

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL

MODELO DE QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO DO SOLO
POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Aluna: Mariani Mussi de Mattos

Orientador: Prof. Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva

Monografia apresentada ao curso de
graduação em Engenharia Ambiental
da Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo.

São Carlos, SP

2011

MARIANI MUSSI DE MATTOS

MODELO DE QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO DO SOLO POR
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Monografia apresentada ao curso de
graduação em Engenharia Ambiental
da Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo.

Área de concentração: espectroscopia
de componentes do solo.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Tadeu
Lopes da Silva

São Carlos
2011

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

de Mattos, Mariani Mussi.

Modelo de quantificação de carbono do solo por espectroscopia de infravermelho próximo / Mariani Mussi de Mattos; orientador Wilson Tadeu Lopes da Silva. – São Carlos, 2011.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

1. Quantificação de carbono. 2. Solos. 3. Espectroscopia. I.Título

*Aos meus pais e irmã, Venceslau,
Ana Maria e Gabrielli, pelo
exemplo de vida, apoio e paciência,
ao Enzo pelo amor inigualável e ao
Gabriel pelo grande
companheirismo e incentivo em
todas as horas.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva, por ter acreditado no meu trabalho e me dado a oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa da Embrapa Instrumentação. Pelo incentivo e motivação em minhas escolhas profissionais, pela amizade, pela disposição e dedicação em orientar e ensinar, e por me mostrar como é importante e especial trabalhar com pesquisa.

Aos meus pais (Venceslau e Ana Maria), irmã e sobrinho, Gabrielli e Enzo, que me apoiaram nesta longa caminhada, nas horas boas e nas horas difíceis, sempre me mostrando como a vida é boa em família, sendo meu grande incentivo em seguir no caminho do bem, buscar uma vida gratificante ao lado das pessoas que amo e desenvolver minha carreira fazendo o que gosto.

Ao Gabriel pela maravilhosa companhia nestes anos, por sempre incentivar meu crescimento profissional e pessoal, por ser um grande exemplo de dedicação, de responsabilidade e força de vontade, por estar presente nos momentos mais felizes de minha vida e fazer de todos dias ao seu lado dias especiais.

Ao Prof. Dr. Ladislau Martin-Neto e Prof. Dra. Débora Milori pela oportunidade inicial em ingressar na Embrapa e pela valiosa disposição em orientar minha iniciação científica;

A Lívia Favoretto, Lilian Martelli, Tânia Leme que me apoiaram muito em toda esta jornada de trabalho, estiveram sempre ao meu lado com muita disposição e muito carinho. Pela ajuda e direcionamento em todos os momentos e pela grande amizade.

Aos colegas e amigos da Embrapa entre eles, Fernanda, Cléber, Natália, Aline, Silviane, e Úrsula pelo apoio e ótimo convívio nestes anos.

Ao Prof. Dr. Benedito e Prof. Dr. Mario pelo incentivo e pelo apoio para a realização de meu estágio e intercâmbio na graduação.

A todos os funcionários da seção de graduação e de relações internacionais da Escola de Engenharia de São Carlos pela disposição e bom serviço.

A amiga Laure Dramas pelo incentivo inicial a realização de minha iniciação científica na Embrapa.

À todos os funcionários, colaboradores e pesquisadores da Embrapa pela dedicação e disposição, fazendo da Embrapa um ótimo ambiente de trabalho;

Aos meus amigos de São Carlos que estiveram sempre ao meu lado, todos estes anos, me ajudando nas horas boas e ruins e nunca me deixando desanimar, e foram essenciais em todos esses anos, em especial: Poli, Li e Laranja.

Ao todos meus queridos amigos da Matemática e da Engenharia Ambiental, pelos ótimos anos que passamos juntos na faculdade.

Aos amigos distantes que estiveram presente em alguma fase de minha vida e me ajudaram a ser a pessoa que sou hoje.

A Embrapa instrumentação pela infra-estrutura e ótimo ambiente de trabalho.

A Escola de Engenharia de São Carlos.

RESUMO

DE MATTOS, M. M. Modelo de quantificação de carbono do solo por espectroscopia de infravermelho próximo. Trabalho de Graduação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

A presente monografia apresenta o desenvolvimento de um modelo de quantificação de carbono dos solos por espectroscopia de infravermelho próximo, utilizando ferramentas estatísticas e matemáticas de calibração multivariada dos dados. As amostras de solo pertencem a quatro diferentes localidades submetidas a tratamentos e culturas distintas, totalizando em 361. Para tanto foram obtidos espectros, com 64 varreduras, de 10.000 a 4.000 cm⁻¹, com resolução espectral de 16 cm⁻¹ e a calibração do modelo foi realizada adicionando estes espectros e os teores de carbono real, obtidos por análise elementar, ajustado por regressão PLS “Partial Least Squares” e analisado por PCA “Principal Component Analysis”. A modelação retornou uma correlação de 99,74% na predição de carbono, com uma média de erro de 5,88%. A partir na análise das componentes principais foi possível observar tendências e agrupamentos a partir das características e origem das amostras. Portanto calibração multivariada do grupo amostral estudado, analisando a concentração de carbono, retornou boas respostas de correlação a partir de dados inseridos da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS).

ABSTRACT

DE MATTOS, M. M. Quantification model of soil carbon by near infrared spectroscopy.
Undergraduate Work – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São
Paulo, São Carlos, 2011.

This paper presents the development of a model for carbon quantification from soils by near infrared spectroscopy, using mathematical and statistical tools for multivariate calibration data. Soil samples belong to four different locations subjected to different treatment and cultures, totaling 361. For both spectra were obtained with 64 scans, from 10,000 to 4000 cm⁻¹, with spectral resolution of 16 cm⁻¹ and the model calibration was performed by adding this spectra and the actual carbon content, obtained by elemental analysis, adjusted for PLS regression "Partial Least Squares" and analyzed by PCA "Principal Component Analysis." The model returned a correlation of 99.74% in carbon prediction, with a mean error of 5.88%. From the analysis of main components was possible to observe trends and groupings based on the characteristics and origin of the samples. Therefore multivariate calibration of the sample investigated, by analyzing the concentration of carbon, returned good answers correlation of data entered from the near-infrared spectroscopy (NIRS).

SUMÁRIO

1. Introdução	9
2. Objetivo.....	10
3. Revisão da Literatura	11
3.1. O Carbono do solo e as mudanças climáticas	11
3.2. Caracterização e quantificação do Carbono do Solo	15
3.3. Análise espectroscopia por infra-vermelho próximo	16
3.4. Análise quimiométrica	17
4. Materiais e métodos.....	22
4.1. Amostras de solo	22
4.2. Espectroscopia de Infravermelho próximo – NIRS	25
4.3. Calibração do modelo	26
5. Resultados e discussão	26
6 .Conclusão	38
7. Referências	38

1. Introdução

A crescente preocupação com as alterações climáticas no planeta tem fomentado diversos estudos sobre o ciclo do carbono, que presente na forma de monóxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4) é considerados uns dos responsáveis pelo aquecimento global. A partir da implementação do protocolo de Kyoto (KYOTO PROTOCOL, 1997) houve um estímulo para a construção de inventários nacionais de carbono no solo e motivação para implementação de projetos que promovam o acúmulo de carbono em ecossistemas terrestres (MACHADO, 2002).

A biosfera terrestre é um importante componente de reserva de carbono, porém a quantificação de seqüestro em ecossistemas terrestres é parcialmente restrita pela limitação do acesso ao conhecimento da dinâmica deste estoque de carbono em solos (MCCARTY et al, 2002). Portanto o entendimento do fluxo de carbono é essencial para descrever este potencial de acúmulo de carbono, em distintos solos e culturas agrícolas. Diante disso, o constante monitoramento destes diversos ecossistemas torna-se então o ponto de partida para a caracterização e quantificação de carbono nos solos e consequentemente a ampliação dos inventários terrestres de carbono (WATSON et al, 2000).

A caracterização dos componentes do solo é um processo complexo devido à grande variedade de suas propriedades físicas e químicas, dependem de intensivos métodos, consomem tempo e são caros. Assim, o desenvolvimento de procedimentos alternativos de baixo custo econômico e ambiental, combinados com precisão e acurácia, são altamente necessários. (MACHADO, 2003).

A partir desta necessidade, foram surgindo novas tecnologias, que aliadas ao avanço da agricultura de precisão abriram um vasto campo de análise de substâncias, dentre elas pode ser destacada a espectroscopia de refletância difusa, como a espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS). Durante as últimas décadas esta técnica se tornou um dos métodos dominantes para a análise de produtos agrícolas como forragens e grãos, nas quais um grande número de amostras deve ser analisado (MILTTELMANN et al., 2005). Além disso, por ser um método de análise não destrutiva, simples, rápido e com baixo custo, o NIRS tem mostrado ser uma ferramenta conveniente de análise de diversos constituintes do solo, como o carbono.

Conjuntamente com este tipo de ferramenta, a análise de dados por técnicas matemáticas e estatísticas têm crescido com o avanço dos hardwares e softwares, atingindo um ponto bastante sofisticado no interfaceamento de instrumentos aos computadores, produzindo uma enorme quantidade de informação, sendo que uma das características mais interessantes dos modernos instrumentos é o número de variáveis que podem ser medidas em uma única amostra (FERREIRA et al., 1999). Assim, esta área de estudos deu origem a Quimiometria, que analisa os dados químicos de natureza multivariada, podendo retornar respostas de previsão e interpretação de tendências dos dados e também podendo superar problemas causados por distorções. Assim a análise de características do solo e quantificação de carbono pode ser facilmente estudada com a união da espectroscopia e de modelos estatísticos e matemáticos.

Entretanto, a maioria dos estudos com NIRS, relacionados com a quantificação de carbono em solos são limitados, uma vez que foram estudadas pequenas quantidades de amostras e também pela pequena diversidade de tipos de solos. Assim, é necessária a ampliação desta área, com a criação de um maior banco de dados amostral englobando diversos tipos de solos com a utilização do apoio de análises multivariadas por meio de softwares.

2. Objetivo

O objetivo deste estudo é desenvolver um modelo robusto de quantificação de carbono nos solos utilizando a análise por espectroscopia de infravermelho próximo e tratamento de dados por calibração multivariada, a partir de grupos amostrais de solo com diferentes características físico-químicas, submetidos a distintos usos.

3. Revisão da Literatura

3.1. O Carbono do solo e as mudanças climáticas

Os quatro principais compartimentos de carbono na Terra são: oceanos, atmosfera, formações geológicas contendo carbono fóssil e mineral e ecossistemas terrestres (biota + solo) (MACHADO, 2005). Na Figura 1 observam-se os diferentes compartimentos de carbono na Terra com seus estoques e respectivos fluxos estão distribuídos conforme a figura 1:

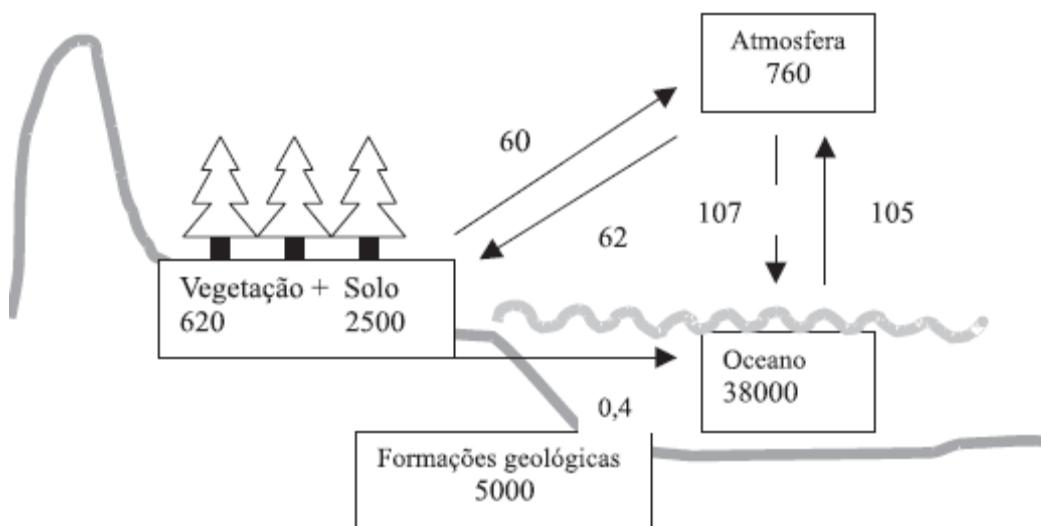


Figura 1: Ciclo global do carbono com estoques (em Pg C = 1015 g C) nos diferentes compartimentos da Terra e fluxos de carbono (em Pg C ano⁻¹) (Adaptado de LAL, 1999).

Na Figura 1 constata-se que o maior compartimento de carbono na Terra é aquele presente no oceano (38000 Pg C), seguido do compartimento presente nas formações geológicas (5000 Pg C). O carbono das formações geológicas consiste de 4000 Pg C presentes no carvão, 500 Pg C no petróleo e 500 Pg C no gás natural. O compartimento de carbono do solo (2500 Pg C) é o maior nos ecossistemas terrestres (aproximadamente 4 vezes o compartimento de C da vegetação e 3,3 vezes o carbono da atmosfera) e é constituído pelo carbono orgânico (1500 Pg C) e mineral (1000 Pg C). O carbono orgânico representa o equilíbrio entre o carbono adicionado ao solo pela vegetação e o perdido para as águas profundas e, finalmente, para os

oceano via lixiviação como carbono orgânico dissolvido (0,4 Pg C) ou para a atmosfera via atividade microbiana como dióxido de carbono em solos aerados ou metano em solos saturados com água (LAL, 1999). Entretanto, pouco se sabe sobre valores precisos de perdas de carbono do solo para a atmosfera.

O ciclo do carbono (C) natural funciona da seguinte forma: o CO₂ entra na atmosfera a partir da respiração dos animais e vegetais, da decomposição e queima das substâncias orgânicas e da atividade dos oceanos. A seguir, volta ao solo através da fotossíntese das plantas terrestres. O C na Terra está essencialmente na forma de compostos orgânicos e carbonatos ou sob a forma de gás (CO₂) na atmosfera. O ciclo do C consiste na transferência deste elemento, por meio de queima, respiração, reações químicas, para a atmosfera ou para o mar e a sua reintegração na matéria orgânica (MO) (GAUDARD, 2007).

Alguns sistemas naturais constituem grandes reservatórios de C (como o oceano), a dinâmica do seu ciclo é, sobretudo, controlada pelos sistemas que têm capacidade de trocá-loativamente com a atmosfera, como é o caso da vegetação e do solo. Por outro lado, a fotossíntese que ocorre nas plantas terrestres é responsável pela retenção de C atmosférico no material vegetal e, eventualmente, na MO no solo (PACHECO; HELENE, 1990).

O interesse em estudar o ciclo do carbono e o impacto do dióxido de carbono (CO₂) e do metano (CH₄) antropogênicos no regime climático, especialmente na temperatura, já havia sido iniciado no século passado. Durante os anos 80 e principalmente desde a primeira conferência do Comitê Assessor Científico do Programa Internacional Geosfera-Biosfera (IGBP), realizada em Estocolmo em 1988, modelos de circulação global e vários trabalhos locais e regionais surgiram com ênfase no efeito estufa de gases traços como CO₂, CH₄ e N₂O. Naquela época, já havia demonstração sobre as consequências do incremento do CO₂ na atmosfera no aumento em cerca de 4 °C na temperatura e na elevação no nível do mar (SCHARPENSEEL, 1997). Apesar de no final dos anos 90 ainda ter sido controversa a mudança climática causada por gases traços, particularmente pelo CO₂, o terceiro relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática (IPCC, 2001), após rigorosa avaliação da qualidade de estudos recentes sobre o tema, destaca que as mudanças no clima ocorrem como resultado tanto da variabilidade interna dentro do sistema climático como também de fatores externos naturais e antropogênicos.

A taxa de alteração da concentração de CO₂ do período Holoceno (há 10.000 anos) foi duas vezes menor que o aumento antropogênico de CO₂ desde a Revolução Industrial, iniciada em 1760 na Inglaterra, até os dias atuais (INDERMUHLE et al., 1999). O uso crescente de combustíveis fósseis e as mudanças em larga escala do uso das terras resultaram no aumento das concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera, afetando o clima global (BAEDE, et al., 2001).

O Protocolo de Kyoto, estabelecido em dezembro de 1997, durante a Terceira Sessão da Conferência das Partes (COP 3) da Convenção Quadro da ONU para a Mudança Climática (UNFCCC), definiu metas de redução nas emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera. O seu objetivo principal é refrear a velocidade da contribuição humana em vista das crescentes concentrações atmosféricas de CO₂. e o Protocolo reconhece, no seu artigo 3.4, os solos agrícolas como sumidouros de gases do efeito estufa. A UNFCCC, por meio do painel intergovernamental de mudanças climáticas (IPCC), determinou diretrizes e produziu uma lista de atividades que podem lograr a mitigação de gases do efeito estufa, entre as quais o cultivo de solos. O IPCC também indica que o maior potencial de seqüestro de carbono por meio de técnicas de manejo ocorre nos pastos, isto abre oportunidade de introdução de melhores técnicas de manejo em áreas degradadas visando elevar o aporte de carbono no solo. Na tabela 1 apresenta a quantificação de estoques de carbono em diferentes tipos de vegetação:

Tabela 1: Estoque global de carbono na vegetação e no solo (profundidade de 100 cm)
 (Adaptado de WATSON et al, 2000 e CANZIANI et al, 1998)

Bioma	Área (10 ⁶ km ²)	Estoques de Carbono (Gt de C)		
		Vegetação	Solos	Total
Floresta Tropical	17,6	212	216	428
Floresta Temperada	10,4	59	100	159
Floresta Boreal	13,7	88	471	559
Savanas Tropicais	22,5	66	264	330
Campos Temperados	12,5	9	295	304
Desertos e semidesertos	45,5	8	191	199
Tundra	9,5	6	121	127
Pântanos	3,5	15	225	240
Terras agrícolas	16,0	3	128	131
TOTAL	151,2	466	2011	2477

O estoque de C de um solo sob vegetação natural representa o balanço dinâmico entre a adição de material vegetal morto e a perda pela decomposição ou mineralização. A qualidade do C da vegetação depende muito do clima (principalmente temperatura do ar e chuvas), do tipo de vegetação e da fertilidade do solo (solos férteis resultam em plantas maiores que contêm mais C a ser depositado no solo).

Os processos de transformação do C são fortemente influenciados pelo clima, tipo e qualidade da MO e suas associações químicas e físico-químicas com os componentes minerais do solo (MACHADO, 2005). Em solos sob vegetação natural, a preservação da MO tende a ser máxima, pois o revolvimento do solo é mínimo, sendo o aporte de C nas florestas mais elevado do que em áreas cultivadas. Em áreas cultivadas, os teores de MO, via de regra, diminuem, já que as frações orgânicas são mais expostas ao ataque de microrganismos, em função do maior revolvimento e desestruturação do solo. Os três principais processos responsáveis pelo seqüestro de C nos solos são a humificação, agregação e sedimentação, e os processos responsáveis pelas perdas de C no solo são: a erosão, decomposição volatilização e lixiviação. Um dos fatores que esta sendo enfatizados como o mais importante nos processos de seqüestro do C no solo é a agregação do solo realizada

pela ação de fungos e substâncias orgânicas proveniente das raízes, outro fator observado no Brasil foi a adoção do plantio direto, pois favoreceu a agregação do solo (KIEHL, 1979).

A possibilidade de se utilizar práticas agrícolas conservacionistas como o sistema plantio direto para mitigar o aumento de CO₂ na atmosfera pelo seqüestro de carbono pelo solo obteve consenso internacional. A idéia contida no consenso foi que promovendo a adoção de práticas agrícolas com conservação do solo seria possível não apenas aumentar a produtividade agrícola como também transformar os solos agrícolas em drenos ou sumidouros de CO₂ atmosférico. O sistema plantio direto (SPD) é um exemplo de uso da terra para a agricultura nas regiões tropicais úmidas e subtropicais que propicia segurança alimentar com baixo impacto ambiental, principalmente quanto à erosão (perda de solo) e favorecendo o seqüestro de carbono no solo (MACHADO, 2004). Seqüestro de carbono no solo significa transformar o carbono presente na atmosfera (na forma de CO₂) em carbono estocado no solo, compondo a matéria orgânica do solo.

3.2. Caracterização e quantificação do Carbono do Solo

Para o entendimento completo da dinâmica e seqüestro do carbono nos solos é necessária sua eficiente caracterização e quantificação, a avaliação dos diferentes compartimentos de carbono no solo e suas dinâmicas são imprescindíveis para a identificação de usos e manejos do solo que promovam seu aporte ao solo. Hoje estas análises são realizadas por metodologias analíticas convencionais.

No Brasil, o procedimento analítico mais utilizado para determinação de carbono nos solos é baseado na oxidação da matéria orgânica a CO₂ por íons dicromatos, em meio fortemente ácido. É também denominado de determinação por via úmida, determinação por dicromato ou determinação de carbono Walkley-Black. Outra metodologia utilizada é a combustão do carbono, conhecido como método da mufla (SEGNINI et al., 2008).

Porém estes métodos estão sujeitos a problemas na acurácia da quantificação, demandando mais de uma determinação para obter informação sobre carbono orgânico e inorgânico, e métodos adicionais são necessários para determinar outras

formas de carbono, além de demandarem muito tempo nas análises e ter cara manutenção.

Um bom método para ser empregado em trabalhos de rotina, que demandam uma grande quantidade amostral, deve ser rápidos, práticos, baratos e acessíveis, apresentando boas características no que se refere a exatidão, precisão e reprodutividade (LUCHESE et al., 2002). Portanto nesta cena a espectroscopia aparece como um método conveniente para ser empregado na determinação de carbono.

A espectroscopia por refletância na região do infravermelho próximo (ATR-NIRS) é uma técnica não destrutiva, rápida e econômica. Por duas décadas o NIRS tem sido utilizado como ferramenta para a caracterização, identificação e quantificação de substâncias nas indústrias de polímeros, fármacos, petroquímica entre outras, assim como na agricultura de precisão, garantindo a qualidade de grãos e do solo (WETSEL, 1983; CREASER; DAVIES, 1988; MURRAY; COWE, 1992; WORKMAN, 1996).

3.3. Análise espectroscopia por infravermelho próximo

A espectrometria é o processo analítico-instrumental baseado nas propriedades de absorção, emissão e reflexão de energia eletromagnética em região específica do espectro. Assim, a luz pode interagir de diversas formas com os elementos e moléculas, sendo cada faixa de freqüência relacionada com o nível de complexidade da matéria devido aos níveis de energia. O termo espectroscopia envolve o estudo da interação entre a radiação eletromagnética com a matéria, esta característica confere uma correlação entre a absorbância de luz por uma substância e a concentração de determinado material em sua composição, permitindo mensurar diferentes compostos (PAVIA et al., 1996).

A radiação infravermelha promove a alteração dos modos rotacionais e vibracionais da molécula e a partir desta característica se observa as oscilações do eixo e do ângulo das ligações dos átomos de um agrupamento funcional, assim estes agrupamentos podem ser identificados no espectro (BARBOSA, 2007).

A espectroscopia por refletância difusa oferece um método não destrutivo de quantificação de carbono em solos baseado no espectro de reflectância na superfície

iluminada do solo. A região do espectro analisada pelo NIRS está no intervalo de 1000 a 2500 nm. As características dos espectros obtidos são várias bandas e maior sinal da vibração de tons e combinação de bandas de H-C, H-N e H-O (MACCARTY et al., 2002).

Além da composição química do material, o espectro de NIR também é influenciado por sua estrutura física. O tamanho e forma das partículas, os vazios entre as partículas e o arranjo estrutural delas afetam o comprimento da transmissão de luz que passa através de uma amostra e influenciam na refletância (WETZEL, 1983).

Entretanto a técnica de NIRS é difícil de ser interpretada diretamente pela combinação das suas bandas fundamentais. Como resultado a calibração multivariada é necessária para análise quantitativa de amostras.

3.4. Análise quimiométrica

As análises químicas têm, com grande freqüência, o objetivo de determinar concentrações de compostos químicos em amostras, porém os instrumentos de laboratórios não produzem diretamente estas respostas. No caso da espectroscopia, os registros são obtidos como absorbância, que dependem dos parâmetros físico e químicos das amostras e também de sua estrutura molecular (FERREIRA et al., 1999) e conjuntamente é necessário o tratamento destes dados obtidos.

Neste contexto a análise de dados se torna uma parte essencial em todo experimento. Sua inserção nas últimas décadas baseia-se na análise multivariada destes dados e deu origem a área da quimiometria, que correlaciona modelos estatísticos e matemáticos as variáveis analisadas, simultaneamente (SENA et al., 2000).

Para a calibração de um modelo, é encontrado um algoritmo matemático que produz propriedades de interesse a partir dos resultados registrados pelo instrumento espectroscópico, como descrito nas etapas da figura 3.

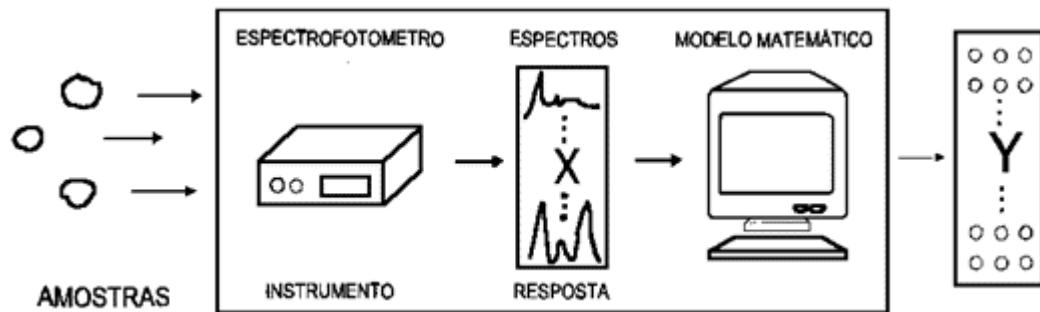


Figura 2: Etapas da calibração multivariada a partir de espectros de NIRS. (adaptado de FERREIRA et al, 1999).

O instrumento associado ao algoritmo funciona como um “novo instrumento”, onde dados de absorbância e concentração são relacionados retornando como resposta informações quantitativas e qualitativas de interesse. Uma vez encontrado este algoritmo pode ser usado para prever concentração e caracterizar tendências de um grupo amostral, usando a resposta instrumental das mesmas.

O processo de calibração consiste em duas etapas: modelagem, que estabelece uma relação matemática entre variáveis do conjunto amostral e a validação, que otimiza a relação, dando uma descrição mais robusta do componente analisado. A figura 4 apresenta um fluxograma esquemático dos métodos de calibração.

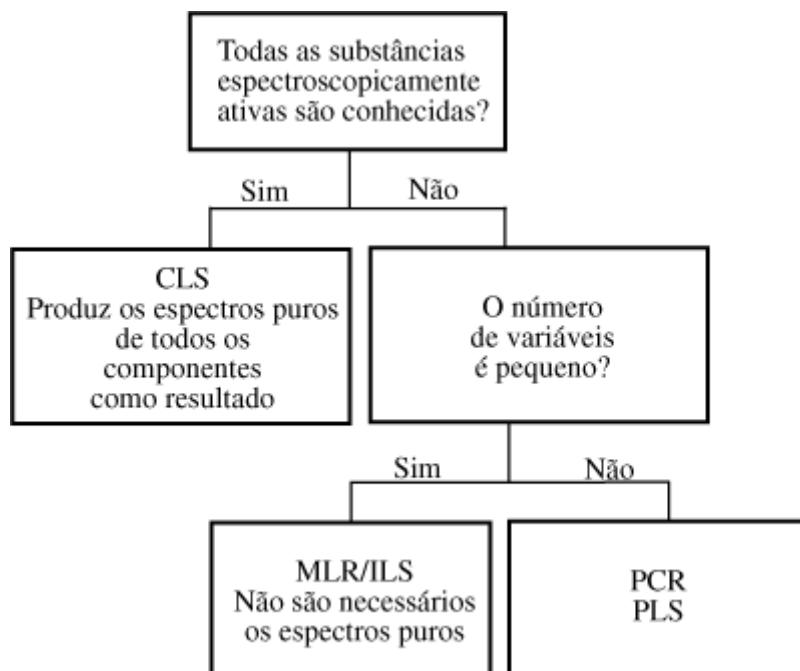


Figura 4: Métodos de calibração de dados espectroscópicos (Adaptado de FERREIRA et al, 1999).

Os métodos tradicionais de calibração CLS (método clássico de mínimos quadrados) e MLR (regressão linear múltipla), têm suas vantagens e desvantagens quando aplicados a problemas químicos. Ambos utilizam toda a informação contida na matriz de dados da modelação, isto é, toda a informação espectral, incluindo informações irrelevantes (fazem pequena remoção de ruído). O CLS tem como principal problema a necessidade de se conhecer as concentrações de cada espécie espectroscopicamente ativa no conjunto de calibração, o que em geral é impossível nos problemas práticos. Já o método MLR sofre do problema de colinearidade: o número de amostras deve exceder o número de variáveis, que por sua vez devem fornecer predominantemente informação única. Mais interessante, então, é a utilização de algum método que, como o CLS, usa o espectro inteiro para análise, e como o MLR, requer somente a concentração do analito de interesse no conjunto de calibração. Neste contexto a modelação PCR (Principal Component Regression) e PLS (Partial Least Squares) (BEEBE et al, 1998) são consideravelmente mais eficientes para lidar com ruídos experimentais, colinearidades e não linearidades. Todas as variáveis relevantes são incluídas nos modelos via PCR ou PLS, o que implica que a calibração pode ser realizada eficientemente mesmo na presença de interferentes, não havendo necessidade do conhecimento do número e natureza dos mesmos (BEEBE et al, 2008). Os métodos PCR e PLS são robustos, isto é, seus parâmetros praticamente não se alteram com a inclusão de novas amostras no conjunto de calibração. Em especial o método PLS tem se tornado uma ferramenta extremamente útil e importante em muitos campos da química, como a físico-química, a química analítica, a química medicinal, ambiental e ainda no controle de inúmeros processos industriais (FERREIRA et al., 1999).

A metodologia PLS contorna as dificuldades características do PCR, que é construído utilizando unicamente as respostas instrumentais sem levar em consideração informações provenientes das concentrações, sendo esta uma fragilidade do método onde a substância de interesse tem um sinal muito fraco e, portanto não influencia nas primeiras componentes principais, fazendo que o um número maior delas seja necessário para a construção do modelo (TALHAVINI, 2003).

O método PLS foi desenvolvida por Helman Wold na década de 70, que estima simultaneamente as componentes principais em matrizes de determinação, que

consiste na regressão entre os escores X e Y, em uma soma de “h” variáveis latentes, como descrito abaixo:

$$X = TP' + E = S \text{ thp}'h + E \quad (\text{Eq.1})$$

$$Y = UQ' + F = S \text{ uhq}'h + F \quad (\text{Eq.2})$$

onde T e U são as matrizes de “scores” das matrizes X e Y, respectivamente; P e Q são as matrizes de “loadings” das matrizes X e Y, respectivamente; e E e F são os resíduos. A correlação entre os dois blocos X e Y é simplesmente uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear:

$$uh = bh \text{ th} \quad (\text{Eq.3})$$

Para “h” variáveis latentes, sendo que os valores de bh são agrupados na matriz diagonal B, que contém os coeficientes de regressão entre a matriz de “scores” U de Y e a matriz de “scores” T de X. A melhor relação linear possível entre os “scores” desses dois blocos é obtida através de pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos de X e Y.

A matriz Y pode ser calculada de uh, e a concentração de novas amostras prevista a partir dos novos “scores”, T*, substituídos na equação abaixo:

$$Y = TBQ' + F \quad (\text{Eq.4})$$

$$Y = T^*BQ' \quad (\text{Eq.5})$$

Nesse processo é necessário achar o melhor número de variáveis latentes, o que normalmente é feito por um procedimento chamado validação cruzada (“cross validation”), no qual o erro mínimo de previsão é determinado. Existe ainda a diferenciação entre PLS1, em que a regressão é feita para uma variável dependente de cada vez (a matriz Y é um vetor coluna), e PLS2, onde todas são calculadas simultaneamente (SENA et al, 2000).

A base fundamental da maioria dos métodos modernos para tratamento de dados multivariados é o PCA (Principal Component Analysis) (MALINOWSKI, 1991), que consiste numa manipulação da matriz de dados com objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis, através de um número menor de "fatores".

É construído então um novo sistema de eixos (denominados rotineiramente de fatores, componentes principais, variáveis latentes ou ainda autovetores) para representar as amostras, no qual a natureza multivariada dos dados pode ser visualizada em poucas dimensões. Esta análise tem como finalidade básica a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais (FERREIRA, 1999).

A PCA é um método exploratório porque ajuda na elaboração de hipóteses gerais a partir dos dados coletados, contrastando com estudos direcionados nos quais hipóteses prévias são testadas. Ela é capaz de separar a informação importante da redundante. Para esta análise exploratória é de fundamental importância entender que os “scores” fornecem a composição das CPs em relação aos objetos (amostras) enquanto os “loadings” fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como as CPs são ortogonais, é possível examinar as relações entre os objetos através dos gráficos dos “scores” projetados nas primeiras CPs, e entre as variáveis através dos gráficos dos “loadings”. Esses gráficos apresentam informações úteis sobre tendências subjacentes e características da estrutura dos dados, tais como, agrupamentos de objetos ou variáveis e caracterização dos chamados “outliers”, amostras mal comportadas, que não se encaixam no modelo. O estudo conjunto de “scores” e “loadings” permite estimar a influência de cada variável em cada objeto. (SENA et al, 2000).

Para a construção de um modelo de predição o mesmo deve ser validado com o objetivo de testar sua capacidade de análise considerando portanto o número de fatores a ser utilizado no modelo, ou seja, seu numero de componentes principais, e a detecção de “outliers”, que são amostras que se apresentam fora do padrão do modelo, consideradas anômalas. Para a detecção destas amostras outliers é utilizada duas grandezas complementares, “leverage”, que é uma medida da influência desta amostra no modelo de regressão, e o “residual” onde amostras com alto resíduo de Student também são consideradas mal modeladas.

Amostras com alto “residual” e baixo “leverage” provavelmente tem algum erro no valor da concentração e amostras com alto “residual” e “leverage” devem sempre ser excluídas da calibração.

O processo de calibração estará completo e o modelo adequado quando a equação selecionada responder com melhores resultados, com baixos erros de

predição, “standard error of prediction” (SEP) e maior r^2 (coeficiente da determinação).

4. Materiais e métodos

4.1. Amostras de solo

As amostras de solo são provenientes de quatro diferentes localidades, totalizando em 361. Todas foram previamente secas, maceradas e passadas em peneira de 0,5 mm. Elas estão agrupadas em:

1. amostras de solo do Quênia: o experimento foi conduzido em 3 áreas distintas do país, com diferentes tipos de cultivo e vegetação nativa como referência, coletados em profundidades de 0 a 2,5, 2,5 a 5, 5 a 10, 10 a 20 e 20 a 30 cm.
2. amostras de solo de São Carlos: o experimento foi conduzido em vasos, em casa de vegetação, com solo proveniente da Fazenda Canchin, em São Carlos, SP, Brasil e foram submetidos a diferentes doses de quatro compostos orgânicos, de origem agroindustrial e urbana, coletados em profundidades de 5, 15 e 30 cm.
3. amostras de solo de Cabrália Paulista: o experimento foi conduzido na ETEC Astor de Mattos Carvalho, em Cabrália Paulista, SP, Brasil e foram submetidas a tratamentos com dosagens distintas de efluente tratado por biodigestor anaeróbio instalado no mesmo local, coletados em profundidades de 0 a 10, 10 a 20, 20 a 40, 40 a 60, 60 a 80, 80 a 100 cm.
4. amostras de solo do Peru: o experimento foi conduzido em 6 áreas distintas do país, com diferentes tipos de cultivo e vegetação, coletados em profundidades de 0 a 2,5, 2,5 a 5, 5 a 10, 10 a 20 e 20 a 30 cm.

Abaixo é possível observar a característica dos solos pertencentes às quatro localidades:

Tabela 2: amostras de solo do Quênia

Local	Grupo	Cultivo/Tratamento	Amostras
Quênia	Área 1	Floresta	1 a 15
		Chá	16 a 30
		Café + Eucalipto	31 a 45
	Área 2	Café + Eucalipto	46 a 60
		Vegetação Natural	61 a 75
	Área 3	Rotação 1	76 a 90
		Rotação 2	91 a 105
		Vegetação Natural	106 a 120

Tabela 3: amostras de solo de São Carlos

Local	Grupo	Cultivo/Tratamento	Amostras
São Carlos	L1	composto de podas de árvore	L1-5,15,30
		composto de podas de árvore + esterco bovino	L2-5,15,30
		composto de podas de árvore + bagaço de laranja	L3-5,15,30
		composto de podas de árvore + torta de filtro	L4-5,15,30
	Mineral	adubação mineral	Mineral
		sem adubação	Testem~1
	Testemunha		

Tabela 4: amostras de solo de Cabrália Paulista

Local	Grupo	Cultivo/Tratamento	Amostras
Cabrália Paulista	PP	pré-plantio	pp010, pp1020, pp2040, pp4060, pp6080, pp80100

	TEST	irrigação com água	test010, test1020, test2040, test4060, test6080, test80~1
	AM	irrigação com água e adubação mineral	am010, am1020, am2040, am4060, am6080, am80~1
	EE	irrigação com efluente tratado de esgoto em dosagem equivalente	ee010, ee1020, ee2040, ee4060, ee6080, ee80~1
	E50	irrigação com efluente tratado de esgoto com 50% acima da dose recomendada	e50-010, e50-1020, e50-2040, e50-4060, e50-6080, e50-80~1
	E100	irrigação com efluente tratado de esgoto com 100% acima da dose recomendada	e100-010, e100-1~1, e100-2~1, e100-4~1, e100-6~1, e100-8~1
	CS	cultivo de citrus sem irrigação do efluente	cs010, cs1020, cs2040, cs4060, cs6080, cs80~1
	CC	cultivo de citrus com irrigação do efluente	cc010, cc1020, cc2040, cc4060, cc6080, cc80~1

Tabela 5: amostras de solo do Peru

Local	Grupo	Cultivo/Tratamento	Amostras
Peru	Área 1	Milho	a1 a a20
		Azeitona	a21 a a30
	Área 2	Pastagem	a31 a a48
		Batata	a49 a a53
	Área 3	Pastagem	a54 a a63
		Uva	a64 a a78
	Área 4	Abacate	a79 a a93
		Pastagem	a94 a a108
	Área 5	Café	a109 a a124
		Mata	a125 a a135
	Área 6	Rotação 1	a136 a a149
		Rotação 2	a150 a a163
		Rotação 3	a164 a a178
		Turfas	a179 a 189

4.2. Espectroscopia de Infravermelho próximo – NIRS

Em “vials” com 1 cm de diâmetro, foi adicionado aproximadamente 1 g de cada amostra (~ 1 cm de altura). As leituras ocorreram no espetrômetro de infravermelho próximo da marca PERKIN ELMER, modelo Spectrum 100N, pertencente à Embrapa

Instrumentação. Foram obtidos os espectros, com 64 varreduras, de 10.000 a 4.000 cm⁻¹, com resolução espectral de 16 cm⁻¹.

4.3. Calibração do modelo

A calibração do modelo de quantificação de carbono em solos foi realizada no software Spectrum Quant+, adicionando os espectros obtidos por NIRS e os teores de carbono real obtidos por análise elementar no instrumento de CHN, ajustado por regressão PLS1, com correção de base por primeira derivada (5 pontos), retirando o intervalo com elevado ruído de 10000 a 9800 cm⁻¹. Foram eliminadas quatro amostras *outliers*, 22, 06, 08 e 26, representando 1,53% do total. O número de componentes principais utilizado no gráfico foi de 28.

5. Resultados e discussão

A partir da calibração do modelo se obteve o valor de correlação (r^2), de 99,74%, entre a porcentagem específica de carbono inserida e a porcentagem estimada, como é observado na figura 5. Esta correlação é considerada um ótimo resultado de calibração, retornando respostas de predição muito próximas aos valores específicos das amostras de carbono analisadas.

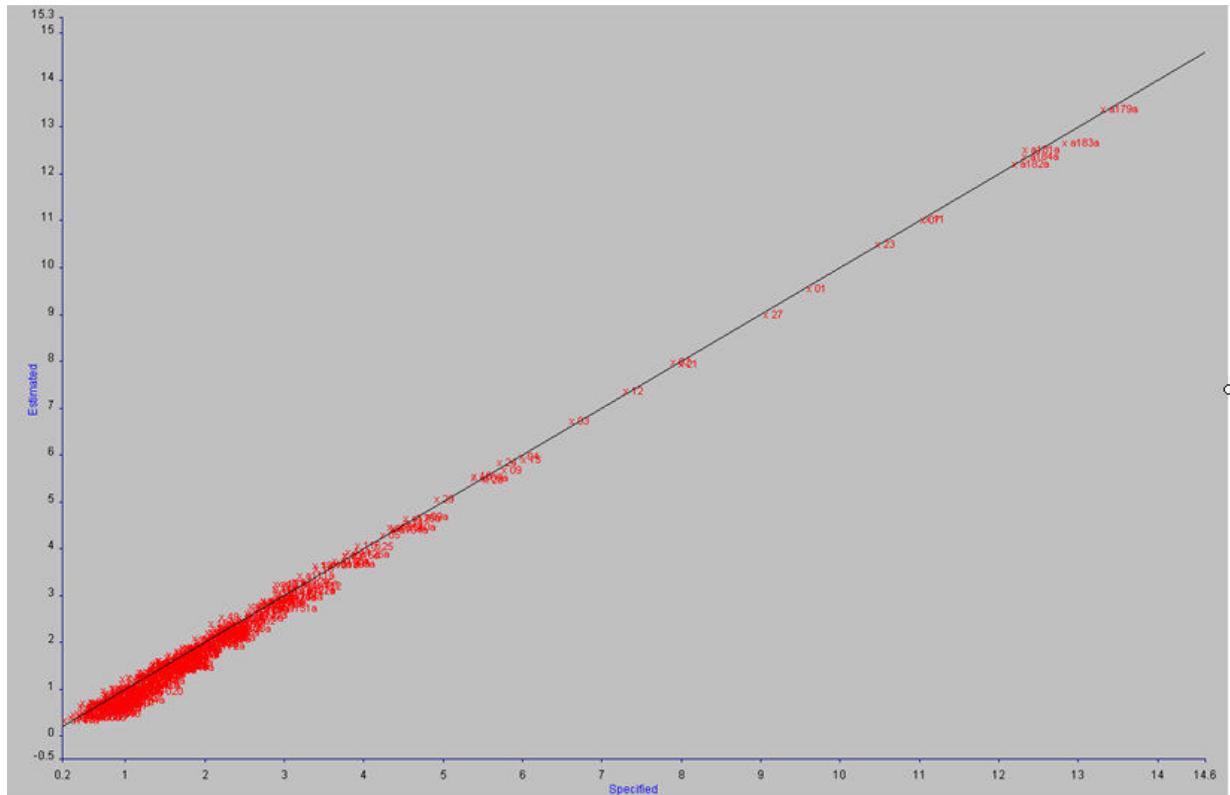


Figura 5: Carbono estimado vs carbono especificado

A figura 6 mostra a linha limite dada pela regressão multivariada e todos os valores acima da linha paralela ao eixo x são considerados *outliers*. Como algumas amostras outliers já foram retiradas do modelo, a nova calibração respondeu com bons resultados, não apresentando amostras anômalas.

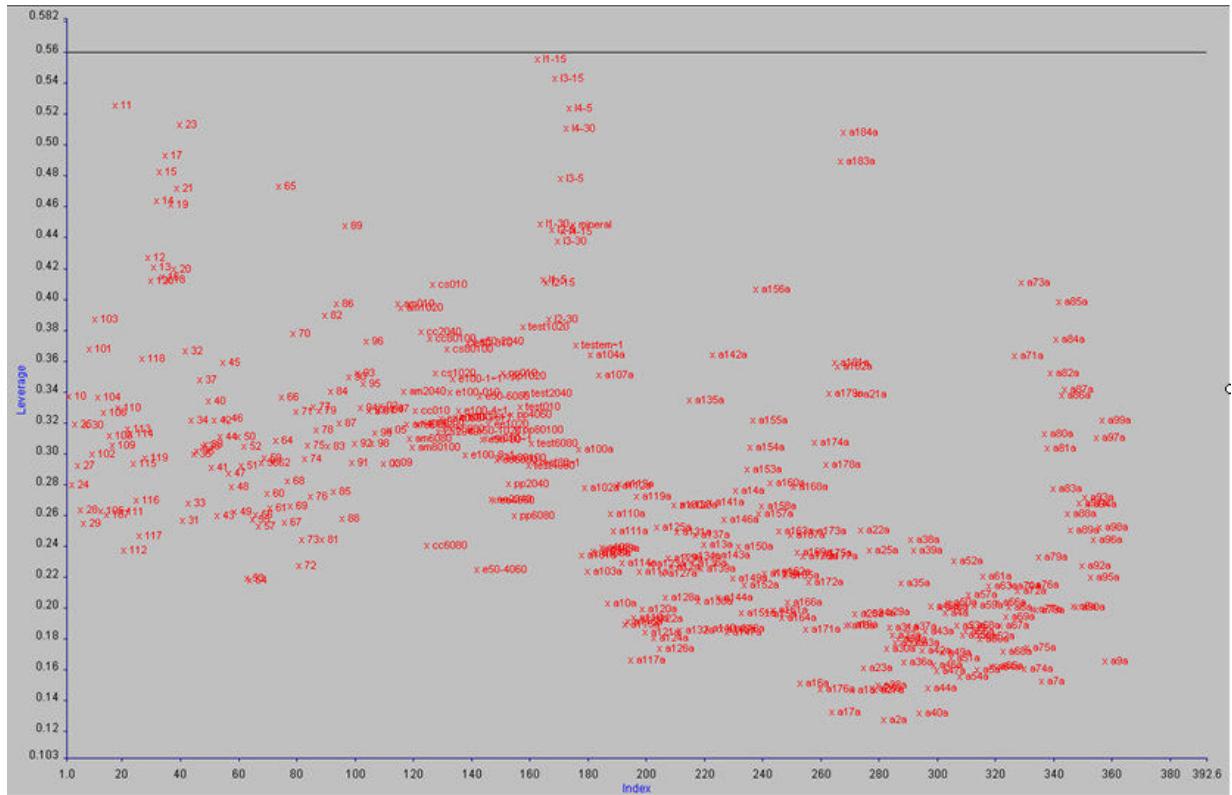


Figura 6: Representação do “Standard Leverage”

A figura 7 apresenta a linha limite do espectro de absorbância que pode ser caracterizado pela regressão. Picos acima da linha paralela ao eixo x são considerados anômalos, e como se observa neste gráfico não há discrepâncias na calibração do modelo.

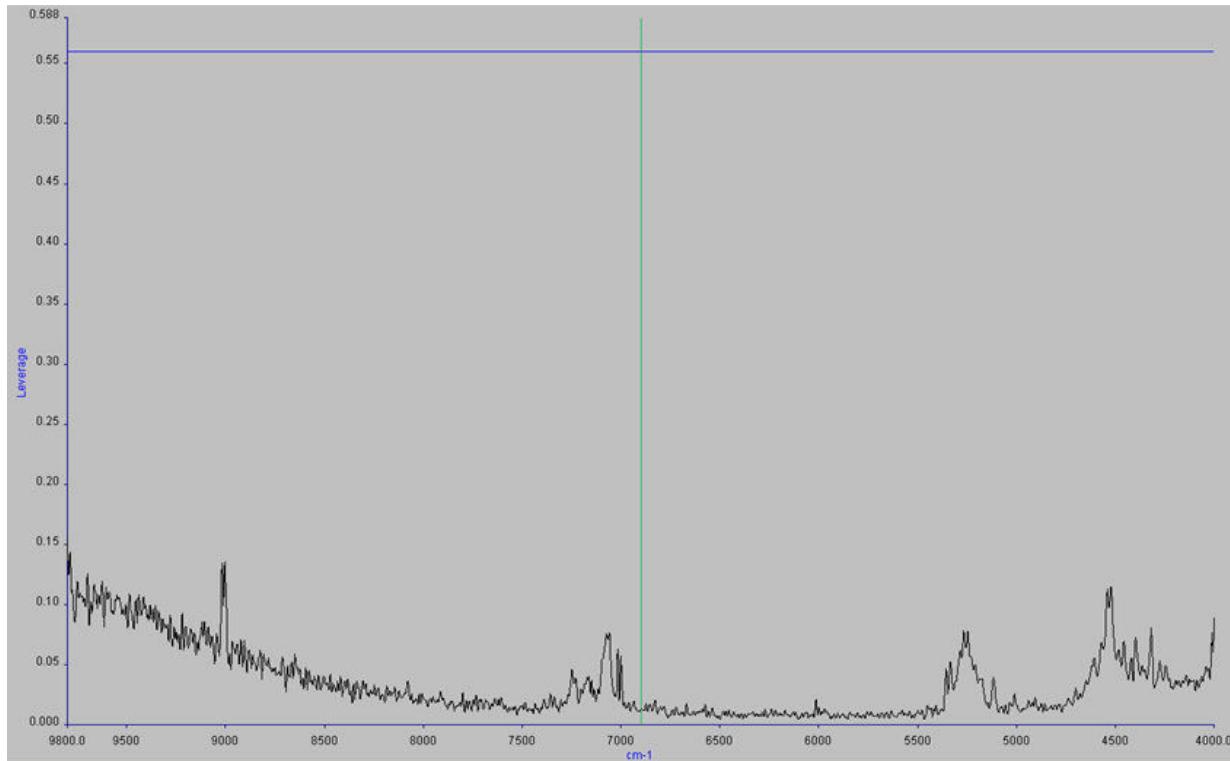


Figura 7: Variable Leverage

Na figura 8, são analisadas as componentes principais, PC_0 vs PC_1 . É possível observar o perfil dos resultados para cada componente principal, revelando tendências e agrupamentos. São observados 3 agrupamentos, com uma grande distinção das respostas da concentração de carbono pelas componentes principais. A análise da PC_1 retorna resultados a partir de características comuns estimadas entre as amostras, portanto estes agrupamentos podem mostrar tendências quanto a concentração da substância estudada das amostras de solo.

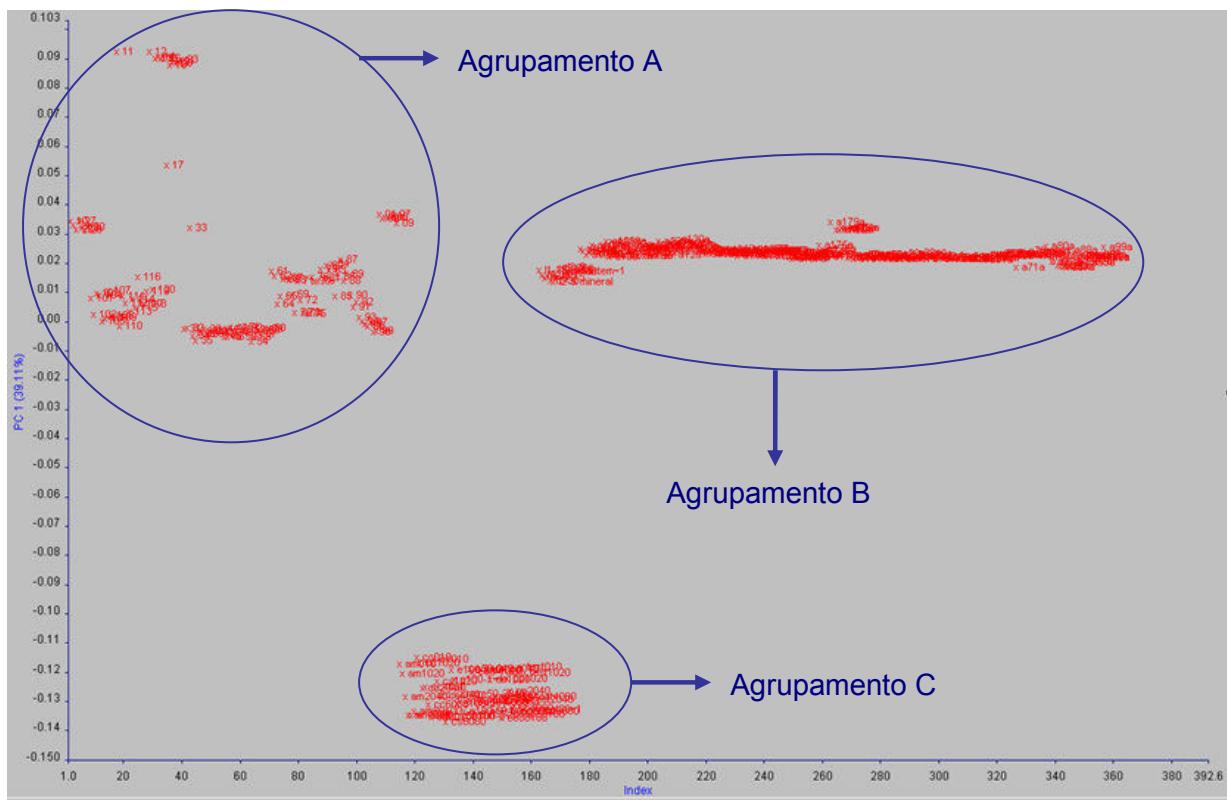


Figura 8: Análise de componentes principais. PC_0 vs PC_1 , grupos e tendências no modelo.

As [figuras 9, 10 e 11](#) revelam os três agrupamentos, A B e C, focados separadamente. Pode ser observado uma maior homogeneidade na distribuição espacial das amostras nas figuras 10 e 11. Quanto à origem das amostras, na figura 9, onde é apresentado o agrupamento A, há uma grande concentração de amostras provenientes de solos do Quênia, onde sub-agrupamentos são encontrados devido a grande variedade nas características dos solos analisados, tanto na concentração de carbono como nas propriedades físico-químicas, além de estarem submetidos a diferentes tipos de culturas agrícolas. Na figura 10, onde é apresentado o agrupamento B, são encontrados as amostras de solo de São Carlos, submetidas aos diferentes tipos de adubação com resíduos agrícolas, que são observados em um próximo ao eixo y, no sub-agrupamento B-1. Já o sub-agrupamento central do gráfico tem origem nas amostras do Peru, que como as amostras do Quênia apresentam uma diversidade grande em características individuais e quantidade de carbono. Na figura 11, onde é apresentado o agrupamento C são encontradas as amostras de solo de Cabrália Paulista, tratadas com efluente em diferentes concentrações.

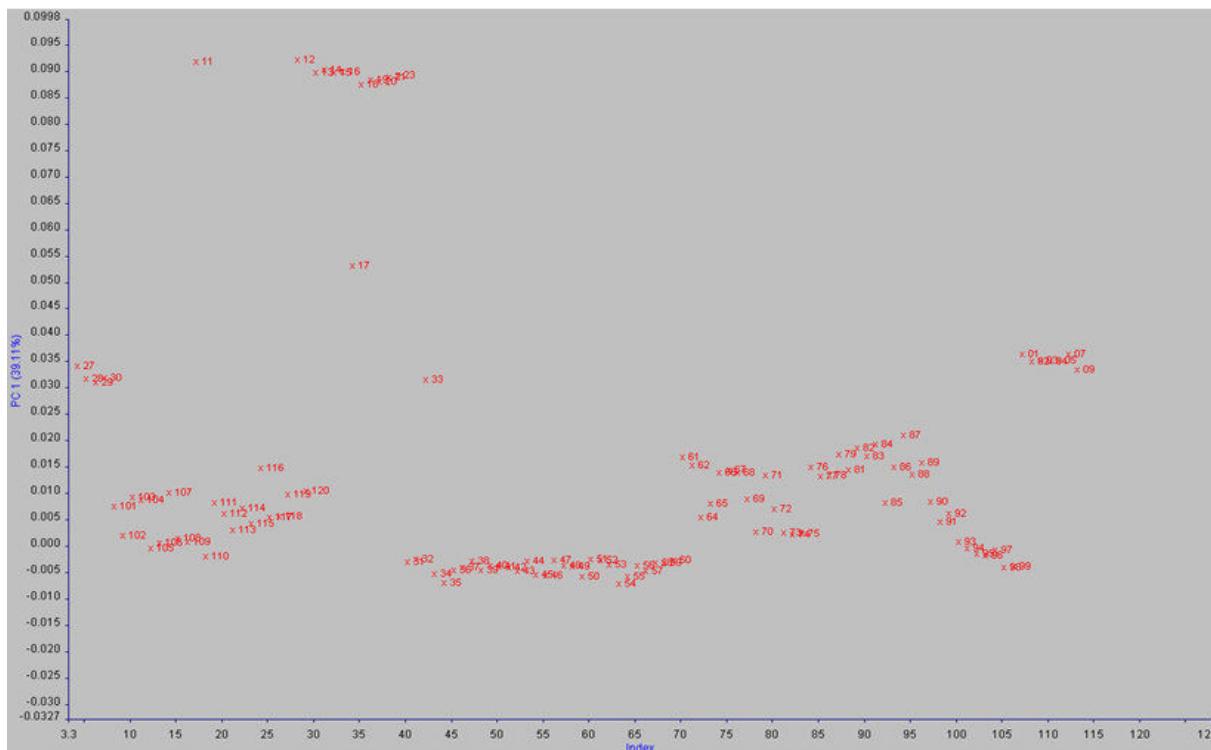


Figura 9: Agrupamento A em PC_0 vs PC_1 .

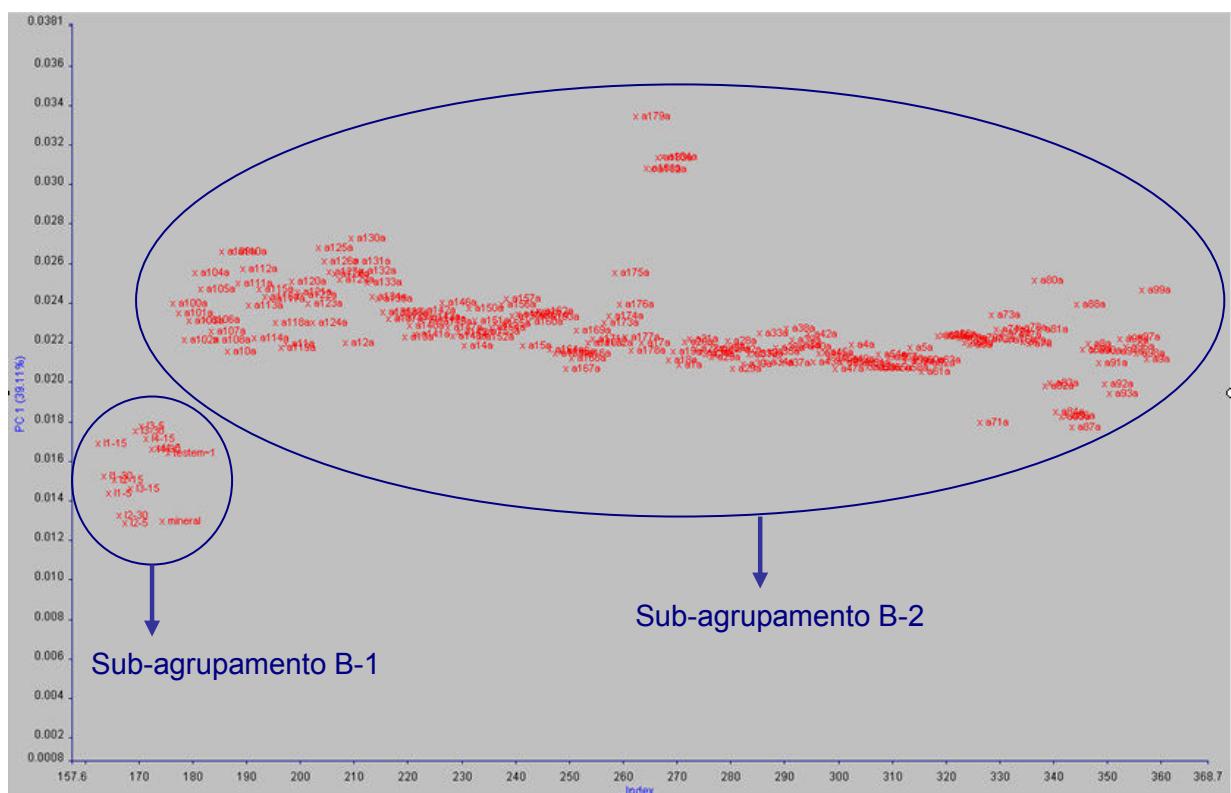


Figura 10: Agrupamento B em PC_0 vs PC_1 .

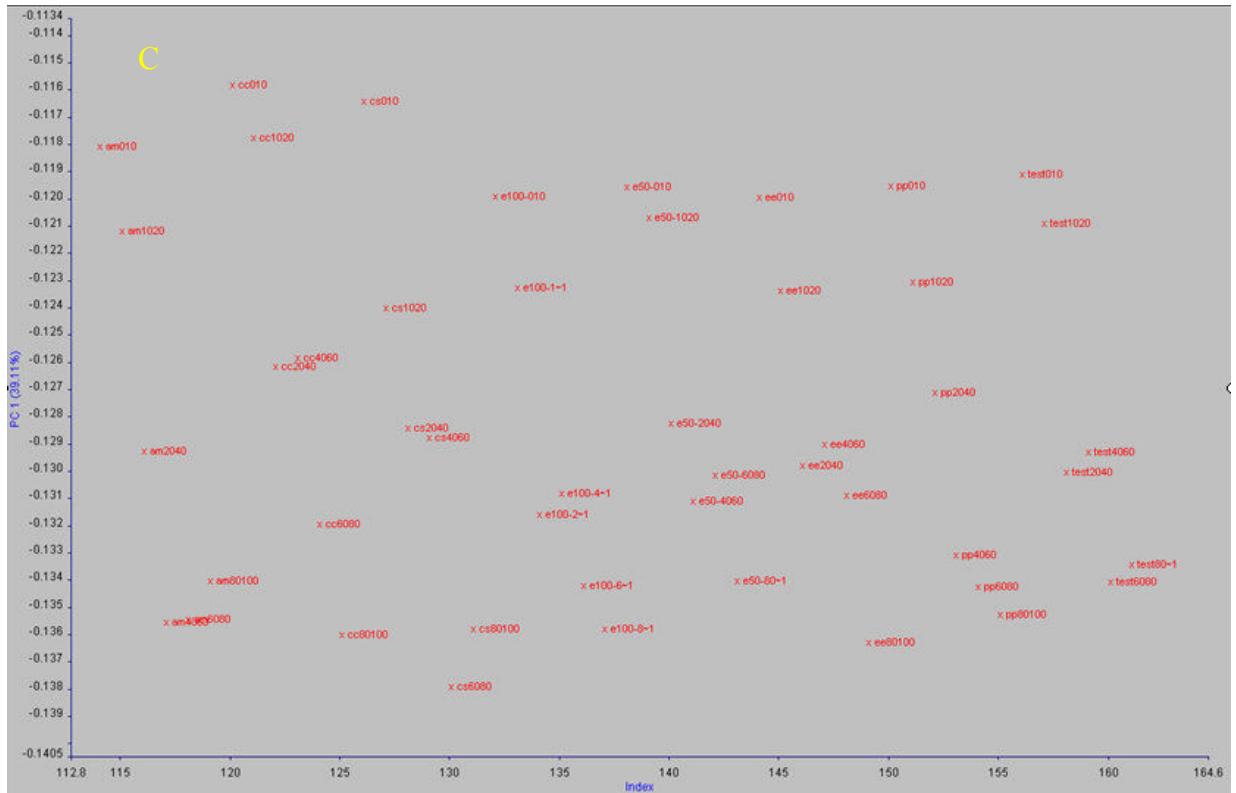


Figura 11: Agrupamento C em PC₀ vs PC₁.

Na figura 12 são analisadas a primeira e segunda componentes principais, PC₂ vs PC₁. Juntas, apresentam uma variância de 67,28%. É possível observar diversos agrupamentos, D, E e F na modelação, mostrando tendências de separação em outros modelos, ou identificando novos valores necessários para construir grupos. Esta resposta do gráfico da primeira componente principal versus a segunda componente revela tendências entre as amostras quanto a similaridade dos espectros e sua correlação estatística, respondendo quanto as características particulares das amostras, a partir da calibração da substância analisada.

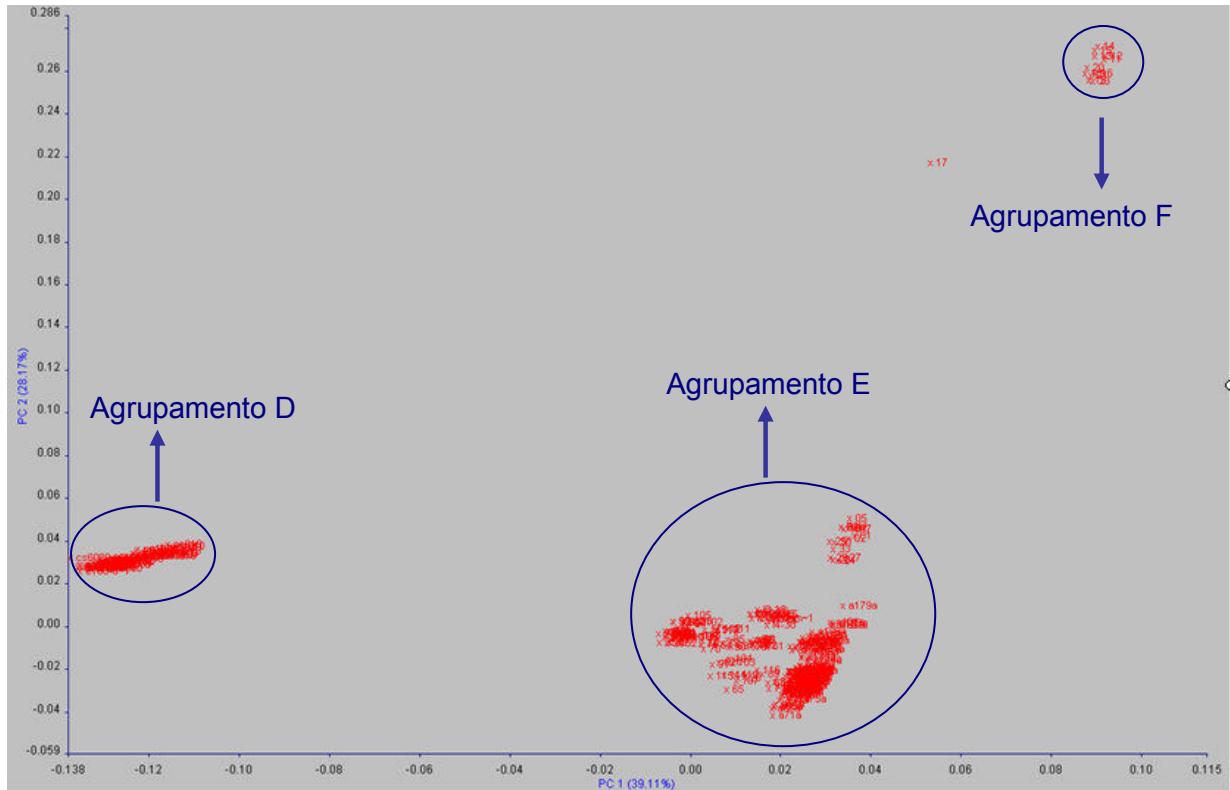


Figura 12: PC₁ vs PC₂, agrupamentos para possíveis divisões do modelo.

Pode ser observada na figura 13, a distribuição aleatória residual. Esta análise revela amostras com alto resíduo de Student, portanto quando estas apresentam grande valor no eixo “residual” devem ser excluídas da calibração. Neste procedimento nenhuma amostra foi considerada anômala a tendência do modelo.

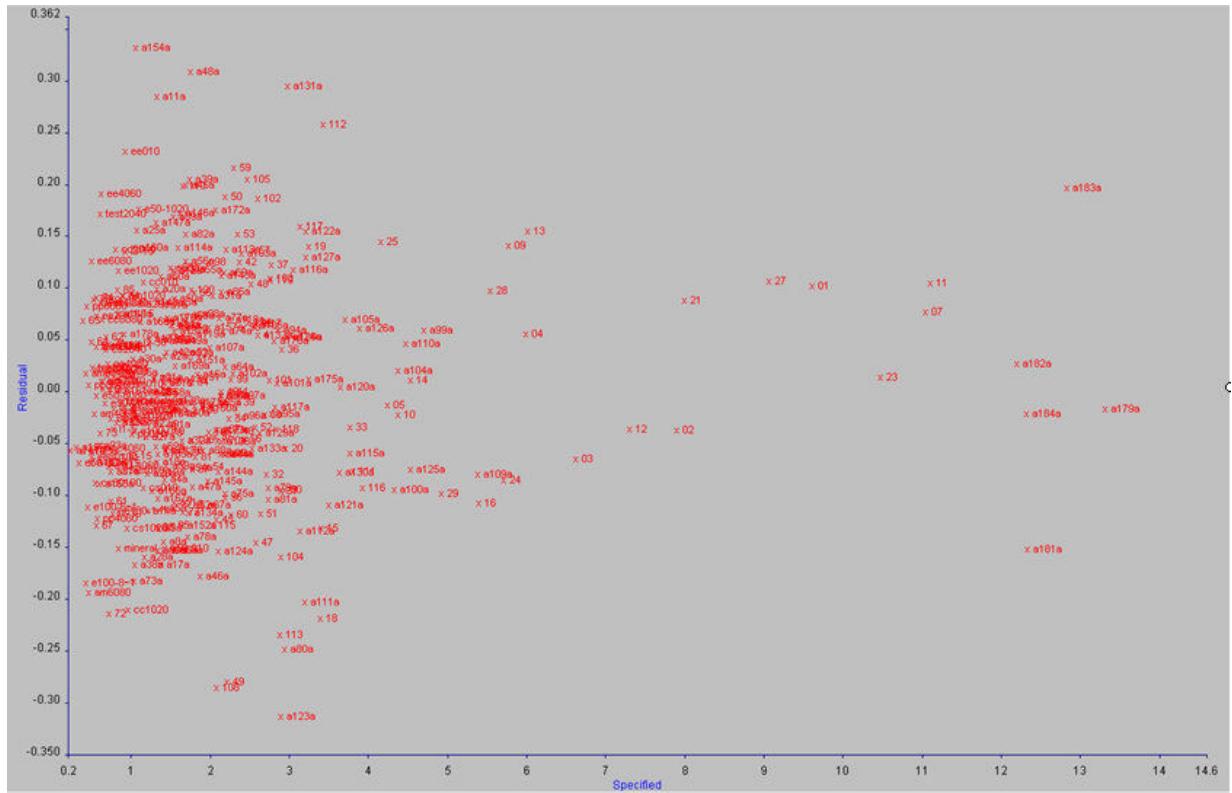


Figura 13: Distribuição residual.

A figura 14 representa o resíduo de Student versus “leverage”. Este resultado da calibração responde apresentando pontos que podem ser considerados outliers na modelagem. Amostras com alto valores de resíduo, ultrapassando a reta paralela ao eixo x podem conter erros da concentração de carbono estimada e amostras apresentadas acima da reta paralela ao eixo y e x devem ser excluídas do modelo, pois são consideradas anômalas. Neste processo de calibração não foi observado nenhum dos casos acima, portanto as amostras representam alta correlação pela calibração PLS.

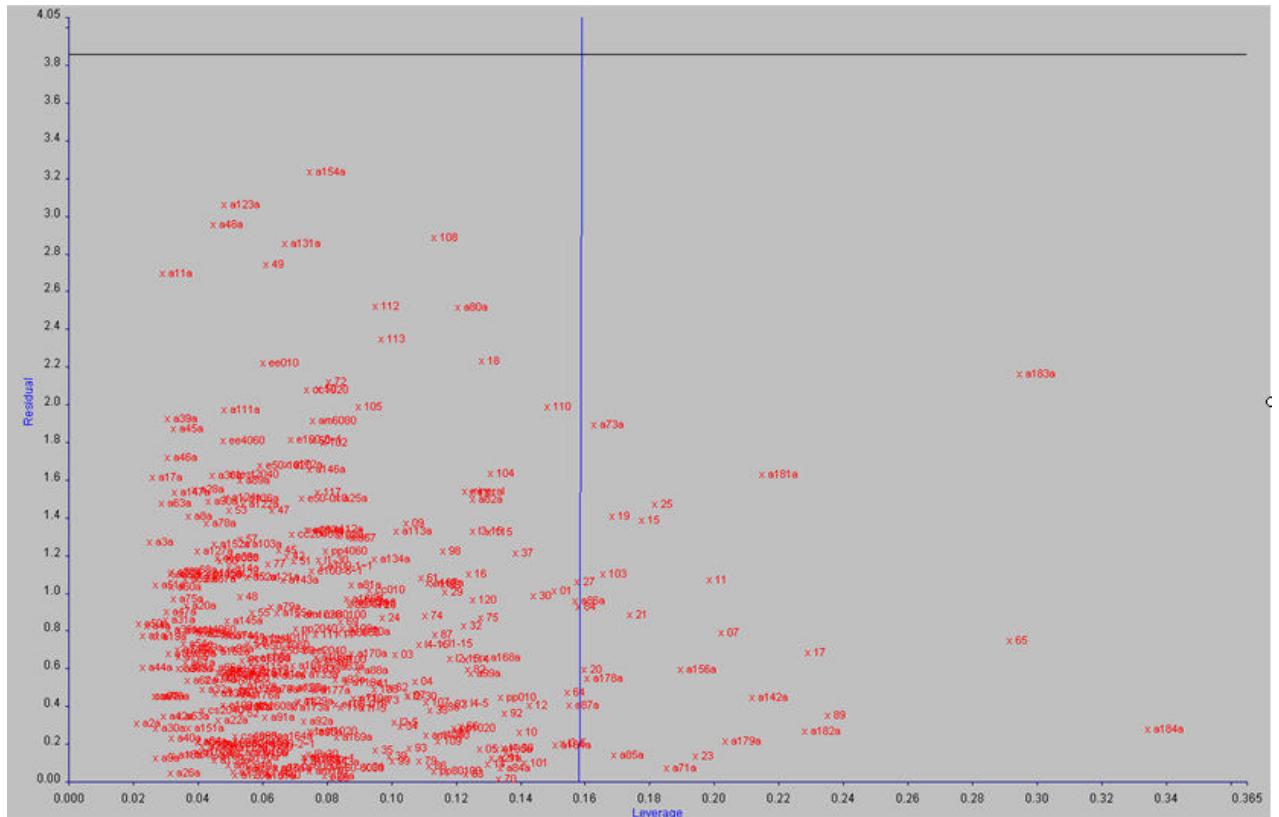


Figura 14: Avaliação de Outliers.

Para validação da metodologia foram escolhidas ao acaso 49 de 361 amostras, 13,5% do total, retiradas uma por vez do modelo e utilizando a ferramenta de predição (Predict) no software Spectrum Quant+. Assim encontraram-se os valores estimados de carbono pelo modelo de regressão, que foram comparados aos valores reais de carbono, inseridos na calibração. Foi feita então uma análise matemática, como mostra a tabela 6.

Tabela 6: Análise estatística do erro da estimativa de carbono no modelo de regressão

Média erro %	5,88
Erro maximo %	32,64
Erro mínimo %	0,15
Desvio médio erro	4,17
Desvio padrão erro	5,78
% amostras analisadas	13,50

Tabela 7: Cálculo da porcentagem de erro da estimativa de carbono no modelo de regressão.

Amostras	%C modelo	%C referência	Erro	[erro]	%erro
85	0,80	0,71	-0,0954	0,09	13,54
6	19,26	14,52	-4,74	4,74	32,64
Cc010	1,13	1,03	-0,10	0,10	10,03
e50-80~1	0,32	0,39	0,07	0,07	18,20
Pp2040	0,68	0,60	-0,08	0,08	13,94
A17	1,35	1,52	0,17	0,17	11,22
A37	0,72	0,80	0,08	0,08	10,01

Das 49 amostras submetidas a análise de correlação do valor estimado e específico apenas 7 apresentaram erros maiores que 10%, e a média de erro na resposta estimada de carbono é de 5,8%, Observa-se que amostras com concentrações muito baixas e muito altas de carbono apresentam os maiores erros na correlação, como nas amostras 85, 6, cc010, e50-80~1, pp2040, a17, a37, com respectivos erros de 0,80%, 19,26%, 1,13%, 0,32%, 0,68%, 1,34%, 0,72%, Isto provavelmente se deve a necessidade de maior inserção de amostras com similares características ao modelo, ou propondo a divisão em sub-modelos, calibrando o modelo separadamente de acordo com tendências de agrupamento ou características similares dos solos, em relação a quantidade de carbono, tornando assim o modelo mais robusto e preciso, Nas baixas concentrações o erro tende a ser maior, pois estão próximas ao limite de medição do equipamento de análise elementar,

Na figura 15 é representada a porcentagem de carbono estimado pelo modelo e seus respectivos erros de calibração e na figura 16 um comparativo da porcentagem de erro entre a concentração de carbono específico e estimado, em relação a média total da porcentagem de erro no grupo amostral estudado,

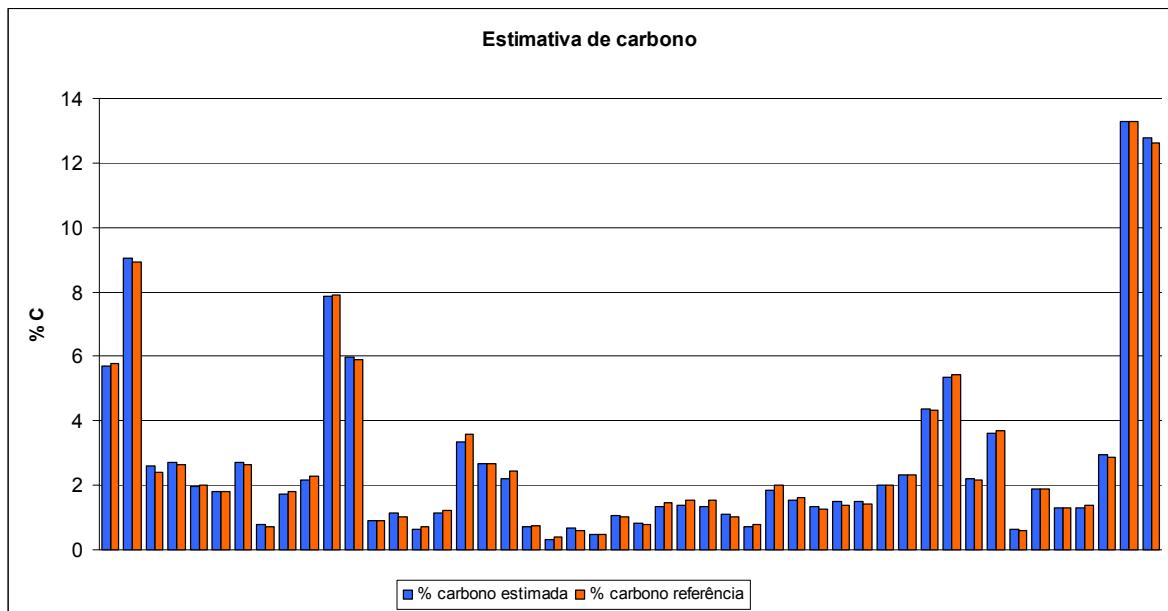
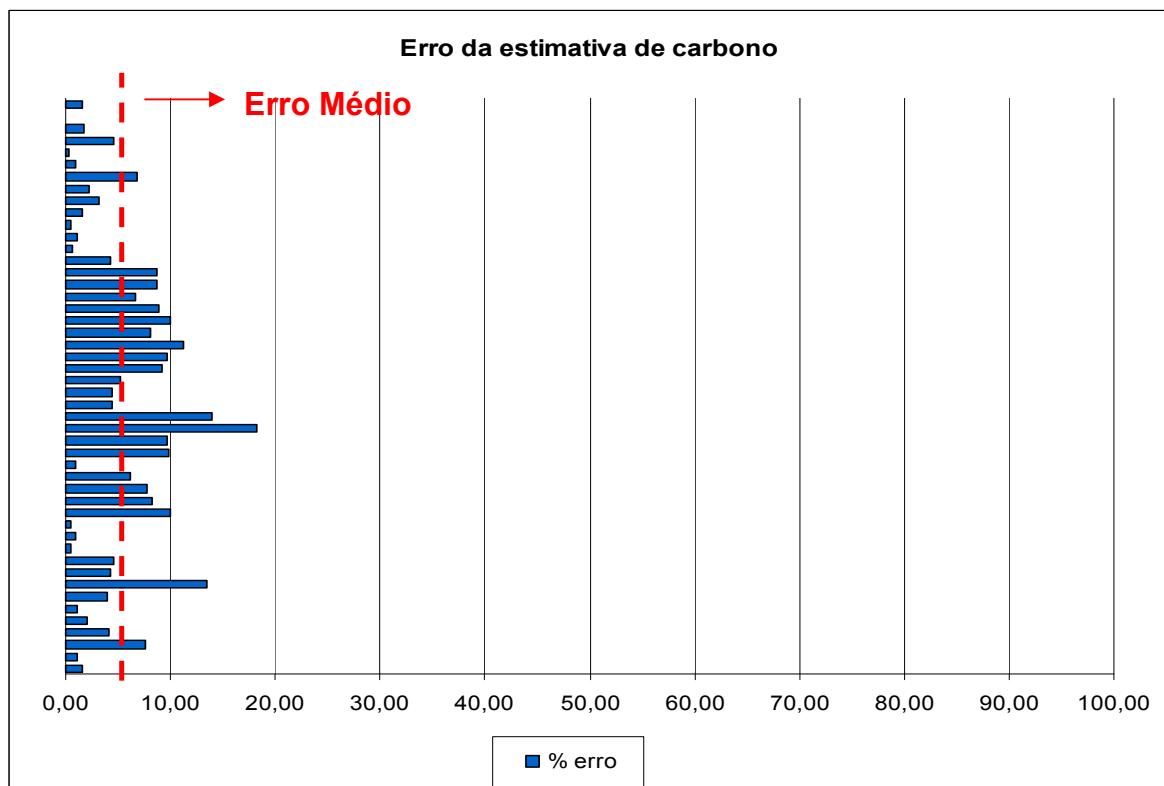


Figura 15: Quantidades de carbono (%) estimados pelo modelo



Os gráficos representados pelas análises matemáticas e estatísticas mostraram ótimas respostas de calibração, como baixa quantidade de pontos outliers, grande homogeneidade da influência individual na modelação, correlação entre a concentração de carbono e específica próxima a 100%, componentes principais relevando tendências, grupos e sub-grupos, baixos resíduos de Student e capacidade de analisar e relacionar amostras de solo com distintas características, de diferentes origens e com concentrações de carbono variadas,

6. Conclusão

O desenvolvimento do modelo de quantificação de carbono dos solos, a partir da espectroscopia de infravermelho próximo com apoio da regressão estatística PLS, respondeu ser uma ferramenta conveniente de predição. Os resultados obtidos com a calibração multivariada retornaram altos valores de correlação entre as medidas específicas e os dados estimados,

O fato de o modelo ter sido construído a partir de um banco de amostras de solo com grande variedade em relação a sua origem, suas propriedades, ao tipo de cultura e tratamento que foram submetidas e sua concentração de carbono, torna-o robusto e passível a menores erros nas estimativas,

Portanto, o estudo realizado mostra como são grandes as possibilidades do NIRS no desenvolvimento de novas técnicas de predição de carbono, abrindo novos caminhos para sua análise rápida, com baixo custo e precisa, Adicionalmente é possível também ampliar o uso do equipamento em laboratório, expandindo e disseminando a tecnologia com seu uso portátil, que deverá conclusivamente ser uma importante ferramenta de quantificação e caracterização dos aportes de carbono no ecossistema terrestre,

7. Referências

BAEDE, A.P.M.; AHLONSOU, E.; DING, Y.; SCHIMEL, D. Climate Change 2001: The Scientific Basis, In: HOUGHTON, J.T.; DING, Y.; GRIGGS, D.J.; NOGUER, M.; VAN der LINDEN, P.J.; DAI, X.; MASKELL, K.; JOHNSON, C.A. Cambridge University Press: Cambridge, cap, 1, 2001.

BARBOSA, L.C.A. Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos, Ed UFV, Viçosa, p.13-60, 2007.

BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M.B. Chemometrics: A practical guide. New York: Ed John Wiley, p.46-47, 1998.

CANZIANI, O.F.; DIAZ, S.; CALVO, E.; CAMPOS, M.; CARCAVALLO, R.; CERRI, C. C.; GAY-GARCIA, C.; MATA, L.J.; SAIZAR, A.; ACEITUNO, P.; ANDRESEN, R.; BARROS, V.; CBIDO, M.; FUENALISA-PINCE, H.; FUNES, G.; GALVÃO, C.; MORENO, A.R.; VARGAS, W.M.; VIGLIZAO, E.F.; DE ZUVIRIA, M. The Regional Impact of Climate Change: In An Assessment of Vulnerability. WATSON, R.T.; ZINYOWERA, M.C.; MOOS, R.H. Cambridge University Press: Ed Cambridge, 1998.

CREASER, C.S.; DAVIES, A.M.C. Near infrared spectroscopy, In Analytical applications of spectroscopy. Royal Society of Chemistry, London, p.1–1721, 1988.

FERREIRA, M.M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Mineralogia de fração de argila e estrutura de latossolos da região sudeste do Brasil. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.23, p.507-514, 1999.

GAUDARD, D.M. A origem do Mercado de Crédito do Carbono, Ministério de Minas e Energia, Disponível em: <<http://www.conpet.gov.br/artigos>> Acesso em: 10 de outubro de 2011.

INDERMUHLE, A.; STOCKER, T.F.; JOOS, F.; FISCHER, H.; SMITH, H.J.; WAHKLEN, M.; DECK, B.; MASTOIANNI, D.; TSCHUMI, J.; BCLUNIE, T.; MEYER, R.; STAUFFER, B. Nature, v.398, p.121, 1999.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change; Climate Change 1992: The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment, Cambridge University Press: Ed Cambridge, 1992.

KIEHL, E.J. Manual de Edafologia, Relações Solo – Planta, São Paulo: Agronômica, Cap.15,1979.

KYOTO Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, 1997, Disponível em: <<http://www.un.org/millennium/law/xxvii-23.htm>>, Acesso em: 10 de outubro de 2011.

LAL, R. Global Climate Newsletter, p.37, 1999.

LUCHESE, E.B.; FÁVERO, L.O.B.; LENZI, E. Fundamentos da química do solo: teoria e prática, Rio de Janeiro: Ed Freitas Bastos , p.159, 2002.

MACHADO, P.L.O.A. Carbono do solo e a mitigação da mudança climática global. Química, Nova, v.28, p.239-334, 2005.

MACHADO, P.L.O.A.; FREITAS, P.L. In Sustainable Agriculture and the International Rice-Wheat System; LAL, R.; HOBBS, P.R.; UPHOFF, N.; HANSEN, D.O: New York, cap, 18, 2004.

MACHADO, P.L.O.A.; BERNARDI, A.C.C.; SANTOS, F.S. Métodos de Preparo de Amostras e de Determinação de Carbono em Solos Tropicais. Embrapa Solos, (Embrapa Solos, Documentos 19), p.1-9, 2003.

MACHADO, P.L.O.A. Mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL): funcionamento, pontos críticos e possibilidades para alguns sistemas agrícolas no Brasil, Rio de Janeiro: Embrapa Solos, (Embrapa Solos, Documentos, 41) p.28, 2002.

MALINOWSKI, E.R. Factor analysis in chemistry. Ed John Wiley & Sons, New York, 1991.

MCCARTY, G.W.; REEVES, J.B, III.; REEVES, V.B.; FOLLETT, R.F.; KIMBLE, J.M. Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurement. *Soil Science Society of American Journal*, v.66, p.640–646, 2002.

MITTELMANN, A.; SOUZA SOBRINHO, F.S.; OLIVEIRA, J.S.; FERNANDES, S.B.V.; LAJÚS, C.A.; MIRANDA, M.; ZANATTA, J.C.; MOLETTA, J.L. Avaliação de híbridos comerciais de milho para utilização como silagem na Região Sul do Brasil. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.35, p. 684-690, 2005.

MURRAY, I.I.A., COWE. Making light work: Advances in near infrared spectroscopy, Ed Weinheim, New York, 1992.

PACHECO, M.R.P.S.; HELENE, M.E.M, Atmosfera, fluxos de carbono e fertilização por CO₂. *Estudos avançados*, v.4, p.204-220, 1990.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. *Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*, 2,ed, Fort Worth: Harcourt Blace College, p.581, 1996.

SCHARPENSEEL, H.W. *Geoderma*, v.1, p.79, 1997.

SEGNINI, A.; dos SANTOS, L.M.; da SILVA, W.T.L.; MARTIN-NETO, L.; BORATO, C.E.; MELO, W.J.; BOLONHEZI, D. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solo com altos teores de Fe (Latossolos). *Química Nova*, v.31, p.94-97, 2008.

SENA, M.M.; POPPI, R.J.; FRIGHETTO, R.T.S., VALARINI, P.J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. *Química Nova*, v.23, p.547-556, 2000.

WATSON, R.T.; NOBLE, I.R.; BOLIN, B.; RAVINDRANATH, N.H.; VERARDO, D.J.; DOKKEN, D.J, *Land use, land-use change and forestry: a special report of the IPCC*. Cambridge: Cambridge University Press, p.377, 2000.

WETZEL, D.L, Near-infrared reflectance analysis: Sleeper among spectroscopic techniques, Analytical Chemistry, v.55, p.1165A–1176A, 1983.

WORKMAN, J.J, Jr. Interpretive spectroscopy for near infrared, Applied Spectroscopy Review, p. 251–320, 1996.