
3.2.2 metodologia de coleta de solo	23
3.3 ANÁLISE DOS SOLOS	23
3.3.1 Análise física dos solos	24

3.3.2	Análise química dos solos	24
3.3.3	Análise mineralógica dos solos	24
3.3.4	Análise espectral dos solos	25
3.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA	26
3.4.1	Quantificação dos atributos do solo	26
3.4.1.1	Parles – Regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR)..	27
3.4.1.2	SAS – Regressão <i>Stepwise</i>	27
3.4.2	Fase de calibração	28
3.4.3	Fase de validação	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	OBTENÇÃO DOS MODELOS COM AMOSTRAS GLOBAIS	35
4.1.1	Parles – Regressão por mínimo quadrados parciais	35
4.1.2	SAS – Regressão <i>Stepwise</i>	36
4.2	OBTENÇÃO DOS MODELOS PARA PREDIÇÃO DOS ATRIBUTOS DOS HORIZONTES A E B SEPARADAMENTE	40
4.2.1	Parles – Regressão por mínimos quadrados parciais	40
4.2.2	SAS – Regressão <i>Stepwise</i>	47
4.3	VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE PREDIÇÃO SEM A SEPARAÇÃO DOS HORIZONTES A E B	52
4.3.1	Parles – Regressão por mínimos quadrados parciais	52
4.3.2	SAS – Regressão <i>Stepwise</i>	55
4.4	VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE PREDIÇÃO SEPARANDO OS HORIZONTES A E B	56
4.4.1	Parles – Regressão por mínimos quadrados parciais	56
4.4.2	SAS – Regressão <i>Stepwise</i>	60
5	CONCLUSÕES	64
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Revisão da literatura sobre predições dos atributos do solo por meio dos dados espectrais utilizando técnicas de análises multivariadas	13
Tabela 2. Transformações, pré processamentos e pré tratamento dos dados modelados pelo Parles	32
Tabela 3. Fatores PLS, R^2 , RMSE e RPD dos modelos para os atributos avaliados	36
Tabela 4. Equação de regressão múltipla obtida pelo método <i>Stepwise</i> para predição dos atributos do solo	37
Tabela 5. Teste t aplicado aos valores estimados pelos dois métodos estatísticos	38
Tabela 6. Fatores PLS, R^2 , RMSE e RPD dos modelos para os atributos avaliados dos horizontes A e B.....	41
Tabela 7. Análise descritiva das amostras globais, HA e HB	43
Tabela 8. Análise de variância dos atributos do solo para amostras do horizonte A, B e AB	45
Tabela 9. Test t dos atributos do solo para comparar médias dos horizontes A, B e AB	46
Tabela 10. Resultado da calibração dos modelos de predição dos atributos presentes na camada superficial	48
Tabela 11. Resultado da calibração dos modelos de predição dos atributos presentes na camada subsuperficial	49
Tabela 12. Teste t aplicado às médias dos dados estimados pelos dois métodos estatísticos utilizados na predição dos atributos	50
Tabela 13. R^2 , RMSE e RPD resultantes da validação dos modelos de predição	53
Tabela 14. Teste t aplicado às médias dos atributos estimados e observados	54
Tabela 15. R^2 referente a validação dos modelos de calibração realizada pelo procedimento proc reg – stepwise do Sas	54
Tabela 16. Teste t aplicado às médias dos atributos estimados e observados realizado pelo SAS no conjunto de amostras globais	56

Tabela 17. R^2 , RMSE RPD, resultante da validação dos modelos de predição realizado pelo ParLes quando as amostras dos horizontes A e B foram analisadas separadamente	57
Tabela 18. Teste t aplicado às médias dos atributos observados (método convencional) e estimados pelo Parles, quando as amostras dos horizontes são analisadas separadamente	60
Tabela 19. R^2 resultados da validação dos modelos utilizando o SAS quando as amostras dos horizontes A e B são analisadas separadamente	61
Tabela 20. Teste t aplicado às médias dos atributos estimados e observados	62

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Localização das áreas de estudo no noroeste do estado do Paraná	20
Figura 2. Disposição e geometria do equipamento FieldSpec para obtenção dos dados espectrais das amostras.....	26

LISTA DE ABREVIações

PLSR	Regressão por mínimos quadrados parciais, do inglês <i>partial least square regression</i>
PCR	Regressão por componente principal, do inglês <i>principal components regression</i>
MARS	Técnica de levantamento para o refinamento de malha adaptativa, do inglês <i>multivariate adaptive regression splines</i>
NN	Redes neurais, do inglês <i>neural network</i> .
RLM	Regressão linear múltipla
HA	Horizonte A
HB	Horizonte B
Vis	Região espectral do visível
NIR	Região espectral do infravermelho próximo (<i>near infra-red</i>)
RMSE	Raiz quadrada do erro médio, do inglês <i>root mean square error</i>
RPD	Desvio padrão do erro, do inglês <i>ratio of standard error</i>
R ²	Coefficiente de determinação
MSC	Correção multiplicativa de sinal, do inglês, <i>multiplicative scatter correction</i>
C.O.	Carbono orgânico
ONU	Organização das nações unidas

RESUMO

ROMAGNOLI, Franciele. Universidade Estadual de Maringá, Fevereiro de 2012. **Espectrorradiometria e análise multivariada na predição dos atributos químicos e físicos dos solos no noroeste do Paraná.** Professor Orientador: Marcos Rafael Nanni.

Este trabalho teve como objetivo avaliar dois métodos de análise multivariada: PLSR pelo programa Quimiométrico ParLes e a Regressão linear múltipla com seleção de variáveis *Stepwise* pelo SAS na predição dos atributos químicos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e C.O.) e físicos (areia, silte e argila) do solo por meio dos dados de reflectância de um espectrorradiômetro em laboratório. As áreas escolhidas para o estudo estão localizadas no noroeste do Paraná, em litossequência localizada na faixa de transição entre o Basalto e o Arenito. Foram coletadas amostras de solo caracterizando os horizontes A e B e estas foram submetidas a análises químicas, físicas e mineralógicas na Universidade Estadual de Maringá. As leituras espectrais foram realizadas em um espectrorradiômetro no intervalo de 350 a 2.500 nm, possibilitando a predição dos atributos do solo por meio de sua resposta espectral. Foram adotadas duas metodologias para construção dos modelos de predição; a primeira foi a utilização das amostras globais (HA+HB) para predição dos atributos. A segunda metodologia foi a separação das amostras do HA (0-0,20 m) e HB (0,80 – 1m) e consequente, obtenção de modelos de predição para os horizontes diagnosticamente separados. As amostras globais possibilitaram a obtenção de modelos de predição com melhor desempenho que os modelos ajustados pelas amostras pertencentes aos horizontes A e B, tanto para o PLSR quanto para a regressão *Stepwise* para quase todos os atributos estudados, com exceção do C.O., que teve melhor desempenho para o HA. Os modelos de predição do silte, C.O. e TiO_2 , não apresentaram bons desempenhos, tanto na fase de calibração, quanto na de validação para os dois métodos estatísticos. O ParLes e o SAS mostraram desempenhos semelhantes para a fase de calibração dos modelos de predição. Para a fase

de validação, com modelos ajustados a partir das amostras globais, a técnica PLSR apresentou melhor desempenho que a regressão *Stepwise* para os atributos Al_2O_3 , TiO_2 e C.O. e foram semelhantes para o restante dos atributos. Para os modelos do HA, a técnica PLSR apresentou melhor desempenho que a regressão *Stepwise* para os atributos Fe_2O_3 e silte e pior para a SiO_2 e TiO_2 . Já para o HB, a regressão *Stepwise* possibilitou ajuste de melhores modelos para o TiO_2 e C.O. e semelhantes para o restante dos atributos. Portanto, a conclusão é que a utilização das amostras globais geraram modelos de predição com melhores desempenhos, com exceção para o C.O.. O método de regressão *Stepwise* é mais indicado, uma vez que ele apresenta o modelo de predição.

Palavras-chave: Espectrorradiometria, modelo de predição, análise multivariada, PLSR e Regressão *Stepwise*.

ABSTRACT

ROMAGNOLI, Franciele. Universidade Estadual de Maringá, February 2012. **Spectroradiometry and multivariate analysis in predicting the chemical and physical properties of soils in northwestern Paraná.** Professor Advisor: Marcos Rafael Nanni.

This study aimed to evaluate two methods of multivariate analysis: PLSR through the chemometric ParLes program and multiple linear regression with Stepwise variable selection by SAS in the prediction of soil chemical (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 and C.O.) and physical attributes (sand, silt and clay) using reflectance data of a laboratory spectroradiometer. The areas chosen for study are located in the northwest of Paraná in lithosequence located in the transition range between Basalt and Sandstone. Soil samples were collected characterizing the A and B horizons and subjected to physical, chemical and mineralogical analyzes at the Universidade Estadual de Maringá. The spectral readings were taken in a spectroradiometer within the range of 350 to 2.500 nm, which allowed the prediction of soil properties through its spectral response. Two methodologies were adopted for the construction of predictive models; the first was the use of bulk samples (HA + HB) for the prediction of attributes. The second method was the separation of the HA samples (0-0,20 m) and HB (0,80 - 1 m) and consequently, obtaining a prediction model for the horizons separated diagnostically. The aggregate samples (A and B horizons), allowed to obtain prediction models with better performance than the models adjusted for the samples belonging to A and B horizons, both for PLSR and for multiple linear regression with Stepwise selection of variables for almost all studied attributes, except only for the C.O., which had better performance for the HA. Silt, C.O. and TiO_2 , were the attributes that had the worst performances, both in the calibration and validation stages for the two statistical methods. Parles and SAS showed similar performances for the prediction models calibration stage. For the validation stage, with adjusted models from

the bulk samples, the PLSR technique overcame the Stepwise regression for the attributes Al_2O_3 , TiO_2 and C.O. and they were similar for the other attributes. For the HA models, the PLSR technique performed better than the Stepwise regression for the attributes Fe_2O_3 and silt and worse for the SiO_2 and TiO_2 . Meanwhile for the HB, the Stepwise regression allowed the adjustment of better models for TiO_2 and C.O. and similar for the other attributes. Therefore, the conclusion is that the use of bulk samples generated prediction models with better performances, except for C.O.. The Stepwise regression method is the most suitable since it provides the prediction model.

Keywords: spectroradiometry, prediction model, multivariate analysis, Stepwise Regression and PLSR.

1 INTRODUÇÃO

A agricultura é um dos setores que mais influenciam no desenvolvimento do Brasil, sendo uma das principais bases da sua economia. O Brasil se apresenta como um dos principais produtores de alimentos do mundo, exportando em 2011, cerca de US\$ 88 bilhões em alimentos in natura e industrializados. Com a nova demanda mundial por alimentos, ligado com o crescimento populacional (atingindo 7 bilhões de habitantes em 2011 e previsão de 9,1 bilhões para 2050 - ONU), a otimização dos sistemas de produção agrícola deve ser tratado de forma pormenorizada.

O solo é uma mistura de compostos minerais e orgânicos da superfície da terra que serve de substrato para o crescimento das plantas. O pouco conhecimento dessa camada superficial e seu manejo inadequado transformaram solos produtivos em improdutivo. O conhecimento das classes de solos e sua distribuição geográfica é muito importante, tanto para sua conservação, como para a otimização dos sistemas de produção agrícola. Para isto, uma das ferramentas utilizadas para fazer o seu levantamento e reconhecimento é o Sensoriamento Remoto (Moreira, 2007).

O mapeamento detalhado dos atributos dos solos tem, em sua grande maioria, elevado custo (tempo e dinheiro), devido à sua heterogeneidade espacial. Tal fato envolve a coleta de grande número de amostras, adicionado a um laborioso processo de análises químicas, físicas, mineralógicas e biológicas. Soma-se a isso, equipamentos de laboratório e pessoal além da geração de resíduos perigosos.

Desta forma, a busca por ferramentas de análise que sejam ágeis (menor tempo), de menor custo, precisas e com baixo impacto ambiental negativo (limpa) é a chave para estudos do solo em larga escala, principalmente em países como o Brasil onde a necessidade por análises laboratoriais aumenta a cada ano, de centenas ou milhares de amostras.

Dentre as técnicas de Sensoriamento Remoto utilizadas na agricultura, a espectroscopia de reflectância do Visível e do Infravermelho Próximo (Vis-NIR), vem sendo muito utilizada para a predição dos atributos do solo. Esta ferramenta vem apresentando-se como uma técnica atrativa para determinados

campos donde se requer análises rápidas com baixo custo. Além disso, outra característica interessante desta técnica é a sua multiplicidade, já que, uma vez que se obtém o espectro é possível, a partir deste, estimar vários parâmetros de uma só vez (BEN DOR e BANIN, 1995; SHEPHERD e WALSH, 2002).

A utilização dos dados espectrais na quantificação dos atributos do solos necessita de técnicas estatísticas para discriminar a resposta dos atributos do solo a partir das características espectrais (VISCARRA ROSSEL et al., 2006). Para isto, tem se utilizado análises multivariadas como PLSR, PCR, MARS, Regressão linear múltipla, dentre outras.

As técnicas PLSR e a regressão linear múltipla com seleção de variáveis *Stepwise* vem sendo muito utilizadas por diversos pesquisadores. A regressão PLSR foi introduzida por Word et al., (1975) e vem mostrando ser uma ótima ferramenta para predição dos atributos do solo por meio dos dados espectrais, onde as variáveis preditoras são altamente colineares (BELMONTE, 2006). A técnica de seleção de variáveis *Stepwise*, realizada por meio da regressão linear múltipla, seleciona as variáveis preditoras em detrimento do coeficiente de determinação entre as variáveis dependentes e independentes. Por serem duas das técnicas de análise multivariadas mais utilizadas para predição dos atributos do solo, torna-se importante a análise comparativa entre elas, já que não se encontra, na literatura, trabalhos comparando-as.

Uma vez realizado os modelos de calibração para predição dos atributos, pode-se analisar muitas amostras em poucos minutos sem a necessidade de recorrer aos métodos de análises convencionais. Mas, para que esses modelos de estimativa de atributos do solo, utilizando dados espectrais, possam ser utilizados para realizar predições em conjunto com os métodos convencionais, ou que venham a substituí-los, pesquisas deverão ser continuadas para melhorar a precisão e confiabilidade desses modelos de calibração.

Diante disto, o objetivo deste trabalho, foi de estimar atributos químicos e físicos do solo por meio de seus dados espectrais e modelagens PLSR e regressão linear múltipla juntamente com o método de seleção de variáveis *Stepwise* e verificar seus desempenhos no ajuste e validação dos modelos de predição, bem como saber qual método multivariado oferece melhores resultados, quando comparado com as análises convencionais conduzidas em

laboratório. Outro objetivo foi avaliar se a separação das amostras dos horizontes A e B, para obtenção dos modelos de predição para cada horizonte, diferem quando utilizado as amostras globais (HA+HB).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 SENSORIAMENTO REMOTO

Segundo Moreira (2007), o Sensoriamento Remoto pode ser entendido como um conjunto de atividades que permite a obtenção de informações dos objetos que compõem a superfície terrestre sem a necessidade de contato direto com os mesmos. Estas atividades envolvem a detecção, aquisição e análise da energia eletromagnética emitida ou refletida pelos objetos terrestres e registradas por sensores remotos. Essas informações espectrais obtidas pelos sensores, podem ser obtidas em três níveis, que são: terrestre, sub orbital e orbital. A nível terrestre (dados de campo ou laboratório), a aquisição das informações são obtidas utilizando-se radiômetros ou espectrorradiômetros.

Segundo Ben Dor et al. (1999), os sensores de laboratório, por apresentarem alta resolução espectral, podem ser muito mais detalhadas que aqueles que estão em órbita pois, neste caso, a captação das informações dos alvos é realizada em ambientes controlados, não sofrendo influência atmosférica nem de variação de luminosidade. Os sensores de laboratório são os principais responsáveis pela obtenção de padrões espectrais do solo, para posteriormente validarem sensores orbitais. Demattê (1999) também ressalta que a melhor maneira de se entender as variações nos dados espectrais a nível orbital é conhecer o comportamento dos mesmos, por meio de medidas radiométricas realizadas em laboratório.

Os espectrorradiômetros, por decomporem a radiação incidente em diferentes comprimentos de onda possibilitam medir a resposta do solo de maneira contínua ao longo do espectro eletromagnético, fornecendo um conjunto de dados numéricos ou gráficos, conhecidos como curvas ou assinaturas espectrais (MIGUEL et al., 2011).

Segundo Sabins Jr. (1987) pode-se identificar diferentes alvos por meio da sua resposta espectral. A medida dos valores de reflectância do alvo, ao longo do espectro eletromagnético, define seu comportamento espectral e, como

diferentes alvos podem apresentar respostas espectrais características, os mesmos podem ser identificados.

2.1.1 Sensoriamento remoto aplicado ao estudo dos solos

A espectrorradiometria de reflectância é uma técnica de sensoriamento remoto que registra o fluxo de radiação eletromagnética refletida por objetos, no caso o solo, não havendo contato físico entre sensor e alvo. A quantidade de energia refletida por um solo é função de três fatores: a energia eletromagnética incidente, que pode ser proveniente do sol ou uma lâmpada; a quantidade de energia absorvida e a quantidade de energia transmitida (STONER & BAUMGARDNER, 1981).

A aplicação dessa técnica no estudo do solo baseia-se no fato de que os diferentes solos absorvem e refletem a energia eletromagnética em comprimentos de onda distintos, de acordo com seus atributos químicos, físicos e mineralógicos sendo, desta forma, possível diferenciá-los entre si (DEMATTÊ et al., 2004a). Por isso, ela tem sido muito utilizada na ciência do solo, mas foram nos últimos 20 anos que sua importância vem sendo destacada, provavelmente devido o estabelecimento da quimiometria e técnicas de estatística multivariada (VISCARRA ROSSEL et al., 2008).

Desde então, muitos trabalhos tem sido desenvolvidos, com diversas aplicações na ciência do solo, como análise discriminante para levantamento de solos (Webster e Oliver, 1990; Demattê e Garcia, 1999; Nanni et al., 2004; Demattê e Nanni, 2003; Fiorio et al., 2005; Nanni et al., 2010; Nanni et al., 2012), na quantificação dos atributos do solo (Nanni e Demattê, 2006; Fiorio e Demattê, 2009; Genú e Demattê, 2010; Souza Júnior et al., 2011; dentre outros) mapeamento digital dos solos (McBratney et al., 2003; Viscarra Rossel e McBratney, 2008), dentre outros, sendo utilizado, na maioria dos trabalhos, a faixa espectral Vis-NIR.

2.2 ATRIBUTOS DO SOLO QUE INFLUENCIAM NA REFLECTÂNCIA

O estudo de certas feições de absorção de energia em determinados comprimentos de onda ou em regiões espectrais bem definidas, vem sendo utilizado para obter informações sobre solos (Epiphanyo et al, 1992). Contudo, a natureza complexa dos relacionamentos entre a resposta espectral dos solos e suas propriedades físico-químicas dificulta a caracterização destas propriedades, a partir de dados de reflectância. Diversas pesquisas têm mostrado que a reflectância de solos é influenciada por vários fatores, como matéria orgânica, granulometria, composição mineralógica, umidade, dentre outros (FORMAGGIO et al., 1996).

Dalmolin (2002) relatou que a matéria orgânica foi um dos atributos que mais influenciaram em suas amostras. Contudo, em análises feitas por Demattê et al. (2003), um dos atributos que mais influenciam nas respostas espectrais de solos foi os óxidos de ferro. Vários outros autores também relatam que diversos constituintes do solo podem influenciar em sua resposta espectral, tais como a mineralogia da fração argila (Chabrilat et al., 2002), o tamanho da partícula (Drury, 2001; Meneses e Madeira Netto, 2001), a rugosidade e a umidade do solo (Hummel et al., 2001; Muller e Décamps, 2001), reafirmando assim os estudos anteriores.

Hunt e Salisbury (1970) demonstraram, que nos comprimentos de onda de 1400 e 2200 nm ocorrem bandas de absorção devido à vibração molecular de grupos OH e Al-OH presente em minerais, tipicamente devido à presença de caulinita. Lindenberg e Snyder (1972) bem como Hunt (1980) observaram que, em 1400 e 1900 nm, as bandas de absorção são devidas à presença de grupos moleculares dos grupos OH da água adsorvida em argilominerais. Em 1550 e 2300 nm, Hunt et al. (1971) relata que as absorções são devido a presença de grupos OH da água adsorvida no mineral gibbsita.

Dalmolin (2002) observou que solos cuja matéria orgânica foi eliminada, apresentaram elevação em sua resposta espectral. Tal fato foi observado por outros autores como Al Abbas et al. (1972). Demattê e Garcia (1999), estudando grande variedade de solos, também observaram que aqueles com

reduzido teor de matéria orgânica, apresentava elevação em sua resposta espectral.

2.2.1 Óxidos de ferro

Segundo Dalmolin et al., (2005) os óxidos de ferro são de grande ocorrência nas regiões tropicais e subtropicais e afetam o comportamento químico e físico do solo e, conseqüentemente, seu comportamento espectral. Os óxidos de ferro absorvem muita energia eletromagnética na região do infravermelho próximo, sendo a máxima absorção em torno de 900 nm (MOREIRA, 2007).

A reflectância espectral de solos pode ser um critério significativo para separações em taxonomia e em manejo de solos altamente intemperizados. Como expõem Stoner e Baumgardner (1980) e Epiphânio et al., (1992) os sesquióxidos, típicos de Hematita, limonita e goetita apresentam bandas de absorção bem definidas próximo de 900 nm. Quando há a presença de magnetita, ocorrem, em geral, baixas reflectâncias no visível e no infravermelho próximo e médio, sem feições de absorção, em função de bandas de condução dos óxidos de ferro e de titânio, que se estendem ao longo do espectro.

Obukov e Orlov (1964) relataram que solos com elevado teor de ferro podiam ser facilmente distinguidos pela inflexão característica do Fe_2O_3 na curva de reflectância. Observaram que a intensidade da reflexão na região de 500 a 640 nm era inversamente proporcional ao teor de óxido de ferro. Karmanov (1970) notou que a intensidade de reflexão dos hidróxidos de ferro contendo pouca água e tendo coloração vermelho-escuro aumentou mais fortemente no intervalo de 554 a 596 nm enquanto que a dos óxidos de ferro hidratados aumentou fortemente no intervalo de 500 a 540 nm.

Várias feições da curva espectral são atribuídas à presença de ferro, principalmente na região do visível, sendo que a hematita e a goethita apresentam transições eletrônicas no espectro em 530 nm e 480 nm respectivamente (SCHERMAN e WAITE, 1985).

2.2.2 Matéria orgânica

A complexidade da constituição da matéria orgânica torna difícil a compreensão de aspectos mais detalhados da sua influência sobre a reflectância dos solos (HENDERSON, 1992). Madeira Netto (1996) observa que essa complexidade é grande e merece maiores estudos para compreender melhor seu comportamento espectral.

Segundo Dalmolin et al. (2005) a matéria orgânica influencia na forma e no albedo da curva espectral, ao longo de todo o espectro óptico, exercendo efeito de máscara, diminuindo as feições de absorção de outros constituintes do solo. Autores como Galvão e Vitorello (1998) e Demattê e Garcia (1999) observaram que a redução da matéria orgânica expõe a forte relação entre reflectância e ferro total. A medida que diminui a quantidade de matéria orgânica presente no solo, ocorre aumento da resposta espectral.

Demattê e Garcia (1999) comprovaram que curvas espectrais de um Latossolo Bruno apresentaram forma convexa-côncava-convexa na faixa entre 400 e 1200 nm, mostrando que, apesar dos altos teores de matéria orgânica, o efeito do ferro ainda aparece na curva espectral. Tais autores concluíram também que a reflectância da camada subsuperficial dos solos apresentaram maior intensidade em relação à camada superficial entre 500 e 1550 nm do espectro eletromagnético devido a influência da matéria orgânica.

Geralmente, tem-se observado que a remoção da matéria orgânica promove aumento de reflectância na faixa espectral de 400 a 2500 nm e a sua complexidade de constituição, torna difícil a compreensão de aspectos mais detalhados da sua influência sobre a reflectância dos solos (STONER e BAUMGARDNER, 1981). Courault e Girard (1988) também demonstraram que a remoção da matéria orgânica promoveu aumento de reflectância na faixa espectral de 400 nm a 2.500 nm.

Baumgardner et al. (1970) mostram que em quantidades superiores a 2%, a matéria orgânica pode provocar efeito de mascaramento na contribuição que os outros constituintes dão para a resposta espectral do solo, na região refletiva do espectro eletromagnético.

Coleman e Montgomery (1987) elegeram a região do infravermelho próximo entre 760 e 900 nm como a mais importante para predizer o conteúdo

de matéria orgânica do solo ao estudarem Alfisols e Vertisols do Alabama (EUA) e utilizando um espectrorradiômetro de campo. Posteriormente, Coleman et al. (1991) constataram que o conteúdo de matéria orgânica foi melhor estimado nas faixas espectrais de 520 a 600 nm (verde), 1550 a 1750 e 2030 a 2350 nm (infravermelho médio) e 10400 a 12500 nm (infravermelho termal), também com um radiômetro de campo.

2.2.3 Minerais de argila

O conhecimento da composição mineralógica é essencial para avaliar o comportamento espectral dos solos, devido às várias feições de absorção e a influência no albedo que os mesmos conferem as curvas espectrais (DALMOLIN et al., 2005).

De acordo com Madeira Netto (1996) os minerais de argila mais frequentemente encontrados nos solos são a caulinita e a montmorilonita. Suas reflectâncias espectrais apresentam características bem definidas na região no infravermelho (1400 e 2200 nm).

A caulinita, segundo Hunt e Salisbury (1970) é o argilo mineral que aparece com maior frequência nos solos tropicais. As montmorilonitas também apresentam ligação com água e apresentam fortes bandas de absorção na região de 1400 e 1900 nm, além das bandas fracas em 960 e 1160 nm.

2.2.4 Composição e distribuição granulométrica dos solos

A distribuição do tamanho de partícula no solo e a presença de diferentes argilominerais influem na resposta espectral dos solos. De uma maneira geral, solos de textura arenosa tendem a ter maior reflectância, devido à sua constituição mineralógica (rica em quartzo) e ao fato de geralmente apresentarem baixos teores de matéria orgânica, óxidos de ferro e menores teores de água (Dalmolin et al., 2005). Mesmo resultado foi encontrado por Galvão et al. (1997) onde solos com textura arenosa tendem a ter alta reflectância quando comparados com solos argilosos.

Coleman et al. (1991) obtiveram correlações significativas entre propriedades espectrais e teores de silte e argila do solo. Estes autores elegeram as regiões entre 450 e 520nm, 520 e 600nm, 630 e 690nm e 2030 a 2035nm para estimar os teores de silte e as regiões 520 e 600nm, 1150 e 1300nm e 2030 a 2035nm como as melhores para estimar os teores de argila.

Montgomery (1976) relata que o conteúdo de argila influenciou a reflectância na região de 500 a 700nm e ao redor das bandas de absorção de 1400, 1900 e 2200nm. Este autor relata ainda que o aumento do conteúdo de argila provoca forte atração do vapor de água na superfície do solo, resultando em forte absorção nos comprimentos de onda citados.

2.3 ESTIMATIVA DOS ATRIBUTOS DO SOLO POR MEIO DA RESPOSTA ESPECTRAL

A influência dos atributos do solo sobre a reflexão e a absorção de energia eletromagnética, permite associar as variações espectrais com as variações dos teores dos elementos do solo. Desta forma é possível realizar quantificações dos componentes do solo por meio dos dados espectrais do mesmo.

A faixa espectral do Visível até o infravermelho médio (VIS-NIR-MIR) tem sido muito utilizada para quantificar os atributos do solo. Segundo Stenberg et al., (2010) a faixa espectral MIR (2500-25000 nm) tem provado a dar melhores predições quando comparado com VIS-NIR (400-2500), mas é menos viável devido aos custos, portabilidade e preparação das amostras. Assim, a maioria das pesquisas de espectroscopia em solos se restringe a região VIS-NIR.

Nunes (2008) apresenta em seu trabalho, as vantagens e desvantagens da utilização da espectroscopia NIR (700-2500nm). O autor salienta que as principais vantagens da utilização da faixa espectral NIR como ferramenta de análise qualitativa e quantitativa são: 1° - a técnica é não destrutiva; 2° - a manipulação das amostras é mínima; 3° baixo custo de análise, dentre outros. Em relação às desvantagens, o autor salienta principalmente, a complexidade

do sinal NIR obrigando a aplicação de métodos quimiométricos para modelar os dados e permitir a quantificação dos atributos de interesse.

Na tentativa de correlacionar atributos do solo com sua resposta espectral, muitas técnicas multivariadas tem sido utilizadas. Segundo Stenberg et al., (2010), os métodos de calibração mais utilizados na estimativa de atributos é a Regressão Linear Múltipla com a seleção *Stepwise*, PCR e PLSR. A PCR e a PLSR são técnicas capazes de lidar com grande número de variáveis preditas altamente colineares. Todos esses métodos são lineares, porque os modelos resultantes descrevem uma relação linear entre as variáveis respostas e as concentrações dos componentes das amostras (dados espectrais) (MORGANO, 2005).

Outros métodos, tais como NN (Daniel et al., 2003 e Fidencio et al., 2002), MARS (Shepherd e Walsh 2002) também vem sendo utilizadas na predição dos atributos do solo. Viscarra Rossel (2007), com o intuito de melhorar a robustez dos modelos de predição por meio do PLSR, trabalhou com ensacamento PLSR.

Duas etapas são importantes na calibração multivariada: a obtenção do modelo (calibração) e verificação de sua validade, para analisar se o modelo é ou não realístico. A obtenção de um modelo de calibração significa desenvolver expressões matemáticas que possam descrever o comportamento da variável a ser estimada (y). Ao obter modelos de predição, segundo Stenberg et al. (2010) a seleção das amostras para obtenção dos modelos de predição, e amostras para a validação são de extrema importância.

O tamanho e a distribuição do conjunto de amostras devem ser representativas, não só da variação dos atributos do solo a serem estudados, mas também a variação nos espectros. Stenberg et al. (2010) também salientam a importância das amostras de validação serem independentes das amostras de calibração, ou seja, amostras de validação não devem ter influência sobre o processo de calibração, devido a uma possível superestimação do desempenho do modelo de predição.

Nanni e Demattê (2006) ao utilizarem a reflectância espectral para estimar atributos do solo no estado de São Paulo, obtiveram bons resultados para atributos como areia, argila, SB, SiO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 .

Chang et al. (2001), ao estudarem os teores de argila, areia e silte obtiveram correlações de 0,67, 0,82 e 0,84 respectivamente demonstrando, assim, potencial na técnica utilizada. Para os mesmos atributos, autores como Shepherd e Walsh (2002) obtiveram correlações de 0,78, 0,76 e 0,84. Islam et al. (2003) obtiveram correlação significativa para argila ($R^2 = 0,82$) e para areia ($R^2 = 0,72$) mas, ao contrário de outros autores, sua correlação para silte não ultrapassou $R^2 = 0,34$.

Muitos autores vem trabalhando com a quantificação dos atributos do solo por meio da resposta espectral. Viscarra Rossel et al. (2006) apresentaram uma revisão de literatura dos trabalhos realizados com vários atributos químicos e físicos, utilizando diversos métodos multivariados. Alguns desses trabalhos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Revisão da literatura sobre predições dos atributos do solo por meio dos dados espectrais utilizando técnicas de análises multivariadas

Atributos	Faixa espectral (nm)	Método ¹	R ²	Autores
C (inorg.) g/kg	1100–2498	PLSR	0,87	McCarty et al. (2002)
C (inorg.) g/kg	1100–2498	PLSR	0,98	McCarty et al. (2002)
C (inorg.) g/kg	400–2498	PLSR	0,96	Chang e Laid (2002)
C (total); g/kg	2500–25000	PLSR	0,95	McCarty et al. (2002)
C (total); g/kg	1100–2498	PLSR	0,86	McCarty et al. (2002)
C (total); g/kg	1100–2498	PLSR	0,96	Reeves et al. (1999)
C (total); g/kg	400–2498	PLSR	0,91	Chang and Laird (2002)
C (total); g/kg	400–2498	PCR	0,87	Chang et al. (2001)
C (total); g/kg	2500-25000	PLSR	0,94	McCarty et al. (2010)
C (total); g/kg	400-2500	PLSR	0,92	McCarty et al. (2010)
Ca; cmol/kg	350–2500	MARS	0,88	Shepherd e Walsh (2002)
Ca; cmol/kg	400–2498	PCR	0,75	Chang et al. (2001)
Ca; cmol/kg	2500–25000	PLSR	0,89	Janik et al. (1998)
Ca; g/kg	400–2500	PLSR	0,9	Cozzolino e Moron (2003)
Ca; mmol/kg	700–2500	PCR	0,72	Islam et al. (2003)
Ca; mmol/kg	250–2500	PCR	0,67	Islam et al. (2003)
CTC; cmol/kg	2500–25000	PLSR	0,88	Janik et al. (1998)
CTC; cmol/kg	1000–2500	RLM	0,64	Ben-Dor e Banin (1995)
CTC; cmol/kg	400–2498	PCR	0,81	Chang et al. (2001)
CTC; cmol/kg	350–2500	MARS	0,88	Shepherd and Walsh (2002)
CTC; cmol/kg	700–2500	PCR	0,67	Islam et al. (2003)
CTC; cmol/kg	250–2500	PCR	0,64	Islam et al. (2003)
Argila; %	2500–20000	PLSR	0,87	Janik and Skjemstad (1995)
Argila; %	2500–25000	PLSR	0,79	Janik et al. (1998)
Argila; %	1000–2500	RLM	0,56	Ben-Dor e Banin (1995)
Argila; %	700–2500	PCR	0,75	Islam et al. (2003)

Tabela1, Cont.

Argila; %	400–2498	PCR	0,67	Chang et al. (2001)
Argila; %	250–2450	PLSR	0,86	Cozzolino and Moron (2003)
Argila; %	350–2500	PCR	0,72	Islam et al. (2003)
Argila; g/kg	350–2500	MARS	0,78	Shepherd and Walsh (2002)
Argila; %	2500-25000	PLSR	0,97	McCarty et al. (2010)
Argila; %	700-2500	PLSR	0,95	McCarty et al. (2010)
Argila; g/kg	350-2500	RLM	0,83	Nanni e Demattê (2006)
Fe (DTPA); mg/kg	2500–25000	PLSR	0,55	Janik et al. (1998)
Fe (livre); %	700–2500	PCR	0,49	Islam et al. (2003)
Fe (livre); %	250–2500	PCR	0,52	Islam et al. (2003)
Fe (Mehlich III); mg/kg	400–2498	PCR	0,64	Chang et al. (2001)
Fe; mg/kg	400–2500	PLSR	0,9	Cozzolino and Moron (2003)
K; mg/kg	400–1100	NN	0,8	Daniel et al. (2003)
K; cmol/kg	400–2498	PCR	0,55	Chang et al. (2001)
K; mg/kg	2500–25000	PLSR	0,33	Janik et al. (1998)
K; g/kg	400–2500	PLSR	0,72	Cozzolino and Moron (2003)
K; mmol/kg	250–2500	PCR		Islam et al. (2003)
Mg; cmol/kg	350–2500	MARS	0,81	Shepherd and Walsh (2002)
Mg; cmol/kg	2500–25000	PLSR	0,76	Janik et al. (1998)
Mg; mg/kg	400–2498	PCR	0,68	Chang et al. (2001)
Mg; g/kg	400–2500	PLSR	0,9	Cozzolino and Moron (2003)
Mg; mmol/kg	700–2500	PCR	0,59	Islam et al. (2003)

Tabela1, Cont.

Mg; mmol/kg	250–2500	PCR	0,63	Islam et al. (2003)
Mn (DTPA); mg/kg	2500–25000	PLSR	0,57	Janik et al. (1998)
Mn; cmol/kg	2500–25000	PLSR	0,66	Janik et al. (1998)
Mn (Mehlich III); mg/kg	400–2498	PCR	0,7	Chang et al. (2001)
N; mg/kg	1100–2300	PLSR	0,84	Reeves e McCarty (2001)
N; mg/kg	1100–2498	PLSR	0,92	Reeves et al. (1999)
N; mg/kg	1100–2498	PLSR	0,95	Reeves et al. (1999)
N; mg/kg	400–2498	PCR	0,72	Chang et al. (2001)
N (total); g/kg	400–2498	PLSR	0,86	Chang e Laird (2002)
N (total); g/kg	400–2498	PCR	0,85	Chang et al. (2001)
N (total); g/kg	1100–2498	PLSR	0,94	Reeves e McCarty (2001)
N (total); g/kg	1100–2498	PLSR	0,95	Reeves et al. (1999)
Na; cmol/kg	2500–25000	PLSR	0,33	Janik et al. (1998)
Na; cmol/kg	400–2498	PCR	0,09	Chang et al. (2001)
Na; mmol/kg	250–2500	PCR	0,34	Islam et al. (2003)
CO; g/kg	1100–2498	PLSR	0,8	McCarty et al. (2002)
CO; %	1100–2498	PLSR	0,92	Janik and Skjemstad (1995)
CO; %	2500–25000	PLSR	0,93	Janik et al. (1998)
CO; %	1100–2500	NN	0,96	Fidêncio et al. (2002)
CO; %	700–2500	PCR	0,68	Islam et al. (2003)
CO; %	250–2500	PCR	0,76	Islam et al. (2003)
CO; g/kg	2500–25000	PLSR	0,97	McCarty et al. (2002)
CO; dag/kg	350–1050	PLSR	0,36	Viscarra Rossel et al. (2003)
CO; g/kg	2500–25000	PLSR	0,94	McCarty et al. (2002)
CO; g/kg	400–2498	PLSR	0,89	Chang and Laird (2002)

Tabela1, Cont.

CO; g/kg	350–2500	MARS	0,8	Shepherd and Walsh (2002)
CO; mg/kg	1100–2300	PLSR	0,94	Reeves e McCarty (2001)
MO; %	2500–25000	PLSR	0,98	Masserschmidt et al. (1999)
MO; %	1000–2500	RLM	0,55	Ben–Dor and Banin (1995)
MO; %	400–1100	NN	0,86	Daniel et al. (2003)
P; mg/kg	2500–25000	PLSR		Janik et al. (1998)
P; mg/kg	400–1100	NN		Daniel et al. (2003)
pH	2500–20000	PLSR		Janik e Skjemstad (1995)
pH	1100–2300	PLSR		Reeves McCarty (2001)
pH	1100–2498	PLSR		Reeves et al. (1999)
pH	350–2500	MARS		Shepherd e Walsh (2002)
Areia; %	2500–25000	PLSR	0,94	Janik et al. (1998)
Areia; %	400–2498	PCR	0,82	Chang et al. (2001)
Areia; %	400–2500	PLSR	0,7	Cozzolino e Moron (2003)
Areia; %	250–2500	PCR	0,53	Islam et al. (2003)
Areia; g/kg	350–2500	MARS	0,76	Shepherd and Walsh (2002)
Areia; %	2500-25000	PLSR	0,93	McCarty et al. (2010)
Areia; %	700-2500	PLSR	0,90	McCarty et al. (2010)
Areia; g/kg	350-2500	RLM	0,67	Nanni e Demattê (2006)
Silte; %	2500–25000	PLSR	0,84	Janik et al. (1998)
Silte; %	2500-25000	PLSR	0,81	McCarty et al. (2010)
Silte; %	700-2500	PLSR	0,80	McCarty et al. (2010)
Silte; %	400–2498	PCR	0,84	Chang et al. (2001)
Silte; %	400–2500	PLSR	0,8	Cozzolino e Moron (2003)
Silte; %	250–2500	PCR	0,05	Islam et al. (2003)

Tabela1, Cont.

Silte; g/kg	350–2500	MARS	0,67	Shepherd and Walsh (2002)
-------------	----------	------	------	------------------------------

¹ técnicas multivariadas: análise de regressão múltipla (RLM), redes neurais (NN), regressão multivariada adaptativa *splines* (MARS), regressão por componentes principais (PCR), regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR).

2.3.1 Análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR)

A quimiometria constitui uma importante fonte de metodologias para a quantificação de atributos do solo por meio da resposta espectral. Dentre as técnicas quimiométricas, a PLSR, que foi introduzida por Wold (1975) e é uma das mais utilizadas atualmente na quantificação de atributos químicos e físicos do solo.

A utilização da regressão dos mínimos quadrados parciais, para construção do modelo, retira informações do conjunto de dados da matriz espectral (matrix X) para correlacioná-las com as informações retiradas do conjunto de dados de referência (matrix y).

Segundo Morgano (2005) devido a combinações lineares dos dados espectrais com os dados de referência, se obtém o número de variáveis latentes necessárias para correlacionar os espectros e as concentrações. De acordo com Viscarra Rossel (2008) deve ser usado para obtenção dos modelos de predição, um número de variáveis latentes que proporcione o menor erro possível de previsão.

Um dos métodos mais utilizados para a escolha do número de variáveis latentes, segundo Martens e Naes (1996), é a validação cruzada (método utilizado pelo ParLes). Segundo o autor, neste procedimento, deixa-se uma amostra de fora, de uma série de n amostras, com isso, n-1 amostras são utilizadas na calibração (*leaving one out*) e é feita a estimativa do atributo que não foi utilizada na calibração. Este processo é realizado até que todas as

amostras tenham sido excluídas uma vez. Com isso, compara-se a predição da concentração que foi estimada para o atributo analisado com a concentração real do atributo (determinado em laboratório) para determinação do erro.

Os modelos PCR e PLS não permite interpretação físico-química direta dos resultados. A razão dessa dificuldade advém do fato dessas técnicas realizarem a regressão no domínio dos dados transformados (NUNES, 2008). Segundo o autor, este problema pode ser contornado mediante a aplicação da regressão linear múltipla, pois esta técnica realiza a regressão no domínio original.

2.3.2 Análise de regressão com a função *Stepwise*

A regressão linear múltipla (MLR) que foi introduzida por Stamberg et al. (1960), difere da regressão linear simples por utilizar múltiplas variáveis independentes (matriz X).

O método de regressão *Stepwise* é um procedimento muito utilizado na seleção de variáveis. Segundo Facchin (2005) o algoritmo adiciona novas variáveis ao modelo, começando com aquela que apresentar maior correlação com a resposta e também elimina as variáveis com o método de eliminação. A seleção vai adicionando variáveis ao modelo de regressão até que um critério de parada seja satisfeito.

A variável inicial deve apresentar máxima correlação com a variável resposta (y) e a cada iteração, é constituído um novo modelo e o efeito da variável incluída é avaliado por um teste F. Variáveis com valores superiores ao F crítico é incluída no modelo.

A eliminação começa com a construção de um modelo de regressão com todas as variáveis disponíveis, que vão sendo retiradas do modelo. O efeito dessa eliminação é avaliado também por um teste F, onde variáveis que apresentarem valores de F menores que o F crítico são eliminadas do modelo.

Um problema da MLR apontado por Nunes (2008), é que a calibração pode promover propagações de erros quando existir forte multicolinearidade entre as variáveis. A multicolinearidade ocorre quando qualquer variável independente é altamente correlacionada com um conjunto de outras variáveis independentes.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ÁREAS DE ESTUDO

As áreas de estudo localizam-se na região noroeste do Estado do Paraná, nos municípios de Iguaraçu, Lobato, Piquirivaí e Santa Mônica (Figura 1).

Essas áreas estão delimitadas pelas coordenadas UTM/SAD 69, com base no fuso 22 SW e meridiano 51° WG., para Iguaraçu: Longitude 420.774 – 421.633 m e Latitude 7.434.550 – 7.435.623 m do Equador, Lobato: 390.387 – 397.247 m e 7.462.305 – 7.466.949 m, Piquirivaí: 342.232 – 345.200 m e 7.321.100 – 7.322.890 m e Santa Mônica, delimitada pela coordenada 275.517 – 283.226 m e 7.438.341 – 7.442.637 m do Equador.

Esses locais foram escolhidos por estarem em uma faixa transicional entre o Basalto e o Arenito. São áreas que requerem atenção com o manejo do solo por apresentarem, na litossequência, diferentes classes de solos devido à variabilidade de seus atributos.

As vertentes para coleta dos solos foram escolhidas por meio de fotointerpretação, onde foi verificado seu comprimento de rampa e acesso.

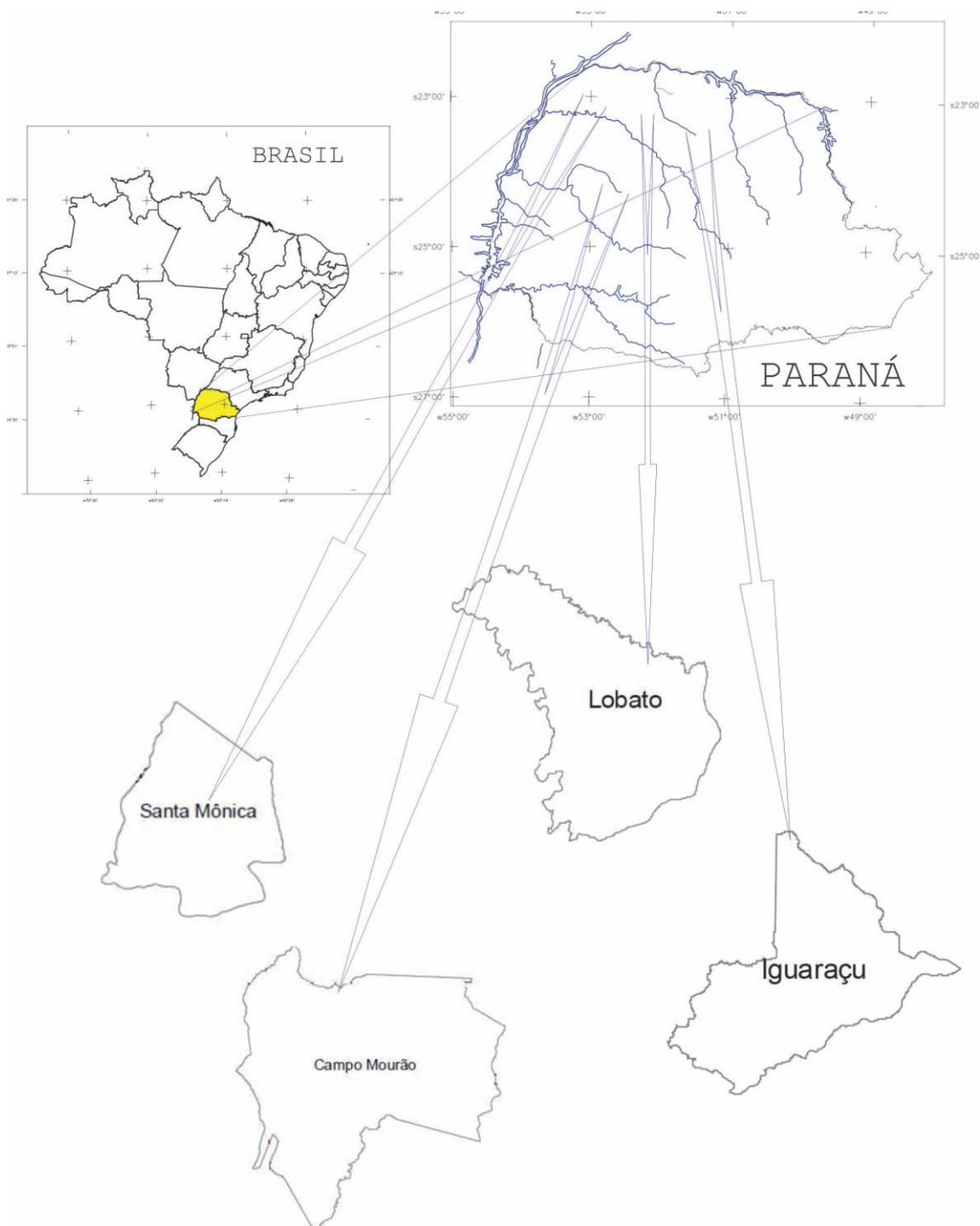


Figura 1 Localização das áreas de estudo no noroeste do estado do Paraná.

3.1.1 Características locais

3.1.1.1 Clima

O clima por toda região avaliada é classificado como Subtropical Úmido Mesotérmico. Os verões são quentes, apresentando temperaturas médias superiores à 22° C, e tendência à concentração de chuvas. Já os invernos não apresentam ocorrência de geadas frequentes nem uma estação seca definida, sendo as temperaturas médias inferiores a 18° C (Maack, 1981). Segundo a carta climática do Estado do Paraná (IAPAR, 1978), a classificação baseada em Köeppen, e que se enquadra nestas características é Cfa.

3.1.1.2 Geologia

O noroeste do Paraná situa-se no compartimento geomorfológico denominado Planalto de Apucarana. O reconhecimento geológico define claramente duas unidades dominantes; constituídas por rochas vulcânicas (JKsg) da Era Mesozóica. A terminologia JKsg corresponde a: "JK" designando período Jurássico-Cretáceo de ocorrência dos derrames e "sg". O nome da formação foi usado por White (1908), e denomina todos os derrames de rochas basálticas ocorridos na Bacia Sedimentar do Paraná a partir do Mesozóico Médio (período Jurássico) até o fim do Mesozóico Superior (período Cretáceo).

Nas áreas onde os basaltos afloram em maiores extensões, nota-se a sua influência na formação dos solos, que adquirem características mais argilosas, tornando-se difícil determinar os limites das litologias. A formação Serra Geral na área de estudos aflora principalmente nas topografias mais baixas da drenagem regional. Há também a presença de arenitos friáveis (Q) do Quaternário Superior (Pleistoceno / Holoceno). Esta seqüência colúvio-aluvionar recobre na área de estudo os basaltos da formação Serra Geral.

Trata-se de uma seqüência arenosa, friável e de baixa resistência. Com espessuras que dificilmente ultrapassam 10 metros, tornando-se menos

expressiva em vertente mais pronunciada e de curto comprimento e facilmente distinguível pela sua cor avermelhada, textura homogênea e estrutura maciça.

Quando o material é remobilizado prontamente ocorre descoloração, ficando esbranquiçado. A unidade é composta predominantemente por areias finas, com diâmetro médio de 2,5 mm, variando para areias muito finas. O seu contato com a rocha subjacente muitas vezes apresenta caráter erosivo. A presença de níveis ferralíticos é bem evidenciada, geralmente próximo à base da seqüência. Movimentos de massa desta cobertura são registrados na área de estudo, dando condições para que escorregamentos apareçam desconfigurando os canais de drenagem e contribuindo para o seu assoreamento.

3.1.1.3 Solos

A área de estudo encontra-se em uma zona transicional entre as formações basálticas e o arenito, apresentando certa porção de material arenítico inconsolidado, cobrindo o leito basáltico. Esta associação de materiais geológicos com variáveis características e diferentes produtos advindos do processo intempérico possibilitou a formação de diversas classes de solos, devido a variação de composição dos minerais presentes no solo. Segundo a carta de solos do Estado do Paraná IAPAR (2008), as classes de solos que ocorrem nessa região são: Argissolos, Latossolos e Neossolos.

3.2 AMOSTRAGEM DE SOLO

3.2.1 Material de coleta de dados em campo

Para coleta dos solos e georreferenciamento dos pontos amostrados nos quatro municípios, foram utilizados:

- Trado tipo holandês (caneca de 0,2 m), para coleta de solo nos horizontes superficial (0-0,2 m) e subsuperficial (0,80-1,0 m);
- Para acondicionamento, identificação das amostras do solo e anotações foram utilizados sacos plásticos, caneta e blocos de anotação;
- Para georreferenciamento dos pontos amostrados, foi utilizado um GPS Trimble GeoExplorer 3 (2008-series), com correção diferencial (DGPS) melhor que 5 m.
- Foi utilizada uma máquina fotográfica para registro visual de imagens da área de trabalho e das atividades realizadas.

3.2.2 Metodologia de coleta de solo

As coletas com trado foram realizadas nas profundidades de 0 – 0,2 m, para caracterização de horizontes superficiais, e de 0,8 – 1,0 m para horizontes subsuperficiais.

Em alguns casos onde não foi possível o alcance da profundidade de 1 m, devido a impedimentos específicos de cada solo, realizou-se a coleta na profundidade representativa do horizonte diagnóstico de subsuperfície, não sendo inferior a 0,6 m.

Foram coletadas um total de 156 amostras decorrentes dos 78 pontos de coleta. Em Iguaraçu, foram coletados 13 pontos, em Lobato 29, em Piquirivaí 14 e Santa Mônica 22 pontos.

3.3 ANÁLISE DOS SOLOS

As amostras coletadas em campo foram encaminhadas para o laboratório de análises de solos do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá onde foram secas em estufa a 45°C durante 24 horas seguidas de moagem e peneiramento em peneiras de 2 mm (TFSE).

3.3.1 Análise física dos solos

Para a determinação de areia, silte e argila, inicialmente, 50g de solo foi agitado mecanicamente por um período de oito horas na presença da substância dispersante NaOH 0,02 mol L⁻¹, para dispersão das partículas (EMBRAPA, 1997).

Para leitura dos percentuais de Areia, Silte e Argila, foi utilizado o método do densímetro, no qual a amostra dispersa foi colocada em suspensão na água em provetas graduadas. Em seguida foram realizadas leituras com densímetros em diferentes intervalos de tempo, conforme a lei de Stokes (EMBRAPA, 1997).

3.3.2 Análise química dos solos

Foram realizadas análises químicas de rotina, na determinação do pH, acidez ativa e de reserva, bases trocáveis (cálcio e magnésio e potássio), capacidade de troca catiônica (CTC), fósforo (P), carbono orgânico (C.O.), saturação por bases (V%) e saturação por alumínio (m%), conforme EMBRAPA (1997).

3.3.3 Análise mineralógica dos solos

Os elementos mineralógicos, Fe₂O₃, Al₂O₃ e TiO₂ foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica no extrato do ataque sulfúrico após filtragem lenta, como recomendado pela (EMBRAPA, 1997). O SiO₂ foi determinado gravimetricamente após calcinação a 550 °C do material residual retido no papel de filtro (Embrapa, 1997).

3.3.4 Análise espectral dos solos

Foram realizadas leituras dos dados espectrais das 156 amostras coletadas no campo. Para isto, parte das amostras foram secas em estufa à 45°C durante 24 horas, seguidas de moagem e peneiramento em peneira de malha de 2 mm e acondicionadas em placas de petri, com 9 cm de diâmetro.

As leituras espectrais foram realizadas no laboratório de Geoprocessamento e Sensoriamento Remoto Aplicado ao Meio Ambiente, do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá. O equipamento utilizado foi um espectrorradiômetro FieldSpec 3, com intervalo espectral de 350 – 2500 nm (Vis-NIR) e resolução espectral de 3nm até 700 e de 30 nm de 700 a 2500nm, presente em ambiente controlado de umidade, luminosidade e temperatura como mostra a Figura 2.

O sensor ótico presente na ponta da fibra foi colocado em posição vertical a 8 cm de distância da amostra, sendo medida a luz refletida numa área aproximada de 2 cm² no centro da amostra. A fonte de iluminação utilizada foi uma lâmpada halógena de 650 W, com feixe não colimado para o plano visado, sendo posicionada a 35 cm da amostra e com um ângulo zenital de 30°.

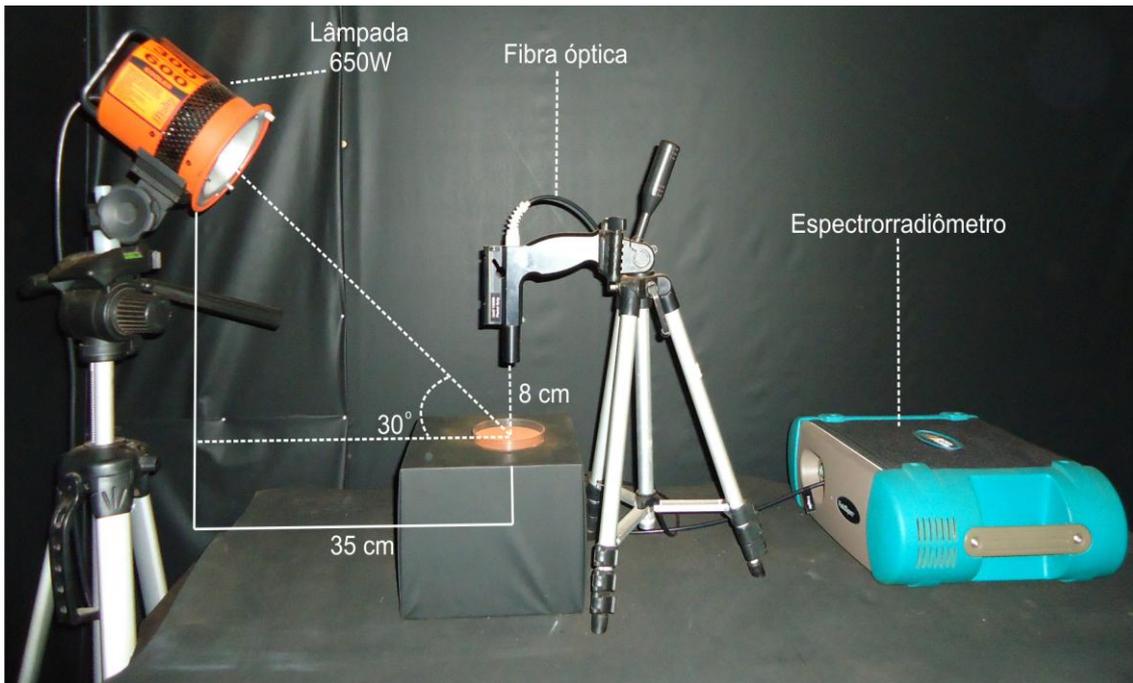


Figura 2. Disposição e geometria do equipamento FieldSpec para obtenção dos dados espectrais das amostras.

Foram realizadas, para cada amostra, três leituras com o sensor girando-se a placa de petri a 120° entre as leituras, obtendo melhor varredura da amostra, como realizado por (Nanni, 2000). Para cada uma das três leituras, o equipamento fez 50 leituras, gerando a curva espectral média de cada amostra.

Foi obtido o fator de reflectância, que expressa a razão entre o fluxo radiante da amostra de solo e o fluxo radiante refletido pelo padrão de referência, sob as mesmas condições de geometria e iluminação (NICODEMUS et al. 1977).

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

3.4.1 Quantificação dos atributos do solo

Para ajustar um modelo de calibração e posterior validação para predição dos atributos do solo, como, areia, silte, argila, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ,

TiO₂ e C.O., foram utilizados os Softwares, ParLes 3.1, proposto por Viscarra Rossel, (2008) e o Statistical Analysis System (SAS) (SAS, 2001).

3.4.1.1 Parles - Regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR)

A primeira técnica multivariada utilizada para construção dos modelos de predição foi o programa ParLeS versão 3.1 (VISCARRA ROSSEL, 2008). Para tanto, foi utilizada a técnica PLSR, introduzida por Word (1975), por meio da validação cruzada. A PLSR é uma técnica de análise multivariada, muito utilizada em análises de predição por meio dos dados espectrais, no qual as variáveis preditoras são altamente colineares (BELMONTE, 2006). Durante a etapa de calibração, a modelagem PLS utiliza as informações da matriz de dados X e matriz de concentração Y, obtendo-se novas variáveis denominadas, variáveis latentes (fatores PLS).

3.4.1.2 SAS – Regressão *Stepwise*

O segundo método utilizado para estimativa dos atributos do solo por meio dos dados espectrais, foi a regressão linear múltipla juntamente com o método de seleção de variáveis *Stepwise*, realizado pelo programa estatístico SAS. Todos os comprimentos de onda do espectro Vis-NIR (350-2500 nm) foram inseridos na rotina para uma possível seleção *Stepwise*.

A regressão múltipla envolve três ou mais variáveis (estimadores), ou seja, ainda uma única variável dependente, porém duas ou mais variáveis independentes. Matematicamente, segundo Kowaski e Geladi, (1986) essa relação pode ser expressão pela equação 1.

$$y = X \cdot b + e \dots\dots\dots(1)$$

No qual:

Y = é o vetor que contém os valores da variável resposta (composto por *n* linhas e 1 coluna);

X = é a matriz de variáveis explicativas (composta por *n* linhas e *m* colunas);

b = é o vetor dos parâmetros que permitem obter uma estimativa de *y* a partir dos dados contidos na matriz X, e

e = é o vetor de resíduos, considerando que os dados contidos na matriz X e no vetor *y* estão escalonados.

3.4.2 Fase de calibração

Para a fase de calibração dos modelos de predição por meio do PLSR e da regressão *Stepwise* foram selecionadas aleatoriamente 2/3 das curvas espectrais junto com seus respectivos valores de atributos determinados em laboratório para ajuste do modelo restando 1/3 das amostras para posterior validação. Proporções semelhantes de divisão entre amostras de calibração e validação foram utilizadas por Reeves et al. (1999), McCarty et al (2002), Shepherd e Walsh (2002) e Islam et al. (2003).

Durante a etapa de calibração, a modelagem PLSR utiliza tanto a informação da matriz de dados X (dados espectrais) como da matriz de concentração Y (dados analíticos), obtendo-se novas variáveis denominadas variáveis latentes ou fatores PLS.

Para aperfeiçoar os modelos de calibração, o número de fatores PLS devem ser aqueles que apresentem menores valores de raiz quadrado do erro médio (RMSE) descrito na equação 2, maiores valores de R² e RPD (descritos pelas equações 3 e 4, respectivamente).

De acordo com Viscarra Rossel et al., (2006), ao ajustar um modelo utilizando-se PLSR, pretende-se encontrar o menor número possível de fatores PLS necessários para explicar a maior parte da variação entre as variáveis.

Durante a validação cruzada (*cross validation*), $n-1$ amostras foram utilizadas para a calibração do modelo de predição.

Como descrito anteriormente, a validação cruzada foi realizada a fim de se obter menores números de fatores PLS que gerassem modelos com maiores R^2 e RPD e menores valores de RMSE, parâmetros estes que são indicadores da qualidade dos modelos. As equações 2, 3 e 4, estão descritas a seguir:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-m} (y_1 - y_i)^2}{n-m}} \dots\dots\dots (2)$$

No qual:

RMSE = Raiz quadrada do erro médio;

n = número de amostras;

m = número de amostras usado para predição;

$y_1 - y_i$ = valores das propriedades do solo preditos e medidos, respectivamente.

$$R^2 = \frac{S.Q.RL}{S.Q.Trat} \dots\dots\dots(3)$$

No qual:

R^2 = Coeficiente de determinação

S.Q. RL = Soma de quadrados da regressão linear

S.Q. Trat. = Soma de quadrados dos tratamentos

De acordo com Banzatto e Kronka (2008), quando se determina uma equação de regressão, é conveniente apresentar o correspondente coeficiente de determinação que representa, em proporção, quanto da variação da variável resposta é explicada pela regressão em questão. De acordo com os autores, para se obter o R^2 , deve-se somar todas as somas de quadrados das regressões de grau mais baixo até aquela que determinou o grau da equação e

o resultado deve ser dividido pela soma de quadrados do fator desdobrado para estudar a regressão ou, no caso, a soma de quadrado dos tratamentos.

$$RPD = \frac{sd}{SEP} \dots\dots\dots(4)$$

No qual:

RPD = desvio padrão do erro

sd = desvio padrão dos dados analisados

SEP = erro padrão da predição

Estes parâmetros estatísticos são comumente utilizadas para avaliar técnicas de espectroscopia, portanto, serão utilizados na avaliação da qualidade dos modelos para predição dos atributos físicos (areia, silte e argila) e químicos (C.O., SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e TiO₂).

A calibração obtida por meio da regressão *Stepwise* realizada pelo SAS (SAS, 2001), estabelece, passo a passo, o modelo cujas variáveis dependentes tenham maior coeficiente de determinação com as variáveis independentes. O sistema apresenta equações para cada atributo do solo selecionado na análise, determinando a correlação deste em cada comprimento de onda.

Assim, cada comprimento terá um fator na equação, de acordo com a contribuição do elemento nessa faixa. As faixas onde o elemento não obtiver correlação, não aparecerão na equação. A avaliação qualitativa dos modelos de predição obtidos pela regressão *Stepwise* serão realizados por meio do R² e RMSE dos modelos.

De acordo com Sayes et al. (2005), valores de R² entre 0,50 e 0,65 indicam a possibilidade de discriminação de altas e baixas concentrações no modelo, enquanto que valores de R² de 0,66 a 0,80 indicam modelos aceitáveis, de 0,81 a 0,90 indicam modelos bons, e por fim, valores maiores que 0,9 indicam excelentes modelos de predição.

De acordo com Dunn et al. (2002) e Chang et al. (2001), valores de RPD acima de 2,0 já pode ser considerado como modelos excelentes, de 1,4 à 2,0 modelos aceitáveis e menor que 1,4 modelos não confiáveis.

De acordo com Chang et al. (2001), calibrações para modelos de predição, quando consideradas aceitáveis, podem ser melhoradas com a utilização de diferentes estratégias de calibração, mas os modelos que apresentaram a possibilidade de discriminação apenas baixas e altas concentrações, não são confiáveis.

O uso do R^2 juntamente com o RPD, como relatado por Williams (2001), são os indicadores mais importantes para avaliação da qualidade das análises por meio da Vis-NIR.

Para a calibração no Parles, foi realizado o pré-processamento dos espectros. Esses métodos de pré-processamento foram utilizados de forma a obter melhores correlações entre os atributos observados e medidos, minimizando as possíveis contribuições não desejadas dos sinais, que diminuem a capacidade de previsão dos modelos.

De acordo com Morgano (2005) o tratamento dos dados é aplicado antes da fase de calibração para melhorar a eficiência do método, produzindo modelos de regressão com melhor capacidade de predição.

Foram realizados diferentes pré-processamentos, que resultasse no menor RMSE, apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Transformações, pré processamentos e pré tratamento dos dados modelados pelo Parles

Atributo	Transformação	Pré- processamento	Pré-tratamento
Areia (%)	R em log (1/R) ¹	MSC ²	Mean centre ³
Silte (%)	..	MSC	Mean centre
Argila (%)	..	MSC	Mean centre
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	..	MSC	Mean centre
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	..	MSC	Mean centre
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	..	MSC	Mean centre
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	R em log (1/R)
C.O. (g.dm ⁻³)	R em log (1/R)

⁽¹⁾ transformar a reflectância em absorbância. ⁽²⁾ Correção Multiplicativa de Sinal, ⁽³⁾ dados centrados na média.

As descrições dos procedimentos utilizados na transformação, pré processamento e pré tratamento dos espectros são descritos a seguir:

- MSC (*Multiplicative scatter correction*): Importante para corrigir variações atípicas de espalhamento de luz. De acordo com Zeni (2005), o MSC é um processo matemático que visa reduzir o efeito de espalhamento de luz presente nos espectros obtidos por técnicas de reflexão. Nesta técnica, a interferência relativa ao espalhamento de luz é minimizado com base no espalhamento médio de todos os espectros formadores da matriz X.

- Absorbância: Os espectros de Reflectância foram transformados em Absorbância, utilizando-se a equação 5, para reduzir a não linearidade que possa existir no espectro.

$$A = \text{Log} \frac{1}{R} \dots\dots\dots(5)$$

- Dados centrados na média (Mean centre): De acordo com Ferreira et al. (1999), os métodos de pré-processamentos mais utilizados consistem basicamente em centrar na média ou autoescalar os dados. No primeiro caso, calcula-se a média das intensidades para cada comprimento de onda e subtrai-se cada intensidade do respectivo valor médio. Autoescalar significa centrar os dados na média e dividí-los pelo respectivo desvio padrão, sendo um para cada comprimento de onda.

Estes procedimentos foram realizados antes da obtenção dos modelos no Parles conforme recomendações de Morgano (2005) e Ferreira et al. (1999). Os trabalhos utilizam de transformações e/ou pré-processamentos e/ou pré-tratamentos dos dados, o que não ocorre para a obtenção dos modelos de predição por meio da regressão *Stepwise* no SAS.

As predições dos atributos do solo foram realizadas de duas maneiras. A primeira, 104 amostras (horizontes A e B misturados) foram utilizadas na calibração dos modelos e 52 amostras utilizadas na validação. A segunda metodologia utilizada para predição, foi a separação das amostras do horizonte A e do horizonte B, de forma a predizer os atributos em suas respectivas camadas, utilizando-se 52 amostras para a calibração dos atributos para o horizonte A e B e 26 amostras para validação dos modelos.

A segunda opção é importante para fins de classificação do solo, devido à necessidade de obter os teores dos atributos em seus horizontes diagnósticos. Uma vez que a resposta espectral dos solos é resultante da interação entre a energia radiante e as propriedades que este solo possui, se torna importante estabelecer equações múltiplas para amostras advindas de camadas semelhantes àquelas utilizadas para o estabelecimento das equações uma vez que as proporções entre os atributos dos solos são diferentes para as camadas que compõem o solo (Nanni, 2000).

3.4.3 Fase de validação

Para assegurar a capacidade preditiva de um modelo é necessário realizar um processo de validação do mesmo, aplicando ao modelo, novas amostras (que não fizeram parte da etapa de calibração).

Para isto, os modelos ajustados por PLSR obtidos pelo Parles (Viscarra Rossel, 2008) e pela regressão *Stepwise* realizada pelo SAS (SAS, 2001), para estimativa dos atributos do solo, areia, silte, argila, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e C.O., foram validados aplicando as amostras que não entraram para ajuste do modelo na fase de calibração.

Para a primeira metodologia, no qual as amostras dos horizontes A e B não foram separadas, 52 amostras foram utilizadas para validação, correspondendo a 1/3 das amostras totais. A segunda metodologia para estimativa dos atributos, onde as amostras dos horizontes A e B foram separadas, 26 amostras foram utilizadas na validação dos modelos de calibração.

A seleção das amostras para calibração e validação dos modelos de predição é de fundamental importância. De acordo com Stenberg et al., (2010), a quantidade e a variabilidade das amostras selecionadas para a calibração, deve ser aquela que represente bem a área de estudo, e as amostras utilizadas na fase de validação dos modelos, não podem ser aquelas utilizadas nas calibrações do mesmo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OBTENÇÃO DOS MODELOS COM AMOSTRAS GLOBAIS

Nesta fase utilizou-se o conjunto de amostras coletadas dos horizontes A e B (amostras globais) para construção dos modelos de predição dos atributos do solo.

4.1.1 Parles – Regressão por mínimos quadrados parciais

Melhores modelos foram obtidos para os atributos areia ($R^2 = 0,88$ e $RPD = 2,86$) e argila ($R^2 = 0,87$ e $RPD = 2,75$) como mostrado na Tabela 3. De acordo com Dunn et al. (2002); Chang et al. (2001) e Saeys et al. (2005) os modelos podem ser classificados como bons e excelentes. Estes resultados foram superiores aos encontrados por Islam et. al. (2003), que utilizaram, como análise multivariada, a PCR para horizontes superficiais e subsuperficiais na Austrália obtendo, para o modelo de calibração, R^2 de 0,72 e 0,82 para areia e argila respectivamente.

Os atributos SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e o silte apresentaram, para o modelo de predição, R^2 e RPD de 0,73 e 1,92; 0,74 e 1,96; 0,73 e 1,93 e 0,68 e 1,77 respectivamente (Tabela 3), sendo os modelos considerados como aceitáveis (DUNN et al., 2002; CHANG et al., 2001 e SAYES et al., 2005).

Os modelos do TiO_2 ($R^2 = 0,59$ e $RPD = 1,51$) e o C.O. ($R^2 = 0,44$ e $RPD = 1,34$), indicaram a possibilidade de discriminação de altas e baixas concentrações e modelagem não confiável para predição, respectivamente (SAYES et al., 2005).

Tabela 3. Fatores PLS, R², RMSE e RPD dos modelos para os atributos avaliados

Atributos	Fatores PLS	R²	RMSE	RPD
Areia (%)	10	0,88	5,64	2,86
Silte (%)	8	0,68	1,05	1,77
Argila (%)	6	0,87	5,39	2,75
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	6	0,73	71,17	1,92
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	5	0,74	22,77	1,96
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	6	0,73	29,69	1,93
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	8	0,59	10,02	1,51
C.O. (g dm ⁻³)	8	0,44	2,59	1,34

4.1.2 SAS – Regressão *Stepwise*

Os modelos de predição dos atributos do solo, também foram ajustados utilizando o SAS (SAS, 2001), por meio do procedimento REG com a opção *Stepwise* (Tabela 4). Os modelos apresentam quais variáveis independentes (comprimentos de onda) foram selecionadas pelo método *Stepwise* para ajuste dos modelos de predição.

Tabela 4. Equação de regressão múltipla obtida pelo método *Stepwise* para predição dos atributos do solo

Atributo	Equação de calibração ¹	R ²	RMSE
Areia (%)	$\begin{aligned} \text{Areia} = & 58,528 - 775,008*c354 + \\ & 1560,825*c375 + 1457,955*c376 - \\ & 27160*c533 + 25965*c534 + 17980*c615 - \\ & 25096*c622 + 41712*c658 - 33247*c662 + \\ & 32737*c672 + 35410*c673 - 57830*c674 - \\ & 35036*c686 + 62265*c691 - 45547*c697 - \\ & 46793*c707 + 53502*c712 - \\ & 1592,202*c1831 + 1228,908*c1877 + \\ & 455,159*c2052 \end{aligned}$	0,96	3,58
Silte (%)	$\begin{aligned} \text{Silte} = & 5,381 + 27,216*c643 - \\ & 2055,663*c1835 + 14613*c1850 - \\ & 12515*c1852 + 92,796*c2195 + \\ & 4321,030*c2288 - 8578,348*c2294 + \\ & 4105,609*c2301 \end{aligned}$	0,76	0,94
Argila (%)	$\begin{aligned} \text{Argila} = & 44,839 + 892,220*c355 - \\ & 3188,607*c375 + 1995,471*c544 - \\ & 2120,157*c584 - 5877,764*c709 + \\ & 33109*c723 - 26046*c730 + 642,550*c1831 \\ & - 727,912*c2052 \end{aligned}$	0,91	4,50
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	$\begin{aligned} \text{SiO}_2 = & 634,891 + 19729 * c362 + 30993 * \\ & c367 - 18131 * c370 - 23044 * c379 - \\ & 313917 * c730 + 310127 * c732 - 823177 * \\ & c2043 + 825260 * c2044 - 1521,247 * \\ & c2183 \end{aligned}$	0,78	66,68
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 = & 108,595 - 4356,369*c354 - \\ & 3368,354*c362 + 5241,392*c370 + \\ & 1198,447*c995 + 2002,832*c1373 - \\ & 2547,379*c1830 - 1675,453*c1916 + \\ & 1378,562*c2082 \end{aligned}$	0,79	21,84
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 = & 108,573 - 10431*c361 - \\ & 7499,259*c366 + 15509*c370 + \\ & 779,633*c710 + 896,508*c1005 - \\ & 3473,5310*c2104 + 2509,322*c2289 \end{aligned}$	0,75	29,57
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	$\begin{aligned} \text{TiO}_2 = & 27,267 - 51862 * c637 + 133288 * \\ & c639 - 99603 * c641 + 18417 * c646 - \\ & 6722,630 * c2464 + 6576,775 * c2477 \end{aligned}$	0,62	9,62
C.O. (g dm ⁻³)	$\begin{aligned} \text{C.O} = & 15,345 + 153,935*c578 - \\ & 166,400*c648 \end{aligned}$	0,28	2,99

¹ significativo à 5%, c = comprimento de onda.

Os modelos para a predição da areia e argila obtiveram R² maiores que 0,90, indicando serem excelentes modelos de predição (SAYES et al, 2005).

Foram ajustados modelos aceitáveis para os atributos silte, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Para o atributo TiO₂, a avaliação do coeficiente de determinação indicou, apenas, a possibilidade de discriminação de altas e baixas concentrações no modelo. Para a predição do C.O., não foi possível ajustar um modelo satisfatório (R² = 0,28) (SAYES et al, 2005).

Para comparar a habilidade dos dois métodos utilizados na construção dos modelos de predição, foi realizada a análise do R² e RMSE dos mesmos.

Os modelos de predição, ajustados por meio da regressão *Stepwise*, apresentaram maiores R² e menores RMSE que o método PLSR para os atributos areia, silte, argila, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e TiO₂. Para o C.O., o Parles ajustou um modelo, cujo R² e RMSE foi maior e menor respectivamente comparados com o SAS.

Mas, conforme a Tabela 5, o teste t possibilitou a análise entre as médias das variâncias dos valores estimados pelos dois métodos.

Tabela 5. Teste t¹ aplicado aos valores estimados pelos dois métodos estatísticos

	Areia	Silte	Argila	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	C.O
SAS	68,49 a	2,59 a	28,41 a	766,00a	73,34 a	57,50 a	14,38 a	6,04 a
Parles	69,23 a	2,84 a	27,97 a	776,05a	73,30 a	57,47 a	14,46 a	6,03 a

¹ Letras iguais significa que os dados não diferem entre si e letras diferentes significa a diferença entre as médias de variâncias (p<0,05).

Verifica-se, portanto, que mesmo que a regressão *Stepwise* tenha apresentado coeficientes de determinação superiores aos obtidos pelo PLSR, estes não foram suficientemente maiores para diferirem sobre as médias de variância dos valores estimados pelos dois métodos estatísticos, no processo de construção dos modelos de predição.

A faixa espectral do visível (400-700 nm) foi muito importante para a obtenção dos modelos de predição para todos os atributos estudados, sendo esta responsável pela leitura de cor do solo. A cor do solo é um atributo facilmente determinado, e sua importância se dá pelo fato de que a matéria orgânica e os óxidos de ferro estão associados a ela (POST et al., 1993).

Segundo Sherman e Wait (1985) bandas próximas a 530 e 480 podem ser relacionadas com a Hematita e a Goetita, como é o caso da areia (c533 e c534) e da argila (c544 e c584).

Os óxidos de ferro também apresentaram feições típicas, principalmente na região de 900nm (que pode ser relacionado com a c995, para a predição Al_2O_3) que são mais intensas quanto maiores forem os teores de ferro (MATHEWS et al., 1973 e STONER et al., 1980).

Stoner et al. (1991), ao estudarem duas classes de Latossolos brasileiros, observaram bandas de absorção atribuídas aos óxidos de ferro em diferentes comprimentos de onda do espectro óptico, principalmente nas regiões de 400 a 550nm e em 650nm e 850nm (faixas estas, significativas para a modelagem de todos os atributos).

Krishman et al. (1980), ao estudarem a reflectância espectral de solos para identificar comprimentos de onda mais adequados para predizer o conteúdo de matéria orgânica do solo, concluíram que a região do visível proporcionou as melhores informações. Isso também ocorreu neste trabalho, no qual as bandas c578 e c648 foram as mais importantes para predição do C.O..

As bandas de absorção de 1400 e 1900, ocorrem devido as vibrações moleculares dos grupos OH da água adsorvida nos argilominerais, segundo Lindberg e Snyder, (1972) e Hunt, (1980), podem ser relacionadas com as bandas significativas para ajuste do modelo de predição da areia (c1831 e c1877), do silte (c1835, c1850 e c1852), da argila (c1831) e Al_2O_3 (c1830 e c1916).

De acordo com Hunt e Salisbury, (1970) as bandas de absorção na região espectral de 1400 e 2200 nm, ocorrem devido as vibrações moleculares dos grupos OH e Al-OH presente nos minerais, sendo estas, típicas da presença de Caulinita e ou Montmorilonita. Essas faixas podem estar relacionadas com as bandas significativas para os modelos de predição do silte (c2195, c2288 e c2294), do SiO_2 (c2183) e Fe_2O_3 (c2289).

4.2 OBTENÇÃO DOS MODELOS PARA PREDIÇÃO DOS ATRIBUTOS DOS HORIZONTES A E B SEPARADAMENTE

Nesta fase utilizou-se o conjunto de amostras coletadas dos horizontes A e B (amostras globais) para construção dos modelos de predição dos atributos do solo.

4.2.1 Parles – Regressão por mínimos quadrados parciais

A capacidade da espectrorradiometria predizer as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos solos avaliados está resumida na Tabela 6.

Os modelos de predição para os atributos do solo, que foram ajustadas utilizando o conjunto de amostras referente aos horizontes A e B, seguiram os mesmos procedimentos quando obtidos para as amostras globais, incluindo as mesmas transformações, pré-tratamento e pré-processamento. A separação das amostras dos horizontes A e B foram realizadas de forma a predizer os atributos dos solos em seus respectivos horizontes e, também, para testar se a separação entre eles poderia ou não fornecer melhor modelo de predição para os atributos do solo.

Tabela 6. Fatores PLS, R^2 , RMSE e RPD dos modelos para os atributos avaliados dos horizontes A e B

Atributos	Fatores PLS	R^2	RMSE	RPD
HA				
Areia (%)	6	0,81	5,50	2,27
Silte (%)	9	0,51	1,36	1,40
Argila (%)	5	0,80	4,93	2,22
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	5	0,67	60,9	1,75
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	6	0,73	16,69	1,92
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	5	0,71	26,16	1,85
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	13	0,58	8,88	1,48
C.O. (g dm ⁻³)	8	0,47	2,78	1,35
HB				
Areia (%)	6	0,84	6,53	2,54
Silte (%)	2	0,54	1,07	1,49
Argila (%)	5	0,86	5,77	2,66
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	3	0,64	87,23	1,68
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	6	0,65	27,42	1,73
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	5	0,63	37,88	1,66
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	13	0,36	11,22	1,22
C.O. (g dm ⁻³)	6	0,32	0,9	1,19

Os atributos areia e argila apresentaram os melhores modelos de predição para os dois horizontes analisados, sendo considerados como bons ($0,80 < R^2 < 0,86$) e excelentes ($2,22 < RPD < 2,66$) (DUNN et al. 2002, CHANG et al. 2001 e SAYES et al. 2005).

Bilgili et al. (2010) trabalhando com amostras de 0 – 0,30 m em uma fazenda experimental na província de Torak, no norte da Turquia obtiveram, para os modelos de predição da areia e argila, R^2 de 0,81 e 0,82

respectivamente, quando utilizado o método PLSR e 0,84 e 0,89 utilizando a técnica de levantamento para o refinamento de malha adaptativa (MARS) como técnica multivariada. Melhores modelos de predição, utilizando a técnica multivariada MARS foram obtidos por Shepherd e Walsh (2002), que obtiveram R^2 de 0,91 e 0,88 para areia e argila. Os autores trabalharam com amostras de solos com profundidade máxima de 0,20 m de diversos locais da África Oriental.

Para as propriedades físicas avaliadas, os melhores desempenhos foram encontrados para os modelos do HB, que obtiveram maiores R^2 e RPD (Tabela 6). Já para as propriedades mineralógicas, as amostras pertencentes ao HA possibilitaram melhores desempenhos nos modelos de predição, quando comparado com o HB. Os modelos para SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 podem ser considerados modelos aceitáveis ($0,67 < R^2 < 0,73$) e úteis ($1,75 < RPD < 1,92$) para o HA.

Os modelos obtidos para a predição do SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e silte para o HB, indicam apenas a possibilidade de discriminação de altas e baixas concentrações, apresentando R^2 de 0,64; 0,65; 0,63 e 0,54 respectivamente, e modelos úteis para SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ($1,66 < RPD < 1,73$) (DUNN et al. 2002, CHANG et al. 2001 e SAYES et al. 2005).

Os modelos obtidos para predição do TiO_2 e do C.O., tanto para o HA quanto para o HB, foram ruins, sendo considerados pelos autores Dunn et al, (2002), Chang et al, (2001) e Sayes et al, (2005) modelos não confiáveis para a predição.

Aichi et al. (2009), trabalhando em solos de Brittany, na França, ajustaram ótimo modelo para predição do C.O. ($R^2 = 0,91$) no HA (0 - 0,20 m), superior ao obtido neste trabalho ($R^2 = 0,47$ (HA) e 0,32 (HB)).

Os modelos de predição obtidos pelas amostras globais foram superiores para quase todos os atributos do solo quando comparado com os modelos ajustado para os horizontes A e B, pois obtiveram maiores valores de R^2 (variando de 0,59 a 0,88) e RPD (variando de 1,51 a 2,86), com exceção apenas do modelo do C.O., que obteve melhor desempenho quando ajustado para o HA ($R^2 = 0,47$ e $RPD = 1,35$). Tal fato se deve, possivelmente, a maior concentração de C.O. na superfície do solo (média de

8,45 g.dm⁻³) quando comparado com o HB (média de 4,04 g.dm⁻³) ou com as amostras globais (média de 6,24 g.dm⁻³) como apresenta a Tabela 7.

As fontes de variação que possivelmente explicariam as diferenças entre os desempenhos dos modelos de predição ajustados pelas amostras globais e amostras dos horizontes A e B são a diferença entre as variâncias dos conjuntos de amostras, ou seja, a diferença entre a variação das amostras globais quando comparadas com as amostras pertencentes aos horizontes A e B e o número de amostras utilizadas na fase de construção do modelo que, quando ajustados pelas amostras globais, utilizam o dobro de amostras que os modelos ajustados para os atributos dos horizontes A e B.

As Tabela 8 e 9 apresentam o teste F e o teste t para análise das variâncias dos conjuntos de amostras dos horizontes A, B e AB (amostras globais). O teste t foi realizado a um nível de 5% de significância.

Tabela 7. Análise descritiva das amostras globais, HA e HB

Atributos	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão	CV (%)
<i>HA+HB</i>					
Areia (%)	68,71	20	92	15,45	22,49
Silte (%)	2,88	1	8	1,82	63,24
Argila (%)	28,40	7	73	14,28	50,27
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	779,43	366,05	951,76	127,03	16,29
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	72,96	0	209,14	42,61	58,41
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	57,17	4,37	257,84	53,27	93,18
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	14,44	0	86,26	14,50	99,71
C.O. (g dm ⁻³)	6,24	1,98	19,76	3,66	58,63
<i>HA</i>					
Areia (%)	73,34	40	91	13	17,73

Silte (%)	3,11	1	8	1,95	62,71
Argila (%)	23,53	8	52	11,46	48,71

Tabela 7, Cont.

SiO ₂ (g kg ⁻¹)	808,49	452,71	941,18	109,35	13,52
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	58,58	5,42	142,49	33,60	57,36
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	50,24	4,37	257,84	48,28	96,10
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	13,23	0	60,76	15,00	113,27
C.O. (g dm ⁻³)	8,45	3,45	18,07	3,97	47,01

HB

Areia (%)	64,07	20	84	16,38	25,56
Silte (%)	2,65	1	7	1,66	62,76
Argila (%)	33,26	15	73	15,20	45,69
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	750,75	366,05	923,59	137,28	18,28
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	86,63	16,59	209,14	46,75	53,96
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	64,01	5,22	257,26	57,33	89,55
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	15,84	0	72,88	13,96	88,14
C.O. (g dm ⁻³)	4,04	1,98	7,51	1,15	28,65

Pode-se observar, pela Tabela 7, que todas as variáveis apresentaram altos coeficientes de variação. Nas pesquisas relacionadas aos atributos de solos utiliza-se, com frequência, a proposta de Pimentel Gomes (1990). Esse autor classifica a variabilidade como sendo baixa se o CV for inferior a 10%, média se estiver entre 10 e 20%, alta entre 20 e 30% e muito alta para CV acima de 30%.

Para o HA, os atributos areia e SiO₂ apresentaram CVs médios e para o restante dos atributos, CVs muito alto. Para o HB, somente o SiO₂ apresentou CV médio, a areia e o C.O. apresentaram CVs altos e o restante dos atributos apresentaram CVs muito altos (PIMENTEL GOMEZ, 1990).

Tabela 8. Análise de variância dos atributos do solo para amostras do horizonte A, B e AB

	<i>FV</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>Fcalculado</i>	<i>Pr>Fc</i>
<i>Areia</i>	<i>Tratamentos</i>	2	3350,82	1675,41	7,31	0,0008
	<i>erro</i>	309	70733,21	228,91		
	<i>Total</i>	311	74084,03			
<i>Silte</i>	<i>FV</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>Fcalculado</i>	<i>Pr>Fc</i>
	<i>Tratamentos</i>	2	8,30	4,15	1,25	0,28
	<i>erro</i>	309	1023,53	3,31		
<i>Total</i>	311	1031,84				
<i>Argila</i>	<i>FV</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>Fcalculado</i>	<i>Pr>Fc</i>
	<i>Tratamentos</i>	2	3692,82	1846,41	9,58	0,0001
	<i>erro</i>	309	56530,28	192,65		
<i>Total</i>	311	63223,11				
<i>SiO₂</i>	<i>FV</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>Fcalculado</i>	<i>Pr>Fc</i>
	<i>Tratamentos</i>	2	135381,07	67690,53	4,27	0,0148
	<i>erro</i>	309	4896187,78	15845,26		
<i>Total</i>	311	5031568,86				
<i>Al₂O₃</i>	<i>FV</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>Fcalculado</i>	<i>Pr>Fc</i>
	<i>Tratamentos</i>	2	31788,25	15894,12	9,07	0,0001
	<i>erro</i>	309	541091,05	1751,10		
<i>Total</i>	311	572879,30				
<i>Fe₂O₃</i>	<i>FV</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>Fcalculado</i>	<i>Pr>Fc</i>
	<i>Tratamentos</i>	2	8007,89	4003,94	1,41	0,2455
	<i>erro</i>	309	876952,93	2838,03		
<i>Total</i>	311	884960,82				
<i>TiO₂</i>	<i>FV</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>Fcalculado</i>	<i>Pr>Fc</i>
	<i>Tratamentos</i>	2	301,88	150,94	0,714	0,490
	<i>erro</i>	309	65355,66	211,50		
<i>Total</i>	311	65657,54				
<i>C.O.</i>	<i>FV</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>Fcalculado</i>	<i>Pr>Fc</i>
	<i>Tratamentos</i>	2	760,85	380,42	34,54	0,0000
	<i>erro</i>	309	3402,95	11,01		
<i>Total</i>	311	4163,81				

Analisando a Tabela 8, verificou-se que os únicos atributos do solo que não apresentaram diferença significativa em suas variâncias (à um nível de 5% de probabilidade) entre as amostras dos horizontes A, B e AB foram silte, Fe₂O₃ e TiO₂. O restante dos atributos mostrou-se estatisticamente diferentes em pelo menos um arranjo de amostras (A≠B, A≠AB ou B≠AB). Por meio da Tabela 9, é possível saber quais arranjos de amostras diferiram entre si.

Tabela 9. Test t dos atributos do solo para comparar médias dos horizontes A, B e AB

<i>Areia</i>	Tratamentos	Médias	Resultados do teste t ¹
	B	64,07	a
	AB	68,71	b
	A	73,34	c
<i>Silte</i>	Tratamentos	Médias	Resultados do teste t
	B	2,65	a
	AB	2,88	a
	A	3,11	a
<i>Argila</i>	Tratamentos	Médias	Resultados do teste t
	A	23,53	a
	AB	28,40	b
	B	33,26	c
<i>SiO₂</i>	Tratamentos	Médias	Resultados do teste t
	B	750,75	a
	AB	780,21	a b
	A	809,66	b
<i>Al₂O₃</i>	Tratamentos	Médias	Resultados do teste t
	A	58,08	a
	AB	72,62	b
	B	86,63	c
<i>Fe₂O₃</i>	Tratamentos	Médias	Resultados do teste t
	A	49,68	a
	AB	56,85	a
	B	64,01	a
<i>TiO₂</i>	Tratamentos	Médias	Resultados do teste t
	A	13,06	a
	AB	14,45	a
	B	15,84	a
<i>C.O.</i>	Tratamentos	Médias	Resultados do teste t
	B	4,04	a
	AB	6,24	b
	A	8,45	c

¹ Letras iguais significa que os dados não diferem entre si e letras diferentes significa a diferença entre as médias de variâncias.

Para os atributos areia, argila, Al_2O_3 e C.O. houve diferença estatística (a um nível de 5% de significância) para todos os arranjos de amostras, ou seja ($A \neq B$, $A \neq AB$ e $B \neq AB$).

O melhor desempenho dos modelos de predição ajustados por meio das amostras globais para os atributos areia, argila e Al_2O_3 , possivelmente ocorreu devido à diferença entre a variância e a quantidade de dados utilizados para obtenção dos modelos, já que os arranjos de amostras utilizadas para analisar os dados (amostras HA, HB e HA+HB) diferiram entre si, e o número de amostras utilizadas para ajustar os modelos foram o dobro quando comparada com os modelos obtidos para os horizontes A e B.

Para o silte, Fe_2O_3 e TiO_2 não houve diferença estatística entre a variância dos arranjos de amostras (HA, HB e HA+HB). O desempenho dos modelos de predição para estes atributos ajustados pelas amostras globais pode estar relacionado com a quantidade de amostra utilizada para a construção dos modelos, uma vez que, para estes, foram utilizados o dobro de amostra que os modelos de predição para os horizontes A e B.

4.2.2 SAS – Regressão *Stepwise*

Os modelos para predição dos atributos do solo para os horizontes A e B ajustados pela regressão *Stepwise*, estão apresentados nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10. Resultado da calibração dos modelos de predição dos atributos presentes na camada superficial

Atributo	Equação de calibração - HA ¹	R ²	RMSE
Areia (%)	Areia = 55,479 + 1411,116*c353 - 21617*c750 + 22481*c759 + 23658*c884 - 25273*c885 + 432,193*c1830 - 466,649*c1898 - 10394*c2407 + 10756*c2414	0,91	4,15
Silte (%)	Silte = 9,491 - 1160,387*c2473 + 1879,612*c2478 - 755,635*c2494	0,68	1,13
Argila (%)	Argila = 34,469 - 755,045*c353 + 23580*c731 - 23225*c733 + 3417,994*c2392 - 3532,781*c2416	0,84	4,63
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	SiO ₂ = 531,858 + 1146,369*c2266	0,61	67,44
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	Al ₂ O ₃ = 86,625 - 2013,635*c354 + 846,2612*c647 + 1718,669*c2172 - 1932,588*c2267	0,78	15,06
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ = 129,562 + 475,577*c1002 + 206748*c2320 - 193815*c2324 - 79578*c2332 + 66094*c2342	0,78	24,05
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	TiO ₂ = 37,546 + 309,636*c1090 - 422,824*c2498	0,35	10,81
C.O. (g dm ⁻³)	C.O. = 18,216 - 645,787*c362 - 1404,885*c394 + 1580,618*c419	0,53	2,67

¹ significativo à 5%, c = comprimento de onda.

De acordo com as recomendações de Sayes et al., (2005), foram avaliados os modelos de predição em relação aos seus R², para os atributos do HA e HB. Os modelos de predição para a areia indicaram ser excelentes modelos de calibração (HA - R² = 0,91 e HB - R² = 0,89). Para o HA, o silte, Al₂O₃ e Fe₂O₃, apresentaram R² de 0,68; 0,78 e 0,78 respectivamente, ajustando aceitáveis modelos de predição.

Segundo Sayes et al., (2005) o modelo de predição para a argila pode ser considerado bom (R² = 0,84). Para a SiO₂ e o C.O., os modelos indicaram apenas a possibilidade de discriminação de altas e baixas concentrações e o modelo de predição do TiO₂ (R² = 0,35), foi insatisfatório.

Tabela 11. Resultado da calibração dos modelos de predição dos atributos presentes na camada subsuperficial

Atributo	Equação de calibração - HB ¹	R ²	RMSE
Areia (%)	Areia = 57,324 + 1489,827*c350 - 43066*c748 + 43063*c751 + 22226*c915 - 22961*c916 + 320,437*c2032	0,89	5,71
Silte (%)	Silte = 5,947 + 23,503*c903 - 31,656*c2270	0,58	1,05
Argila (%)	Argila = 40,308 - 1043,423*c350 - 556,320*c626 + 84679*c744 - 83776*c745 - 191,609*c2032	0,88	5,65
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	SiO ₂ = 665,929 - 3979,060*c999 + 7999,489*c2036 - 4967,055*c2372	0,60	94,99
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	Al ₂ O ₃ = 140,620 + 5147,419*c2196 - 4987,493*c2223	0,61	30,17
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ = 134,359 - 12138*c361 - 10049*c362 + 18175*c370 + 1219,803*c739 - 4024,344*c2049 + 3485,782*c2264	0,72	34,94
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	TiO ₂ = 22,751 + 254,149*c680 - 189,817*c2232	0,33	11,35
C.O. (g.dm ⁻³)	C.O = 3,229 + 360,373*c2209 - 2001,60*c2269 + 3074,971*c2279 - 1408,001*c2305	0,50	0,79

Analisando a Tabela 11, observa-se que a obtenção dos modelos para predição dos atributos do solo referente ao HB, para o silte, SiO₂, Al₂O₃ e C.O. indicaram a possibilidade de discriminação de altas e baixas concentrações enquanto que, para o TiO₂, o desempenho do modelo foi insatisfatório

De acordo Sayes et al., (2005) o modelo de predição do Fe₂O₃ indicou ser um modelo aceitável (R² = 0,72). Para os atributos areia (R² = 0,89) e argila (R² = 0,88), os modelos ajustados podem ser considerados como bons (SAYES et al., 2005)

O desempenho dos modelos de predição para o HA, foram superiores aos modelos do HB para os atributos, areia, silte, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e C.O. e inferior para a argila (Tabelas 10 e 11).

Com exceção do C.O., todos os modelos de predição obtidos pelas amostras globais (HA+HB) mostraram melhor desempenho (maiores R^2) que os modelos ajustados pelas amostras dos horizontes A e B. Destes, as melhores performances da areia, argila e Al_2O_3 pode ter ocorrido devido a variância do conjunto de amostras (como ocorreu para a modelagem no ParLes – Tabela 9) e a quantidade de amostras utilizadas na construção do modelo.

O modelo de predição para o C.O. teve melhor desempenho quando ajustado pelas amostras do HA, devido sua maior concentração na superfície do solo. Já para os atributos silte e TiO_2 , o melhor desempenho do conjunto de amostras globais pode ter ocorrido devido a utilização do dobro de amostras que os modelos obtidos para os horizontes A e B.

A análise da média dos valores estimados pelo SAS e Parles está apresentada na Tabela 12 por meio do teste t.

Tabela 12. Teste t^1 aplicado às médias dos dados estimados pelos dois métodos estatísticos utilizados na predição dos atributos

	Areia	Silte	Argila	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	C.O.
HA								
SAS	73,29 a	3,05 a	23,57a	811,69a	57,23 a	49,30 a	12,67 a	8,06 a
Parles	73,38 a	3,03 a	23,58 a	811,34a	57,41 a	49,21 a	12,49 a	8,08 a
HB								
SAS	63,78 a	2,55 a	33,70 a	746,41a	86,42 a	67,25 a	16,39 a	3,97 a
Parles	63,72 a	2,55 a	33,62 a	744,03a	85,73 a	66,89 a	16,26 a	3,98 a

¹ Colunas com letras iguais representam médias estatisticamente semelhantes a um nível de 5% de significância.

Quando comparado com os modelos de predição obtidos pelo Parles para o HA, a regressão *Stepwise* apresentou maiores coeficientes de determinação para a areia, silte, argila, Al_2O_3 , Fe_2O_3 e C.O. e menores valores de RMSE. Para a SiO_2 e o TiO_2 , a técnica PLSR apresentou melhores ajustes (maiores valores de coeficientes de determinação e menores RMSE).

No caso dos modelos de predição, obtidos para os atributos presentes no HB, a regressão *Stepwise* apresentou maiores R^2 e menores RMSE no ajuste para a areia, silte, argila, Fe_2O_3 e C.O. e menores R^2 e maiores RMSE para a SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 .

A diferença entre o desempenho dos dois métodos estatísticos para os modelos de predição dos horizontes A e B não foram significativamente diferentes ao ponto de diferirem em suas médias. Tanto para o HA quanto para o HB, todas as médias de variâncias dos dados foram estatisticamente semelhantes à um nível de 5% de significância (Tabela 12).

Bandas espectrais do visível (400-700 nm) apareceram em quase todos os modelos de predição. Segundo Stoner et al., (1991), as bandas da areia (HA: c353, c750 e c759 e HB: c350, c748 e c751), argila (HA: c353, c731 e c733 e HB: c350, c626, c744 e c745), Al_2O_3 (HA: c354 e c647), C.O. (HA: c362, c394 e c419), Fe_2O_3 (HB: c361, c362, c370 e c739) e TiO_2 (c680) podem estar relacionadas com a presença de óxidos de ferro.

Bandas relacionadas aos óxidos de ferro, também foram descritas por Hunt et al., (1971) que atribuíram a região de 900 nm com esses minerais. Como observado, essa banda podem ser comparada com as bandas significativas presentes nos modelos da areia (HA: c884 e c885 e HB: c915 e c916) e silte (c903).

De acordo com Lindberg e Snyder (1972) e Hunt (1980), as bandas do modelo de predição da areia (HA: c1830 e c1898), ocorrem devido as vibrações moleculares dos grupos OH da água adsorvida aos argilominerais.

As bandas significativas que compuseram os modelos de predição da argila (HA: c2392), Fe_2O_3 (HA: c2320, c2324, c2332 e c2342), SiO_2 (HB: c2372) e C.O. (HB: c2305) são referentes as vibrações dos grupos OH presentes na Gibbsita (HUNT et al., 1971).

Segundo Hunt e Salisbury (1970) as bandas de absorção na região espectral de 1400 e 2200 nm, ocorrem devido as vibrações moleculares dos grupos OH e Al-OH presente nos minerais, sendo estas, típicas da presença de Caulinita e ou Montmorilonita. Essas faixas podem estar relacionadas com as bandas significativas para os modelos do SiO_2 (HA: c2266) e Al_2O_3 (HA: c2172 e c2267 e HB: c2196 e c2223), silte (HB: c2270), Fe_2O_3 (HB: c2264), TiO_2 (HB: c2232) e C.O. (c2209, c2269 e c2279).

4.3 VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE PREDIÇÃO COM AS AMOSTRAS GLOBAIS.

Depois de obtido os modelos para predições dos atributos do solo, foram realizadas suas validações, a fim de testar a sua capacidade de previsão. Essa validação foi realizada utilizando as amostras que não entraram na fase de construção do modelo. Para isto, foram utilizadas 52 amostras correspondendo, portanto, a um terço das amostras totais.

4.3.1 ParLes – Regressão por mínimos quadrados parciais

A validação dos modelos para predição dos atributos realizados pelo método PLSR, estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. R^2 , RMSE e RPD resultantes da validação dos modelos de predição

Atributos	R^2	RMSE	RPD
Areia (%)	0,80	5,56	2,13
Silte (%)	0,26	1,55	1,11
Argila (%)	0,79	6,01	2,18
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	0,74	55	1,9
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	0,74	22,77	1,96
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	0,79	21,17	2,10
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	0,54	9,15	1,45
C.O. (g dm ⁻³)	0,64	2,41	1,67

O modelo validado para a estimativa do silte não apresentou bom desempenho na fase de validação ($R^2 = 0,26$ e RPD de 1,11) (Tabela 13), valores estes, discrepantes dos obtidos na fase de calibração ($R^2 = 0,68$ e RPD = 1,77 – Tabela 3). Ainda assim, se mostrou superior ao encontrado por

Islam et. al. (2003) que, utilizando a técnica multivariada PCR, obtiveram R^2 de 0,05 e RPD de 0,9.

Melhores desempenhos na fase de validação foram obtidos para os atributos areia ($R^2 = 0,80$ e RPD = 2,13), argila ($R^2 = 0,79$ e RPD = 2,18) e Fe_2O_3 ($R^2 = 0,79$ e RPD = 2,10). Na fase de obtenção dos modelos (calibração), esses atributos também tiveram melhores desempenhos (Tabela 3).

Waiser et al. (2007), trabalhando com solos do Texas obtiveram, para a argila, R^2 superior ao encontrado neste trabalho (0,84). Ao contrário, Islam et al. (2003) obtiveram para a areia, R^2 de 0,53 e RPD de 1,5 e para a argila, R^2 de 0,72 e RPD de 1,9. Valores semelhantes foram obtidos por Brown et al. (2006) que encontraram, para a argila, R^2 de 0,73. Summers et al. (2006) trabalhando na Austrália obtiveram, para os modelos da argila e Fe_2O_3 , R^2 de 0,66 e 0,61 e RPD de 2,0 e 1,7 respectivamente.

Os modelos para o SiO_2 e o Al_2O_3 apresentaram, para fase de validação, R^2 0,74 e RPD 1,9 e 1,96 e a validação do TiO_2 , R^2 de 0,54 e RPD de 1,45.

Para a validação do modelo de predição do C.O., o R^2 e RPD obtidos (0,64 e 1,67), foram superiores aos encontrados por Summers et al. (2011), que obtiveram, para o modelo, R^2 de 0,57 e RPD de 1,8. No entanto, eles foram inferiores, aos obtidos por Islam et al. (2003) que encontraram R^2 e RPD de 0,76 e 1,7 respectivamente.

Foi realizado o test t, entre os dados observados e determinados em laboratório para avaliar se existe ou não diferença entre as médias de variâncias dos dados, conforme apresenta a Tabela 14. O test t foi realizado no SAS (SAS, 2001) utilizando o procedimento t test.

Tabela 14. Teste t¹ aplicado às médias dos atributos estimados e observados

	Areia	Silte	Argila	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	C.O
Observado	68,20 a	3,14 a	28,85 a	786,97a	72,20 a	56,50 a	14,79 a	6,67 a
Estimado	68,30 a	2,78 b	28,38 a	774,71b	72,26 a	58,67 a	14,52 a	6,47 a

¹ Letras iguais significa que os dados não diferem entre si e letras diferentes significa a diferença entre as médias de variâncias (p<0,05).

Analisando a Tabela 14, podemos concluir que a utilização das equações para predição dos atributos do solo, possibilitou a estimativa de valores estatisticamente semelhantes aos determinados em laboratório para a areia, argila, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e C.O.. O silte a o SiO₂ apresentaram médias de variâncias estatisticamente diferentes (a um nível de 5% de significância).

4.3.2 SAS – Regressão *Stepwise*

Os atributos para os quais foram validadas as equações de regressão múltipla estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15. R² referente a validação dos modelos de calibração realizada pelo procedimento proc reg – stepwise do Sas

Atributos	R ² da validação
Areia (%)	0,80
Silte (%)	0,31
Argila (%)	0,77
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	0,61
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	0,54
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	0,64
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	0,51
C.O. (g dm ⁻³)	0,43

A areia foi o atributo que obteve melhor desempenho na fase de validação do modelo de predição (R² = 0,80), seguido da argila (R² = 0,77).

Os piores modelos validados foram para o Silte ($R^2 = 0,31$) e para o C.O. ($R^2 = 0,43$), o que já era esperado, pois o C.O. não possibilitou o ajuste de um modelo de calibração confiável ($R^2 = 0,28$). A SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 obtiveram R^2 de 0,61; 0,54; 0,64 e 0,51 respectivamente.

Souza Junior et al. (2011), trabalhando com solos do horizonte superficial e subsuperficial, em Ibaté e São Carlos obtiveram, para areia, argila e silte R^2 de 0,53, 0,69 e 0,57 respectivamente, valores inferiores aos obtidos neste trabalho para areia e argila e superior para o silte.

Melhores desempenhos na validação foram obtidos por Fiorio e Demattê (2009) que encontraram para os atributos areia e argila, R^2 de 0,84 e 0,83. Os autores separaram o espectro (350-2500 nm) em 22 bandas e 13 alturas, sendo essas as variáveis independentes que foram adicionadas à rotina de regressão múltipla no SAS.

Fiorio et al. (2003) trabalhando com solos da região de Barra Bonita, no sudoeste do Estado de São Paulo, utilizando a regressão multivariada adjunta com a seleção de variáveis *Stepwise*, obtiveram, para a validação dos modelos de predição para a SiO_2 e Fe_2O_3 , R^2 de 0,72 e 0,82 respectivamente e 0,87 para Al_2O_3 e TiO_2 .

A validação dos modelos apresentou discrepância quando comparado com a fase de calibração (que obteve maiores R^2), principalmente para o modelo do silte (calibração: $R^2 = 0,76$ e validação: $R^2 = 0,31$). De acordo com Morgano (2005), discrepâncias entre as correlações obtidas para a calibração e validação sugerem que a calibração pode ter sido ajustada com ruídos nos dados espectrais. Como não foi realizado nenhum tipo de tratamento nos espectros antes da construção dos modelos de predição, como no Parles, isso pode ter ocorrido com a modelagem obtida pelo SAS.

As validações dos modelos de predição dos atributos do solo realizadas pelo SAS, em comparação com as validações realizadas pelo Parles, apresentaram-se semelhantes para o atributo areia, silte, argila, SiO_2 , e Fe_2O_3 . Para o restante dos atributos (Al_2O_3 , TiO_2 e C.O.), melhores validações foram obtidas quando utilizado o programa ParLes (Tabelas 14 e 16). A técnica PLSR se mostrou melhor preditora na fase de validação dos modelos de predição para os atributos do solo, quando comparada com o procedimento *proc reg* e função *stepwise* realizada pelo SAS. De acordo com

Bilgili et al. (2010), a técnica multivariada PLSR, é o método mais utilizado na calibração e validação da predição de atributos do solo, utilizando sua reflectância, devido sua superioridade sobre os métodos convencionais em lidar com a multicolinearidade dos dados.

Para verificar se as médias das variáveis respostas estimadas diferem das médias determinadas em laboratório, foi realizado o teste t. A Tabela 16 apresenta o teste t da média dos dados à um nível de 5% de significância.

Tabela 16. Teste t¹ aplicado às médias dos atributos estimados e observados realizado pelo SAS no conjunto de amostras globais

	Areia	Silte	Argila	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	C.O.
Observado	68,02 a	3,14 a	28,84 a	790,28a	71,08 a	55,21 a	14,22 a	6,89 a
Estimado	68,01 a	2,46 b	29,50 a	760,90b	72,55 b	59,68 a	14,50 b	6,20 b

¹ Letras iguais significa que os dados não diferem entre si e letras diferentes significa a diferença entre as médias de variâncias (p<0,05).

Analisando a Tabela 16, podemos verificar que a utilização das equações para predição dos atributos do solo, possibilitou a estimativa de valores estatisticamente semelhantes aos determinados em laboratório para a areia, argila e Fe₂O₃. Para o restante dos atributos, as médias das variâncias entre os dados estimados pelos modelos e os determinados em laboratório, foram estatisticamente diferentes (a um nível de 5% de significância).

4.4 VALIDAÇÃO DOS MODELOS DE PREDIÇÃO SEPARANDO OS HORIZONTES A E B.

4.4.1 ParLes – Regressão por mínimos quadrados parciais

A estimativa dos atributos do solo por meio da sua resposta espectral, também foi realizada para os horizontes A e B utilizando, para validação, 26

amostras de solo. Os R^2 , RMSE e RPD, que são utilizados para avaliar a performance dos modelos de predição, estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. R^2 , RMSE RPD, resultante da validação dos modelos de predição realizado pelo ParLes quando as amostras dos horizontes A e B foram analisadas separadamente

Atributos	R^2	RMSE	RPD
<i>Horizonte A</i>			
Areia (%)	0,77	6,78	2,10
Silte (%)	0,58	1,30	1,47
Argila (%)	0,82	5,30	2,38
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	0,83	53,37	2,32
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	0,85	14,86	2,55
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	0,83	23,77	2,10
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	0,58	12,49	1,49
C.O. (g dm ⁻³)	0,24	4,08	1,07
<i>Horizonte B</i>			
Areia (%)	0,75	8,12	2,0
Silte (%)	0,27	1,64	1,10
Argila (%)	0,63	9,0	1,68
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	0,52	83,96	1,42
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	0,53	29,63	1,48
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	0,74	23,28	1,93
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	0,51	10,21	1,44
C.O. (g dm ⁻³)	0,05	1,35	0,96

Analisando a Tabela 17, pôde-se observar que a validações dos modelos de predição do horizonte A foram superiores às validações

realizadas para os atributos do horizonte B. Para o horizonte A, a areia, argila, SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 obtiveram RPD acima de dois e R^2 variando de 0,77 a 0,85, contra o horizonte B, que obteve RPD = 2,0 e R^2 0,75, somente para a validação da areia, sendo esses índices, os maiores obtidos dentre as validações realizadas para o horizonte.

Os desempenhos da validação dos modelos do SiO_2 e C.O. para o HA mostrou-se discrepante com relação à calibração (calibração SiO_2 : $R^2 = 0,67$ e RPD = 1,75 ; C.O.: $R^2 = 0,47$ e RPD = 1,35) e silte, argila, TiO_2 e C.O. para o HB (calibração silte: ($R^2 = 0,54$ e RPD = 1,49 ; argila: $R^2 = 0,86$ e RPD = 2,66 ; TiO_2 : $R^2 = 0,36$ e RPD = 1,22 e C.O.: $R^2 = 0,32$ e RPD = 1,19).

De acordo com Morgano (2005) discrepâncias entre as correlações obtidas para a calibração e validação sugerem que a calibração pode ter sido ajustada com ruídos nos dados espectrais. Mesmo testando todas as opções de pré-processamentos antes da modelagem no Parles, até encontrar aquela que ajustasse o melhor modelo de predição, provavelmente, esses modelos que apresentaram discrepâncias, podem ter sido calibrados com algum ruído que não foi eliminado.

Menores R^2 , foram obtidos por Viscarra Rossel et al. (2006) que, trabalhando com solos do HA na Austrália e utilizando a faixa espectral NIR (700 -2500 nm), encontraram para areia, silte e argila R^2 de 0,59, 0,41 e 0,60 respectivamente. Quando utilizaram somente a faixa VIS (400-700 nm), esses valores reduziram substancialmente.

Já, Chang et al. (2001), usando PCR, encontraram maiores R^2 e RPD para a areia ($R^2 = 0,82$ e RPD = 2,32) e silte ($R^2 = 0,84$ e RPD = 2,52), mas não para a argila (R^2 0,67 e RPD = 1,71).

O mesmo ocorreu com um trabalho realizado por Wetterlind et al. (2010), no qual obtiveram, para a areia e o silte, maiores R^2 (0,93 e 0,73) e RPD (3,4 e 1,8), mas não para a argila, encontrando R^2 de 0,75 e RPD de 2,3, contra 0,82 e 2,38 respectivamente, encontrados neste trabalho.

Bilgili et al. (2010), analisaram vários atributos do solo com duas técnicas de análise multivariada: MARS e PLSR onde obtiveram, para areia, silte e argila, primeiro utilizando PLSR, R^2 de 0,84, 0,40, e 0,87 e RPD de 2,49, 1,36 e 2,58 e pela técnica MARS, R^2 de 0,82, 0,35 e 0,90 e RPD de 2,33, 1,28 e 3,08 respectivamente. A técnica MARS também foi utilizada por

Shepherd e Walsh (2002) obtendo, para areia, silte e argila, R^2 de 0,76, 0,67 e 0,78 respectivamente.

Tanto no HA como no HB, os modelos calibrados para a estimativa do C.O. não apresentaram bom desempenho na fase de validação, com coeficientes de determinação variando de 0,05 e 0,24 e RPD de 0,96 a 1,07.

Autores como Aichi et al. (2009), Gomez et al. (2008), Vicarra Rossel e Walter (2008), Viscarra Rossel et al. (2006) e Viscarra Rossel (2007), trabalhando com PLSR para predição do C.O. no HA, encontraram R^2 de 0,83, 0,71, 0,91, 0,60 e 0,93, respectivamente, apresentando melhores modelos que os encontrados neste trabalho.

Melhores modelos também foram obtidos por Chang et al. (2001) que, usando PCR, obtiveram para o C.O. R^2 de 0,87 e RPD de 2,79. Shepherd e Walsh (2002), usando MARS, encontrou um R^2 de 0,80.

Para os atributos químicos SiO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 , , melhores modelos de predição, foram encontrados por Nanni e Demattê (2006) que, também estimando as propriedades em seus respectivos horizontes, encontraram R^2 de 0,92, 0,95 e 0,95 respectivamente.

Genú e Demattê (2010), utilizando dados espectrais e orbitais e dados topográficos - MDT (modelo digital do terreno), no município de Rafard – SP, obtiveram para SiO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 , R^2 de 0,12, 0,55 e 0,41 respectivamente.

Depois de realizada a validação dos modelos de predição, foi aplicado o teste t, para analisar a igualdade entre as médias dos dados estimados pelo método PLSR e determinado em laboratório, como apresenta a Tabela 18.

Tabela 18. Teste t^1 aplicado às médias dos atributos observados (método convencional) e estimados pelo Parles, quando as amostras dos horizontes são analisadas separadamente.

	Areia	Silte	Argila	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	C.O.
HA								
Observado	72,96 a	3,19 a	23,84 a	802,22a	61,21 a	51,92 a	14,31 a	9,24 a
Estimado	73,69 a	3,14 a	24,38 a	788,81b	63,03 a	56,16 a	12,45 b	8,30 b
HB								
Observado	64,76 a	2,84 a	32,38 a	759,42a	88,62 a	57,54 a	14,75 a	4,16 a
Estimado	65,49 a	2,21 b	31,16 b	766,35a	86,35 a	59,74 a	13,42 b	3,95 b

¹ Colunas com letras iguais representam médias estatisticamente semelhantes a um nível de 5% de significância.

Analisando a Tabela 18, para o HA, verifica-se que a utilização das equações de predição pelo método PLSR possibilitou a estimativa de valores estatisticamente semelhantes aos determinados em laboratório para a areia, silte, argila, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Para os atributos SiO₂, TiO₂ e o C.O., as médias dos dados estimados diferem das médias dos dados determinados em laboratório.

Em relação a camada subsuperficial (HB), os atributos a areia, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ apresentaram médias semelhantes entre os dados determinados em laboratório com os estimados pelas equações de predição.

4.4.2 SAS – Regressão *Stepwise*

O desempenho da validação dos modelos de predição, está apresentados na Tabela 19.

Melhores performances de validações para os modelos de predição, foram obtidas pelo Al₂O₃ ($R^2 = 0,83$) e argila ($R^2 = 0,82$), seguido da areia ($R^2 = 0,69$) para o HA e pela areia ($R^2 = 0,77$), argila ($R^2 = 0,75$) e Fe₂O₃ ($R^2 = 0,73$) para o HB.

As validações que não apresentaram bom desempenho foram para os atributos C.O. ($R^2 = 0,19$ - HA e $0,18$ - HB), silte ($R^2 = 0,18$ - HA e $0,33$ - HB) e TiO₂ ($R^2 = 0,33$ - HA e $0,39$ - HB).

Genú e Demattê (2010), também trabalhando com o procedimento *proc reg* e a função *Stepwise* do SAS e dados topográficos obtiveram, para os modelos da argila, Fe₂O₃, TiO₂ e SiO₂, R² de 0,59; 0,55; 0,41 e 0,12, sendo estes, inferiores aos obtidos neste trabalho. Ben-Dor e Banin (1995), obtiveram para a argila, R² de 0,56. Coleman et al. (1991), obtiveram R² semelhante ao deste trabalho (R² = 0,60). Nanni e Demattê (2006), trabalhando com 22 bandas e 8 alturas obtiveram, para o horizonte superficial, para areia, silte e argila, R² de 0,63, 0,37 e 0,81 e para o horizonte subsuperficial, R² de 0,68 e 0,46 para areia e argila respectivamente.

Tabela 19. R² resultados da validação dos modelos utilizando o SAS quando as amostras dos horizontes A e B são analisadas separadamente

Atributo	R² – Validação (HA)	R² – Validação (HB)
Areia (%)	0,69	0,77
Silte (%)	0,18	0,33
Argila (%)	0,82	0,75
SiO ₂ (g kg ⁻¹)	0,77	0,64
Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	0,83	0,50
Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	0,66	0,73
TiO ₂ (g kg ⁻¹)	0,33	0,39
C.O. (g dm ⁻³)	0,19	0,18

Discrepâncias entre os R² da calibração e validação também ocorreu nesta etapa. Para o HA os modelos da areia (calibração: R² = 0,91), silte (calibração: R² = 0,68) e C.O. (calibração: R² = 0,53) e para HB os modelos do silte (calibração: R² = 0,58) e C.O. (calibração: R² = 0,50) mostraram-se muito diferentes.

O tratamento dos espectros antes da fase de calibração pode reduzir os possíveis ruídos neles presentes, como relatado por Morgano (2005).

A Tabela 16 apresenta o test t entre as médias dos dados estimados por meio das equações de regressão múltipla e determinados em laboratório para os atributos do solo, tanto para o HA quanto para o B.

Tabela 20. Teste t¹ aplicado às médias dos atributos estimados e observados

	Areia	Silte	Argila	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	C.O.
HA								
Observado	72,96 a	3,19 a	23,84 a	802,22a	61,21 a	51,92 a	14,31 a	9,24 a
Estimado	74,23 a	2,90 b	24,76 a	803,40a	61,66 a	45,15 b	13,33 a	8,57 b
HB								
Observado	64,76 a	2,84 a	32,38 a	759,42a	88,62 a	57,54 a	14,75 a	4,16 a
Estimado	67,54 a	2,32 b	30,87 b	759,17a	90,66 a	66,47 a	14,26 a	4,15 a

¹ Colunas com letras iguais representam médias estatisticamente semelhantes a um nível de 5% de significância.

A análise da Tabela 20 demonstrou que a utilização das equações para predição dos atributos do solo, possibilitou a estimativa de valores estatisticamente semelhantes aos determinados em laboratório para quase todos os atributos, tanto da camada superficial, quanto da camada subsuperficial.

Para o HA, os atributos areia, argila, SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂ apresentaram igualdade entre suas médias (observado e estimado). Já os atributos silte, Fe₂O₃ e C.O. mostraram-se diferentes. Para o HB, a areia, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e C.O. apresentaram igualdade entre suas médias. Já para o silte e a argila, mostraram-se diferentes.

As validações realizadas pelo SAS, em comparação com o ParLes, resultaram, para o HA, melhor desempenho do programa Quimiométrico ParLes para o silte e Fe₂O₃ e pior desempenho para SiO₂ e TiO₂. Para os modelos do C.O., areia, argila e Al₂O₃, os dois métodos mostraram-se semelhantes na fase de validação.

Quando analisado o HB, a maioria dos atributos foram ajustados mostraram desempenhos semelhantes na fase de validação para os dois métodos estatísticos (areia, silte, argila, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃). Os modelos do TiO₂ e C.O. foram melhor validados pelo SAS

Na fase de calibração, a regressão *Stepwise* possibilitou ajuste de modelos com maiores R², mas não maiores o suficientes para diferirem na média (p<0,05) com o Parles. Já na fase de validação, o PLSR ajustou, para o HA, modelos com maiores coeficientes de determinação. Isso pode ter ocorrido devido a falta de pré-processamentos dos espectros na modelagem

realizada pelo SAS, podendo este, ter ajustado modelos com ruídos que, na fase de validação, tenha prejudicado a predição.

O que se pode analisar é o potencial do SAS, em ajustar modelos semelhantes ao Parles que, na literatura, diz ser um dos melhores métodos de predição. (BILGILI et al. (2010).

Com base nos dados e procedimentos aqui avaliados, a utilização da regressão *Stepwise* para predição dos atributos do solo se sobressai o PLSR. No geral, os dois métodos foram semelhantes e possivelmente o pré-processamento dos espectros para o SAS, possa gerar modelos ainda melhores. A maior vantagem do SAS, é que ele apresenta o modelo de predição. É possível saber quais variáveis independentes entraram para calibração dos modelos, o que no Parles, não acontece.

Estudos de quantificação de atributos por meio do Parles restringe-se apenas ao estudo do método, possibilitando verificar seu potencial em estudos de quantificação. Para fins práticos, a utilização do Parles é inviável, pois ele não apresenta os modelos de predições. O SAS, ao contrário, fornece o modelo, podendo este, ser utilizado para novas predições nas áreas de estudo.

5 CONCLUSÕES

- Foi possível determinar modelos de predição para os atributos do solo por meio de sua resposta espectral para os dois métodos utilizados: Regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR) pelo programa ParLes proposto por Viscarra Rossel, (2008) e a regressão linear múltipla com seleção de variáveis Stepwise (SAS, 2001).
- Na fase de obtenção dos modelos de predição (calibração), os modelos apresentaram desempenhos semelhantes para os dois métodos analisados.
- Os modelos gerados com as amostras globais foram superiores que os modelos gerados para os horizontes A e B, pelos dois métodos avaliados com exceção apenas, dos modelos do C.O., que foram melhores ajustados para amostras do HA.
- Na fase de validação dos modelos de predição, a partir das amostras globais, a técnica PLSR superou a regressão *Stepwise* para os atributos Al_2O_3 , TiO_2 e C.O. e foi semelhante para o restante dos atributos. Para os modelos ajustados a partir das amostras HA, o ParLes foi melhor que o SAS para os atributos Fe_2O_3 e silte e pior para a SiO_2 e TiO_2 . Já para o HB, o SAS possibilitou ajuste de melhores modelos para o TiO_2 e C.O. e semelhantes para o restante dos atributos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AICHI, H.; FOUAD, Y.; VISCARRA ROSSEL, R.A.; CHABAANE, Z. L.; SANAA, M. Regional predictions of soil organic carbon content from spectral reflectance measurements. **Biosystems Engineering**. p.442-446. 2009.
- AL-ABBAS, A.H.; SWAIN, P.H.; BAUMGARDNER, M.F. Relating organic matter and clay content to multispectral radiance of soils. **Soil Science**, v.114, n.6, p.477- 485, 1972.
- BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. Jaboticabal. Funep. 4º edição. 2008. p.237.
- BAUMGARDNER, M. F.; KRISTOF, S. J.; JOHANNSEN, C. J.; ZACHARY, A. L. Effects of organic matter on the multiespectral properties of soils. **Proceedings of the Indiana Academy of Science**, v.79, p.413-422, 1970.
- BELMONTE, R.Z. Evaluación de la calidad ambiental en suelos de la provincia de Alicante: desarrollo y aplicación de diferentes técnicas. **Tese** (Doutorado). Elche. 2006.
- BEN-DOR, E., BANIN, A., Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. **Soil Science Society of America Journal**. 59, 364– 372. 1995.
- BEN-DOR, E., IRONS, R. R., EPEMA, G. F. Soil Reflectance. **Remote Sensing for the Earth Science**. Manual of remote sensing. 3ed. P. 111-188. 1999.
- BROWN, D.; SHEPHERD, K. D.; WALSH, M. G.; MAYS, M. D.; REINSCH, T. G. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**. 132. p. 273-290. 2006.
- CHABRILLAT, S.; GOETZ, A.F.H.; KROSLEY, L. & OLSEN, H.W. Use of hyperspectral images in the identification and mapping of expansive clays soils and the role of spatial resolution. **Remote Sens. Environ.**, 82:431-445, 2002.
- CHANG, C.; LAIRD, D. A.; MAUSBACH, M. J.; HURBURG JUNIOR, C. R. Near infrared reflectance spectroscopy – principal components regression analyses of soil properties. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.25, n.2, p. 480-490, mar/apr. 2001.

COLEMAN, T.L.; AGBU, P.A.; MONTGOMERY, O.L.; GAO, T.; PRASAD, S. Spectral band selection for quantifying selected properties in highly weathered soils. **Soil Science**, v.151, n.5, p.355-361, 1991.

COLEMAN, T.L.; MONTGOMERY, O.L. Soil moisture, organic matter and iron content effect on the spectral characteristics of selected Vertisols and Alfisols in Alabama. **Photogrammetric Engineering and Remote Sensing**, v.53, p.1659-1663, 1987.

COURAULT, D.; GIRARD, M.C. Relationships between the soil composition and their spectral signature. **in: Symposium of the working group remote sensing**, Budapest, p.178-185. 1988.

DALMOLIN, R.S.D. Matéria orgânica e características físicas, químicas, mineralógicas e espectrais de Latossolos de diferentes ambientes. **Tese** (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2002.

DALMOLIN, R.S.D.; GONÇALVES, C. N.; KLANT, E.; DICK, D. P. Relação entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. **Ciência Rural**. Santa Maria, v.35, n.2, p. 481-489, 2005.

Daniel, K. W., Tripathi, N. K., and Honda, K. Artificial neural network analysis of laboratory and in situ spectra for the estimation of macronutrients in soils of Lop Buri . **Aust. J. Soil Res.** 41, 47–59.2003.

DEMATTÊ, J.A.M.; GARCIA, G.J. Avaliação de atributos de Latossolo Bruno e de Terra Bruna Estruturada da região de Guarapuava, Paraná, por meio de sua energia refletida. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.343-355, 1999.

DEMATTÊ, J.A.M.; NANNI, M.R. Weathering sequence of soils developed from basalt as evaluated by laboratory (IRIS), airborne (AVIRIS) and orbital (TM) sensors. **International Journal of Remote Sensing**, v.24, p.4715-4738, 2003.

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**. 28: 877-889, 2004.

DEMATTÊ, J.A. M. Reflectância espectral dos solos. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 1999. 451p.

DEMATTÊ, T. A. M., GENÚ, A. M., FIORIO, P.R., ORTIZ, J. L., MAZZA, J.A., LEONARDO, H. C. L. Comparação entre mapas de solos obtidos por Sensoriamento Remoto espectral e pelo método convencional. **Revista agropecuária brasileira**. V.39. p.1219-1229.

DRURY, S.A. **Image interpretation in geology**. 3.ed. Cheltenham, Nelson Thornes, 2001. 290p.

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**, v.42, p.607-614. 2002.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997.

EPIPHANIO, J.C.N.; FORMAGGIO, A.R.; VALERIANO, M.; OLIVEIRA, J.B. **Comportamento espectral de solos do Estado de São Paulo**. São José dos Campos: INPE, 1992.131p.

FACCHIN, S. Técnicas de análise multivariável aplicadas ao desenvolvimento de analisadores virtuais. **Tese** (mestrado).

FERREIRA, M. M. C., ANTUNES, A. M., MELGO, M. S., VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial. **Química Nova**, 22: 724-731, 1999.

FIDÊNCIO, P.H., POPPI, R.J., DE ANDRADE, J.C., Determination of organic matter in soils using radial basis function networks and near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta** 453, 125– 134. 2002.

FIORIO, P. R.; DEMATTÊ, J. A. M.; NANNI, M. R.; FORMAGGIO, A. R.; EPIPHANIO, J. C. N. Equações Discriminantes para Solos, Utilizando Variáveis Espectrais. **Anais XII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, Goiânia, Brasil, 16-21 abril 2005, INPE, p. 111-118.

FIORIO, P.R. Dados radiométricos obtidos nos níveis terrestre e orbital na avaliação de solos. **Tese** (Doutorado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba. 2002.

- FIORIO, P.R., DEMATTÊ, J.A.M. Orbital and laboratory spectral data to optimize soil analysis. **Sci. Agric.** v.66, n.2, p.250-257.2009.
- FIORIO, P.R.; DEMATTÊ, J.A.M.; NANNI, M.R. & GENÚ, A.M. Regressões lineares múltiplas utilizando-se dados espectrais obtidos por sensores em laboratório e orbital, na estimativa de atributos do solo. In: **Simpósio brasileiro de sensoriamento**, 11., Belo Horizonte, 2003. Anais. Belo Horizonte, INPE, 2003. p.85-92.
- FORMAGGIO, A.R., EPIPHANIO, J. C., VALERIANO, M. M., OLIVEIRA, J. B. Comportamento espectral (450-2450 nm) de solos tropicais de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.20, p.467-474, 1996.
- GALVÃO, L. S.; VITORELLO, I. Variability of laboratory measured soil lines of soil from southeastern Brazil. **Remote Sensing of Environment**, v.6, n.2, p.166-181. 1998.
- GALVÃO, L.S.; VITORELLO, I.; FORMAGGIO, A.R. Relationships of spectral reflectance and color among surface and subsurface horizons of tropical soil profiles. **Remote Sensing of Environment**, v.61, p.24-33, 1997.
- GELADI, P., KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Anal. Chim. Acta**, 185:1-17, 1986.
- GENÚ, A. M.; DEMATTÊ, J.A.M. Informações espectroeletrônicas e topográficas na determinação de teores de componentes do solo. **Bragantia**.v.69, n.1, p. 157-164. 2010
- GOMEZ, C.; VISCARRA ROSSEL, R.A.; McBRATNEY, A. B. Soil organic prediction by hyperspectral remote sensing and field vis-NIR spectroscopy: Na Australian case study. **Geoderma**. 146. p.403-411. 2008.
- HENDERSON, T.L. High dimensional reflectance analysis of soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.56, p.865-872, 1992.
- HUMMEL, J.W., SUDDUTH, K.A. AND HOLLINGER, S.E., 2001. Soil moisture and organic matter prediction of surface and subsurface soils using an NIR soil sensor. **Computers and Electronics in Agriculture**. V 32, p. 149–165.2001.

- HUNT, G.R. Electromagnetic radiation: the communication link in remote sensing. In: SIEGAL, B.S.; GILLESPIE, A.R. **Remote sensing in geology**. New York. p.5-45.1980.
- HUNT, G.R. et al. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: III Oxides and hydroxides. **Modern Geology**, New York, v.1, p.195-205, 1971.
- HUNT, G.R.; SALISBURY, J.W. Visible and infrared spectra of minerals and rocks. VII Carbonate. **Modern Geology**, v. 2, p.23-30, 1970.
- Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR). Carta de solos do Estado do Paraná. 2008.
- ISLAM, K., SINGH, B., MCBRATNEY, A.B., Simultaneous estimation of various soil properties by ultra-violet, visible and near-infrared reflectance spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research** 41, 1101– 1114. 2003.
- KARMANOV, I.J. Study of soils from the spectral composition of reflected radiation. Sov. **Soil Science**. v.4 p. 226-238, 1970.
- KRISHNAN, P. et al. Reflectance technique for predicting soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.44, p.1282-1285, 1980.
- LINDBERG, J.D.; SNYDER, D.G. Diffuse reflectance spectra of several clay minerals. **Am. Mineral**. v.57, p. 485-493. 1972.
- MAACK, R. **Geografia física do Estado do Paraná**. 2ª ed. Rio de Janeiro: José Olympio/ Curitiba: Secretaria da Cultura e do Esporte do Governo do Estado do Paraná; 1981.
- MADEIRA NETO, J.S.; Spectral reflectance of soil properties. **Photo Interpretation**. v. 34, p. 59-70. 1996.
- MATHEWS, H. L.; CUNNINGHAM, R. L.; CIPRA, J. E.; WEST, T. R. Application of multispectral remote sensing to soil survey in Southeastern Pennsylvania. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.37, n.1, p.88-93, 1973.
- MIGUEL, P., BOTELHO, M. R., DALMOLIN, R. S. D., RODRIGUES, R. B., PEDRON, F. A., AZEVEDO, A. C., FILHO, W. P. Comportamento espectral de algumas classes de solos do Rio Grande do Sul. Página de internet. Acesso 2011.

- MCBRATNEY, A. B., SANTOS. M. L., MINASRY, B. On digital soil mapping Geoderma. V.117. p. 3-52. 2003.
- MCCARTY, G.W., REEVES III, J.B., REEVES, V.B., FOLLETT, R.F., KIMBLE, J.M., Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurements. Soil **Science Society of America Journal** 66, 640–646. 2002.
- MENESES, P. R.; MADEIRA NETTO, J. **Sensoriamento remoto: reflectância dos alvos naturais**. Brasília: UnB, 262 p. Cap. 3, p. 63-123. 2001.
- MOREIRA, M.A. (2007) **Fundamentos de Sensoriamento Remoto e Metodologias de Aplicação**. 3° ed.Viçosa, UFV.2007.
- MORGANO, M. A. Aplicação do métodos Quimiométrico em análise de alimentos. **Tese** (Doutorado). Universidade de Campinas. Campinas. 2005.
- MULLER, E. & DÉCAMPS, H. Modeling soil moisture – Reflectance. **Remote Sens. Environ.**, v.76. p. 173-180, 2001.
- NANNI, M. R. **Dados radiométricos obtidos em laboratório e no nível orbital na caracterização e mapeamento dos solos**. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2000.
- NANNI, M.R., CÉZAR, E., CHICATI, M.L., HATA, F.T., OLIVEIRA, R.B., DEMATTÊ, J.A.M. Discriminação de unidades de paisagem para fins de levantamentos pedológicos por meio da resposta espectral orbital. **Acta Scientiarum. Agronomy**. . v.32, n.3. Maringá. 2010.
- NANNI, M.R., DEMATTÊ, J.A.M., CHICATI, M.L., FIORIO, P.R., CÉZAR, E., OLIVEIRA, R.B. Informações espectrais de imagens Landsat da superfície do solo como indicativo na discriminação de classes de solos. **Acta Scientiarum. Agronomy**. V.34, n.1. Maringá. 2012.
- NANNI, M.R., DEMATTÊ, J.A.M., FIORIO, R.F. Análise discriminante dos solos por meio da resposta espectral no nível terrestre. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, n.10.2004.
- 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, p. 393-407. 2006.

- NICODEMUS, F.E.; RICHMOND, J.C.; HSIA, J.J.; GINSBERG, I.W.; LIMPERIS, T. **Geometrical considerations and nomenclature for reflectance**. U.S. Department of Commerce, 1977. 52p.
- NUNES, P. G. A. Uma nova técnica para seleção de variáveis em calibração multivariada aplicada às espectrometrias UV-VIS e NIR. **Tese** (Doutorado). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 2008.
- OBUKHOV, A. I.; ORLOV, O. S. Spectral reflectance of major soil groups and possibility of using diffuse reflections in soil investigations. **Soviet Soil Science**, v.1, p.174-184, 1964.
- PIMENTEL GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. 12. ed. São Paulo: Nobel, 1990. 467p.
- POST D.F. et al. Correlations between field and laboratory measurements of soil color. **Soil Color**. Madison, p.35-49. 1993.
- REEVES III, J.B., MCCARTY, G.W., MEISINGER, J.J., Near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of agricultural soils. **Journal of Near Infrared Spectroscopy** 7, 179– 193. 1999.
- SABINS JUNIOR, F.F. **Remote Sensing: principles and interpretation**. San Francisco: W. H. Freeman. 1987, 449 p.
- SAS - INSTITUTE. **SAS, software: user's guide, version 8.2**, Cary, 2001.
- SAYES, W.; MOUAZEN, A.M.; RAMON, H. Potencial for onsite and online analysis of pig manure using visible and near infrared reflectance spectroscopy. **Biosystems Engineering**, Cambridge, v.91, p.393-402, 2005.
- SHEPHERD, K.D., WALSH, M.G., Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**. 66, 988– 998. 2002.
- SCHERMAN, D.M.; WAITE, T.D. Electronic spectra of Fe oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, Washington, v.70, p.1262-1269, 1985.

SOUZA JÚNIOR, J.G., DEMATTÊ, J.A.M., ARAÚJO, S.R. Modelos espectrais terrestres e orbitais na determinação de teores de atributos dos solos: potencial e custos. **Bragantia**. v.70. n.3. Campinas. 2011.

STENBERG, B.; VISCARRA ROSSEL, R.A.; MOUAZEN, A.M.; WETTERLIND. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. **Advances in Agronomy**. Burlington. v.107, p.163-215. 2010.

STONER, E. et al. Discriminação espectral de Latossolos do Planalto Central brasileiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.26, p.1599-1606, 1991.

STONER, E.R., BAUMGARDNER, M.F.. Characteristic variations in reflectance of surface soils. **Soil Science Society of America Journal**. v.45, p.1161-1165. 1981.

STONER, E.R.; BAUMGARDNER, M.F.; WEISMILLER, R.A.; BIEHL, L.L.; ROBINSON, B.F. Extension of laboratory measured soil spectra to field conditions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, p. 572-574. 1980.

SUMMERS, D.; LEWIS, M.; OSTENDORF, B.; CHITTLEBOROUGH, D. Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties. **Ecological Indicators**. p. 123-131. 2011.

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

VISCARRA ROSSEL, R. A.; FOUAD, Y.; WALTER, C. Using a digital câmera to measure soil organic carbono and iron contentes. **Biosystems Engineering**.100. p. 149-159. 2008.

VISCARRA ROSSEL, R.; WALVOOT, D. J. J.; McBRATNEY, A. B.; JANIC, 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. Robust modelling of soil diffuse reflectance spectra by “bagging – partial least squares regression”. **Australian Centre for Precision Agriculture**. Austrália. p.39-47. 2007.

WAISER, T. H.; MORGAN, C. L. S.; BROWN, D. J.; HALLMARK, C. T. In Situ Characterization of soil Clay Content with Visible Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**. v.71, p.389-396. 2007.

WEBSTER, R.; OLIVER, M.A. **Statistical methods in soil and land resource survey**. Oxford: Oxford University Press, 1990. 316p.

WETTERLIND, J.; STENBERG, BO.; SODERSTROM, M. Increased sample point density in farm soil mapping by local calibration of visible and near infrared prediction models. **Geoderma**. 156. p. 152-160. 2010.

Williams, P.C. Implementation of near infrared technology. In: Near infrared technology in the agricultural and food industries. Eds Williams, P.C. & Norris, K.H., **American Association of Cereal Chemist**, St. Paul, Minnesota, USA. pp. 145-169. 2001.

ZENI, D. Determinação de Cloridrato de Propranolol em Medicamentos por Espectroscopia no Infravermelho com Calibração Multivariada (PLS). **Dissertação** (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2005.