Universidade de São Paulo
Centro de Energia Nuclear na Agricultura

ANGÉLICA JACONI

O uso da espectroscopia no infravermelho próximo na quantificação de carbono em solos sob o cultivo de cana-de-açúcar

Piracicaba
2011

ANGÉLICA JACONI

O uso da espectroscopia no infravermelho próximo na quantificação de carbono em solos sob o cultivo de cana-de-açúcar

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear da Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e Meio Ambiente

Orientadora: Prof. Dra. Brigitte Josefine Feigl

Piracicaba

2011

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Jaconi, Angélica
O uso da espectroscopia no infravermelho próximo na quantificação de carbono em solos sob o cultivo de cana-de-açúcar / Angélica Jaconi; orientadora Brigitte Josefine Feigl. - - Piracicaba, 2011.
52 f.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Ciclos biogeoquímicos 2. Espectroscopia infravermelha 3. Química analítica instrumental 4. Química dos solos I. Título

CDU 543.422.3-74:631.417.1

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Dalmo e Conceição,
Aos meus familiares,

OFEREÇO

A Deus, porque é fiel

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Profª Drª Brigitte J. Feigl, pela amizade, confiança, apoio e orientação em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Clemente Cerri, que contribuiu pela minha formação acadêmica nestes cinco anos de ensinamento e pela amizade construída.

Ao Prof. Dr. Célio Pasquini pela contribuição cientifica, discussões e sugestões na etapa de quimiometria deste trabalho.

A minha mãe e meu pai, que me deram a oportunidade desta conquista, sempre ao meu lado me apoiando.

Aos meus irmãos Andréa e Adriano, minha vozinha Judith, meus sobrinhos Gui, Gu e Pedro, meus cunhados Sô e Chico, pela paciência e compreensão.

Ao Leonardo, pela paciência, compreensão, apoio, incentivo e carinho, muito obrigada.

As minhas queridas amigas que sempre torceram por mim nesta realização, Arícia, Carol, Elo, Elosinha, Jaque, Ká, Lú, Mari, Marília e Te, e pelos momentos de lágrimas e felicidade compartilhados.

Ao Gera, Murilo e Magale, pela amizade e pelas discussões filosóficas e apoio.

Aos meus amigos do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Adriana, Arlete, André, Lammel e Leidi, pela colaboração neste trabalho, pela paciência e acima de tudo pelos momentos alegres compartilhados.

Aos demais colegas do LBA, muito obrigada.

Ao pessoal do LBA, Lili, Zezinho, Sandra, Dag, Ralf, João e Admilson, pessoas importantíssimas para o andamento das pesquisas deste laboratório, essenciais neste trabalho.

Ao Laboratório Biogeoquímica Ambiental do CENA/USP, pela estrutura fornecida para a realização deste trabalho.

A CPG pela atenção e paciência.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

E principalmente a Deus, pelas oportunidades concedidas na minha vida.

RESUMO

JACONI, A. **O uso da espectroscopia no infravermelho próximo na quantificação de carbono em solos sob o cultivo de cana-de-açúcar**. 2011. 52 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

A metodologia da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS – Near Infrared Spectroscopy), recentemente empregada em várias áreas da ciência do solo associada à quimiometria, está sendo utilizada na quantificação de atributos químicos e físicos do solo. Esta técnica rápida, não destrutiva, reprodutiva e de baixo custo fundamenta-se na medida da intensidade de absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho próximo. De um modo geral, a NIRS tem se mostrado uma ferramenta válida para quantificar o teor de carbono (C) em amostras de solo. A importância da determinação do teor de C no solo reside no fato de representar a fixação do CO_2 atmosférico na forma de matéria orgânica do solo (MOS), um compartimento chave do ciclo global deste elemento. O manejo sustentável dos agrossistemas deve assegurar a manutenção dos teores de carbono através da restituição de matéria orgânica ao solo. No caso da cultura de cana de açúcar, a substituição do sistema de colheita de manual com prévia queima da palhada (cana queimada) para mecanizada (cana crua) em que a palhada permanece sobre o solo, favorece o acúmulo e a diferenciação do teor de C no solo. O presente trabalho teve como objetivo comparar a metodologia NIRS, associada à quimiometria, com o método de referência tradicional da combustão a seco na quantificação do teor de C em amostras de solo provenientes do agroossistema cana-de-açúcar. Foram analisadas amostras de solo provenientes de três situações: cana queimada, cana crua e uma área nativa, totalizando 450 amostras, apresentando respectivamente teores médios de C de 18,30, 22,36 e 24,72 g kg^{-1}. Modelos de calibração foram ajustados utilizando PLS nos dados espectrais, submetidos a 1ª derivada suavizados com *Savitz Golay* alisados com janela 15. As amostras foram aleatorizadas e divididas em 3 partes iguais, sendo 2/3 das 450 amostras para a calibração e validação cruzada e 1/3 para validação externa. Os parâmetros quimiométricos para a avaliação da qualidade do modelo escolhido foram: RMSEC, RMSECV, RMSEP, R^2, BIAS, CV% e RPD. Os resultados de RMSEC> 1,93, RMSEP > 1,90, satisfatórios R^2 0,94. Na área nativa obteve-se RMSEP 1,53 e R^2 0,95, e na área de cana queimada RMSEP 1,90 e R^2 0,50. Ao comparar as técnicas, de referência e NIRS, demonstrou que a técnica de referência tem SD 0,12 e CV% 0,65 e a técnica NIRS SD 0,18 e CV% 0,18, provando a eficiência do emprego da NIRS para a determinação de C no solo.

Palavras-chave: Espectroscopia NIR. Carbono. Solo. Cana de açúcar.

ABSTRACT

JACONI, A**. The use of near infrared spectroscopy in the quantification of carbon in soils under sugar cane crop**. 2011. 52 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

The methodology of near infrared spectroscopy, recently used in several areas of soil science associated with chemometrics, has been used in the quantification of chemical and physical soil attributes. This rapid, nondestructive, reproductive and low cost technique is based on the measurement of the intensity of the electromagnetic radiation absorption in the near infrared region. In general, the NIRS has been proved as an effective tool to quantify the carbon (C) content in soil samples. The importance this determination is that it represents the fixation of atmospheric CO_2 as soil organic matter (SOM), an important compartment of the global C cycle. The sustainable management of agro-systems must assure the maintenance of the carbon levels through the restoration of soil organic matter. In case of sugar cane crop, the replacement of the manual cutting system, preceded by residue burning (pre–harvest burning), by mechanized harvest (raw sugar cane) where the straw remains on the field, favors the accumulation and differentiation of the C content in the soil. This study aimed to compare the NIRS methodology, associated with chemometrics, to the traditional reference method of dry combustion quantifying the C content in soil samples from the sugar cane agro-system. Soil samples from three situations were analyzed: burnt sugar cane, raw sugar cane and a native area, totalizing 450 samples, with levels of respectively 18.30, 22.36 and 24.72 g C kg^{-1}. Calibration models were adjusted using PLS in the spectral data, submitted to the first derivative and smoothing with Savitz Golay with window 15. Samples were randomized and divided into 3 parts: 2/3 of the 450 samples were designated to calibration and cross validation, and the odder 1/3 to external validation. The chemometrics parameters RMSEC, RMSECV, RMSEP, R^2, BIAS, CV% and RPD were chosen to estimate the quality of the model. The results of RMSEC> 1.93, RMSEP> 1.90, and R^2 0.94 were satisfactory. In the native area a range of RMSEP 1.53 and R^2 0.95 was obtained, while in the area of burnt sugar cane it was R^2 0.50 and RMSEP 1.90. Comparing the reference technique and NIRS, the first showed a SD 0.12 and CV 0.65%, while a SD 0.18 CV 0.81% was obtained for the second, proving the efficiency of the use of NIRS to determine C content in soil.

Keywords: NIR spectroscopy; Carbon; Soil; Sugar cane

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição espacial dos municípios produtores de cana de açúcar no Brasil. Fonte: ÚNICA, 2009. 17
Figura 2 - Região de detecção de grupos funcionais em NIRS..... 20
Figura 3 - Diagrama mostrando onde está inserida a quimiometria dentro do campo das ciências. 22
Figura 4 - Mapa de localização da cidade de Iracemápolis, SP. 26
Figura 5 - Distribuição do teor de carbono no solo..... 30
Figura 6 - Histograma da distribuição dos teores de C das 450 amostras .. 30
Figura 7- Distribuição do teor de C (a) área nativa (b) cana crua (c) cana queimada..... 31
Figura 8. - Espectros das 450 amostras de solo. 33
Figura 9 - Espectros submetidos ao pré tratamento..... 33
Figura 10. Variância das PCs. 35
Figura 11 - Escores das PC: (a) PC 1 x PC 2 ; (b) PC 3 x PC 1; (c) PC 2 x PC 3 36
Figura 12 - Pesos das PCs (a) PC-1; (b) PC-2; (c) PC-3 36
Figura 13 – Variáveis latentes (fatores): (a) todas as áreas, (b) área nativa, (c) cana crua, (d) cana queimada..... 38
Figura 14 - Coeficiente de Regressão: (a) todas as áreas, (b) área nativa, (c) cana crua, ... 39
Figura 15 - Escores das amostras de calibração, com o nível de confiança de 95%, Pesos das variáveis de calibração (a) todas as áreas, (b) área nativa, (c) cana crua, (d) cana queimada..... 40
Figura 16 - Calibração e Validação cruzada: (a) todas as áreas, (b) área nativa, (c) cana crua, (d) cana queimada 41
Figura 17 - Amostras de predição externa: (a) todas as áreas, (b) área nativa, (c) cana crua, ... 43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados da literatura 24
Tabela 2 - O método de calibração foi empregado das seguintes formas 28
Tabela 3 - Teores de areia, argila e silte no solo das áreas experimentais 29
Tabela 4 - Sensibilidade do método de referência 32
Tabela 5 - Sensibilidade NIRS 34
Tabela 6 - Porcentagem da variância acumulada para a análise de dados da PCA 35
Tabela 7 - Relação de amostras *Outliers* 37
Tabela 8 - Parâmetros de qualidade do modelo de calibração 42
Tabela 9 - Parâmetros de qualidade de previsão (validação externa) 42
Tabela 10 - Referências da literatura 44
Tabela 11 - Quadro comparativo das técnicas 45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BIAS - Erro sistemático

C - Carbono

CV - Coeficiente variação

MOS - Matéria orgânica do solo

NIRS – Espectroscopia no Infravermelho Próximo (do inglês, Near Infrared Spectroscopy)

PC - Componente Principal (do inglês, Principal Component)

PCA - Análise de Componentes Principais (do inglês, Principal Component Analysis)

PLS - Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, Partial Least Squares)

R^2 - Coeficiente de correlação

RMSEC - Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Calibração (do inglês, Root mean Square Error of Calibration)

RMSECV - Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada (do inglês, Root Mean Square Error of Cross Validation)

RMSEP - Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão (do inglês, Root Mean Square Error of Prediction)

RPD - Razão da performace do desvio (do inglês, ratio performance to deviation)

SEP - Erro Padrão de Predição (do inglês, Standard error of prediction)

SD - Desvio padrão (do inglês, Standard deviation)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA 11
2 REVISÃO DE LITERATURA 14
2.1 Importância da quantificação de C no solo 14
2.1.1 Cultura de cana de açúcar 14
2.2 Métodos de análise 17
2.2.1 Oxidação por dicromato - Walkley & Black 18
2.2.2 Combustão a seco 19
2.3 Espectroscopia no infravermelho próximo 20
2.4 Quimiometria 21
2.4.1 Análise de componentes principais 23
2.4.2 Mínimos quadrados parciais 23
3 MATERIAL E MÉTODOS 26
3.1 Caracterização da área de estudo 26
3.2 Coleta de amostras de solo 26
3.3 Granulometria do solo 27
3.4 Análise referencia de C total 27
3.5 Espectroscopia no Infravermelho Próximo 27
3.5.1 Tratamento de dados - Quimiometria 28
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 29
4.1 Granulometria 29
4.2 Teor de C - Método de referência 29
4.2.1 Sensibilidade do método de referência 32
4.3 Teor de C - NIRS 33
4.3.1 Pré processamento 33
4.3.2 Sensibilidade do NIRS 34
4.3.3 PCA 35
4.3.4 PLS 37
5 CONCLUSÕES 45
REFERÊNCIAS 46

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A MOS compreende uma complexa mistura de resíduos de plantas, animais e detritos microbianos, em várias fases de decomposição, representa o maior “poço” de carbono no ciclo de carbono global e desempenha um papel de fundamental importância nos ecossistemas, como por exemplo: (i) substrato essencial para o desenvolvimento de atividades biológicas no solo, (ii) agente estabilizador da estrutura do solo, e (iii) armadilha para poluentes orgânicos e inorgânicos.

A capacidade de armazenamento de C pelo solo depende do tipo de solo (mineralogia e textura), manejo, clima e cobertura vegetal. Em solos sob vegetação natural, a preservação da MOS tende a ser máxima, pois o revolvimento do solo é mínimo. Em áreas cultivadas, os teores de MOS tendem a diminuir, já que estas áreas estão mais expostas ao ataque de microrganismos em função do revolvimento e da desestruturação do solo (CORAZZA et al., 1999). Entretanto, o manejo dado aos resíduos culturais e ao solo pode contribuir para o aumento da capacidade deste em reter C por mais tempo. Nas regiões tropicais e subtropicais, onde as condições climáticas aceleram a atividade biológica, torna-se fundamental preservar e mesmo aumentar os estoques originais de MOS (BAYER et al., 2000). Em geral, o processo de decomposição é bastante acelerado nesses solos, podendo ocorrer reduções maiores que 50% nos estoques de C em menos de 10 anos de cultivo (SHANG; TIESSEN, 1997).

O solo desempenha importante papel na ciclagem de elementos químicos e na minimização dos impactos causados pelas mudanças climáticas globais, como sumidouro de CO_2. Desta forma, torna-se necessário o monitoramento continuo do estoque de carbono orgânico do solo, bem como de outras propriedades físicas, químicas e biológicas, pois estes refletem a dinâmica e qualidade do solo e do ambiente.

Portanto, mudanças nos estoques de C da vegetação e/ou do solo podem causar impactos significativos na concentração de dióxido de carbono (BERNOUX et al., 2002; POLWSON, 2005) e de outros gases do efeito estufa (GEE) na atmosfera (NEILL et al., 1997; SCHUMAN et al., 2002; KERR, 2005).

A biosfera terrestre armazena aproximadamente 1500 Pg (1 Pg = 1015 g) de C nos primeiros 100 cm de solo (BATJES et al., 1996; LAL, 2003) e outros 600 Pg C na vegetação (SCHIMEL, 1995; IPCC, 2007), que somados equivalem a três vezes a quantidade de C contida na atmosfera (HOUGHTON, 2003).

Os impactos das mudanças climáticas na América Latina e no Brasil são preocupantes, uma vez que o Brasil é o quarto maior emissor de gases de efeito estufa no planeta e mais de 70% destas emissões são devidas ao desmatamento da Amazônia.

O Brasil é considerado o maior produtor de cana-de-açúcar no mundo e conseqüentemente o principal exportador de etanol; porém estimativas indicam que a agricultura é responsável por 75% das emissões de CO_2, 91% das emissões de CH_4 e 94% das emissões de N_2O (CERRI; CERRI, 2007).

Diante desta situação é necessário o desenvolvimento de práticas agrícolas que conduzam a diminuição do impacto ambiental desta cultura, a fim de promover a sustentabilidade do etanol produzido a partir dela.

No entanto, para que se possam sugerir alternativas de manejo viáveis para ecossistemas complexos como o dos solos tropicais do Brasil, faz-se necessário a realização de estudos que avaliem de forma integrada, as informações sobre o solo, o clima e a vegetação da região como um todo.

E para alcançar este objetivo faz-se necessário o uso de técnicas analíticas rápidas, precisas e de baixo custo, associadas a análises estatísticas, uma vez que a quantidade de amostras e dados gerados é muito alta.

As técnicas mais utilizadas de determinação do C do solo são oxidação por dicromato (Método via úmida – WALKLEY; BLACK, 1934; SCHOLLENBERGER, 1927), por combustão (Método via seca), consideradas técnicas ultrapassadas, caras e geradoras de resíduos.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) surgiu há 40 anos e tem sido frequentemente aplicada, de forma vantajosa, para a determinação de moléculas orgânicas (DRENNEN et al., 1991). NIRS é uma técnica analítica que permite uma medida rápida, não destrutiva e de baixo custo de diversos constituintes da matéria, recentemente vem sendo utilizada na avaliação de carbono, nitrogênio, biomassa, entre outros.

- **Hipótese**
  - A espectrometria NIR é uma ferramenta válida para quantificar o teor de carbono de amostras de solo provenientes de agrossistemas.

- **Objetivo**
  - Comparar a espectroscopia no infravermelho próximo associada à quimiometria a um método de referência tradicional na quantificação do teor de C de amostras de solo provenientes do agrossistema cana-de-açúcar.
  - Objetivos específicos:

a) Ajustar um modelo de calibração para Latossolo vermelho;

b) Ajustar um modelo para os manejos de colheita aplicados ao agrossistema cana-de-açúcar (cana queimada e cana crua);

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Importância da quantificação de C no solo

Há aproximadamente 200 anos o homem vem interferindo massivamente no fluxo global de carbono. As ações decorrentes das atividades econômicas e industriais têm provocado alterações na biosfera, resultando na quase duplicação da concentração de GEEs na atmosfera (ROCHA, 2003).

Em 1998, a *Organização Mundial de Meteorologia* (WMO) e o *Programa Ambiental das Nações Unidas* (UNEP) estabeleceram o *Painel Intergovernamental de mudança Climática* (IPCC), que tem o objetivo de avaliar as informações científicas, técnicas e sócio-econômicas relevantes para a compreensão das mudanças climáticas, assim como seus impactos e as opções de adaptação e mitigação (SZAKÁCS, 2007)

O C do solo desempenha uma função de grande importância ambiental. A origem deste elemento, como em suas transformações no solo, composição química e em diferentes funções vêm sendo objeto de estudos há algum tempo (AMUNDSON, 2001).

O conhecimento sobre o estoque de carbono no solo permite que se demonstre o papel do solo na mitigação da mudança climática. O seqüestro de carbono no solo representa a fixação do carbono presente na atmosfera (na forma de CO_2) em carbono estocado no solo, compondo a MOS.

2.1.1 Cultura de cana de açúcar

A cana de açúcar tem origem no sudeste asiático, na região centrada em Nova Guiné e Indonésia (MOZAMBANI et al., 2006). Há diversas regiões produtoras da cultura, principalmente as que se localizam entre os paralelos de 35º N e 35º S (DOORENBOS; KASSAM, 1994) e em altitudes que variam do nível do mar a 1000 m (MAGALHAES, 1987). Assim sendo, cultivos de cana de açúcar são encontrados em diferentes condições climáticas, mostrando tamanha adaptabilidade da cultura a essa variabilidade.

De acordo com Gonçalves et al. (2011), a cultura da cana-de-açúcar desempenha, cada vez mais, uma função estratégica na economia do país, devido ao aumento da demanda pela substituição dos combustíveis de origem fóssil por combustíveis renováveis, visando assim à diminuição das emissões de GEE, sendo necessário que o governo continue investindo maciçamente em pesquisas nas diferentes áreas do conhecimento inerentes à cultura. Por outro lado, há mais de 30 anos o Brasil já desenvolve estudos com a cultura da cana-de-açúcar focando à produção, principalmente, de etanol com a criação em 1975 do Programa Nacional do Álcool (Proálcool). Esse programa foi implantado no país já que 80% do petróleo utilizado pela matriz energética brasileira era importado e, assim sendo, ocorreria um desequilíbrio devastador na balança comercial. O Brasil possui, ainda, vantagem com relação à produção de biocombustíveis já que outros países que não possuem principalmente as condições climáticas favoráveis ao cultivo da cana-de-açúcar, tendo que produzir o etanol a partir de cereais como o milho nos Estados Unidos, e tubérculos como a beterraba, na União Européia.

Geralmente a prática de queima nos canaviais, empregada é no Brasil e no mundo, com o objetivo de facilitar as operações de corte e carregamento (SPAROVECK et al., 1997). Este método de colheita também se traduz em riscos para os sistemas elétricos, vias férreas, e reservas florestais; o anterior somado ao impacto ambiental devido às emissões nocivas de compostos como CO, CH_4, e partículas (GOLDEMBERG et al., 2008). As emissões de CO_2 e O_3 pela queima das folhas na cana-de-açúcar no estado de São Paulo foram duas vezes maiores que as produzidas pela queima nos bosques na Amazônia (KIRCHHOFF et al., 1991).

Quase a totalidade (98%) das emissões de gases resultantes da queima dos resíduos agrícolas no Brasil provém da queima de cana-de-açúcar (EMBRAPA, 1999). Para amenizar esse problema, o governo do estado de São Paulo criou uma lei com a finalidade de eliminar gradativamente a pratica de colheita com a queimada do canavial. A Lei Estadual nº 11.241, de 19 de setembro de 2002, define procedimentos, proibições, estabelece regras de execução e medidas de precaução a serem obedecidas quando do emprego do fogo em práticas agrícolas, pastoris e florestais.

O decreto estabelece, em seu artigo primeiro, que o emprego do fogo, como método de despalha e facilitador do corte da cana-de-açúcar, deve ser eliminado de forma gradativa, não podendo a redução, a cada período de cinco anos, ser inferior

a 25% da área de cada unidade agroindustrial ou propriedade não vinculada à unidade agroindustrial.

No sistema de cana crua, colheita mecanizada, os restos de cultura são deixados sobre a superfície do solo, formando uma cobertura de resíduo vegetal denominada palha ou palhada. A quantidade de palhada de canaviais colhidos sem queima varia de 10 a 30 Mg ha^{-1} (TRIVELIN et al., 1996).

Uma importante contribuição da implementação do sistema de cana crua é que, pode funcionar como um mitigador de C, contribuindo para a redução do efeito estufa, uma vez que o C que seria liberado durante a queima permanece na palhada e pode ser incorporado à matéria orgânica do solo (CAMPOS, 2003).

Vários estudos têm demonstrado que o C no solo responde linearmente ao incremento da taxa de adição dos resíduos. Barber (1979) mostrou que dobrando a quantidade de resíduos adicionados em um sistema de produção continuo de milho de 11 anos, o nível de MOS aumentou significativamente quando comparado a taxa normal de adição. Blair et al. (1998) em experimentos conduzidos na Austrália, encontraram incrementos significativos na fração de C lábil no solo em área de colheita sem queima, quando comparado com o solo com queima antes da colheita.

No Brasil ao comparar o efeito da queima e da acumulação no solo dos resíduos da cultura da cana-de-açúcar, Razafimbelo et al. (2006), observaram que o conteúdo de CO foi superior em média de 20% e 15% nas profundidades de 0-5 cm e 0-10 cm respectivamente, em um sistema em que a colheita da cana-de-açúcar é feita de forma mecanizada e os resíduos da cultura são deixados na superfície do solo. A cultura da cana-de-açúcar com colheita mecanizada devolve grandes quantidades de C ao solo, que se perderiam se fossem queimados para a colheita manual.

Segundo o último levantamento realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2011), a produção brasileira de cana de açúcar, estimada para a safra 2011/12, é de 642 milhões de toneladas. Com relação à produção de etanol e açúcar, as produções para essa mesma safra são de 27,1 bilhões de litros e 309 milhões de toneladas, respectivamente. Da mesma maneira, a produtividade da cultura, em nível nacional, foi de 76 ton ha^{-1}, tendo como maior produtor o estado de São Paulo, o qual representa 53% da área plantada, com uma produtividade de 79,5 ton ha^{-1}. A Figura 1, abaixo, apresenta os municípios produtores da cultura da cana de açúcar no Brasil.

Figura 1 - Distribuição espacial dos municípios produtores de cana de açúcar no Brasil. Fonte: ÚNICA, 2009

2.2 Métodos de análise

Tradicionalmente, o carbono orgânico do solo é determinado por: (i) combustão por via seca, usado quando o teor de carbono inorgânico que é desprezível, (ii) e oxidação com dicromato por via úmida (WALKLEY; BLACK, 1934). O método de oxidação por via úmida (Walkley-Black modificado) vem sendo utilizado pela maioria dos laboratórios do Brasil, e consiste na oxidação do carbono orgânico do solo pelo cromo (Cr^{6+}) na presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Neste método, o excesso de Cr^{6+} é titulado com Fe^{2+}.

As metodologias convencionais apresentam como desvantagens alto custo e tempo excessivos de análise. Por esta razão, centros públicos e privados de pesquisa estão se empenhando em desenvolver metodologias eficientes, rápidas e de baixo custo, que possibilitem medições dos teores de carbono de centenas de amostras de solos no local de execução do projeto (geralmente um campo com centenas ou até milhares de hectares). Atualmente, estão sendo testadas, por exemplo, metodologias empregando laser (CREMERS et al., 2001), pirolise acoplada a espectroscopia de massa (MAGRINI et al., 2002; HOOVER et al., 2002), e espectroscopia no infravermelho próximo, a qual se posiciona como a mais promissora para a quantificação de carbono.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR Spectroscopy) é uma técnica analítica que permite dosagem rápida, e não destrutiva, de diversos constituintes da matéria. Trabalhos recentes demonstram também que a tecnologia NIRS permite uma discriminação entre C orgânico e C inorgânico no solo (CHANG; LAIRD, 2002), e se constitui em excelente alternativa para substituir os laboriosos métodos convencionais.

2.2.1 Oxidação por dicromato - Walkley & Black

De acordo com Raij et al. (2001), a determinação da quantidade de matéria orgânica em solos baseia-se na sua oxidação a CO_2 por íons de dicromato, em meio fortemente ácido. Em amostras que requeiram maior precisão, a determinação da quantidade de íons Cr(III) reduzidos é feita indiretamente, por titulação dos íons dicromato em excesso, com íons Fe^{2+}. Alternativamente, pode-se determinar diretamente a quantidade de íons Cr(III) por colorimetria, medindo-se a intensidade da cor esverdeada produzida por esses íons em solução. A determinação por colorimetria (ou espectrofotometria), normalmente usada em rotina, requer a montagem da curva-padrão de calibração. Essa curva é feita com uma série de amostras de solo, nos quais o teor de matéria orgânica é determinado por titulação, que apresenta maior precisão. Nos dois casos, a oxidação da matéria dá-se pela reação:

$$2Cr_2O_7^{2-} + 3C + 16H^+ \longrightarrow 4Cr^{3+} + 3CO_2 + 8H_2O$$

Na reação, considera-se o dicromato reduzido equivalente ao carbono orgânico existente na amostra de solo, e o excesso de dicromato é titulado com íons Fe^{2+} obtidos a partir de uma solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal.

$$Cr^{2+}O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + H_2O$$

Na determinação por titulação, a quantidade de C-orgânico é obtida pela diferença entre a quantidade de Fe^{2+} gasta na titulação da prova em branco (Cr (VI) total adicionado) e aquela gasta na titulação do dicromato que restou após a oxidação do carbono na amostra.

Este método assume que todo carbono da matéria orgânica está no estado de oxidação zero. Basicamente, trata-se de uma modificação do método conhecido por Walkley e Black, proposto para medir a matéria orgânica facilmente oxidável ou decomponível do solo, que inclui húmus e resíduos, mas exclui carvão e carbonatos (WALKLEY, 1947: WALKLEY; BLACK, 1934). A oxidação pela técnica usada é apenas parcial.

A reação, no método Walkley-Black, ocorre sem aquecimento externo, contando somente com o calor desprendido pela diluição do H_2SO_4. Desse modo, a oxidação do carbono da matéria orgânica não é completa. Como o método determina o teor C-orgânico, a conversão para matéria orgânica é geralmente feita pelo fator de van Bemmelen (1,724), com base no pressuposto de que a matéria orgânica do solo contém 58% de C-orgânico. Outros fatores de conversão têm sido propostos.

2.2.2 Combustão a seco

No método de combustão por via seca, as amostras de solo (a 100 mesh) são oxidadas a altas temperaturas (1300 °C), com auxilio de oxigênio 2.8 ultrapuro, onde é medido o carbono total presente nas amostras. O carbono (na forma de dióxido de carbono, CO_2) é medido em detector infravermelho. O cálculo dos teores de C-total é efetuado por meio de curvas de calibração cruzada e com base no peso da amostra analisada, os resultados analíticos finais são expressos na forma de porcentagem (%). Toda essa operação pode ser feita automaticamente em 5 minutos, com auxílio de balança analítica acoplada ao Autoanalisador, micro-computador e programa específico da LECO C/N 2000 (LECO CORPORATION, ST JOSEPH, MI, USA).

2.3 Espectroscopia no infravermelho próximo

Atualmente, análises espectroscópicas qualitativas e quantitativas podem ser realizadas em amostras sólidas, líquidas e gasosas em equipamentos modernos, sendo a maioria interferométricos e com Transformada de Fourier (BURNS; CIURCZAK, 2001). Pasquini (2003) relata a fundamentação teórica da espectroscopia no infravermelho próximo e faz uma excelente revisão dos instrumentos modernos existentes e suas aplicações no campo das Ciências Analíticas.

A espectroscopia no infravermelho próximo (espectroscopia NIR) surgiu há 40 anos e tem sido freqüentemente aplicada, de forma vantajosa, para a determinação de moléculas orgânicas e parâmetros qualitativos de produtos agrícolas e alimentares, bem como nas indústrias de petróleo, têxtil, carvão, cosméticos, polímeros, química, tintas e farmacêuticas (DRENNEN et al., 1991).

Esta técnica se fundamenta na medida da intensidade de absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho próximo (800-2500 nm) onde se pode observar sobretons e combinações de modos vibracionais normais, provenientes de modos normais com alta anarmocidade, conforme a Figura 2.

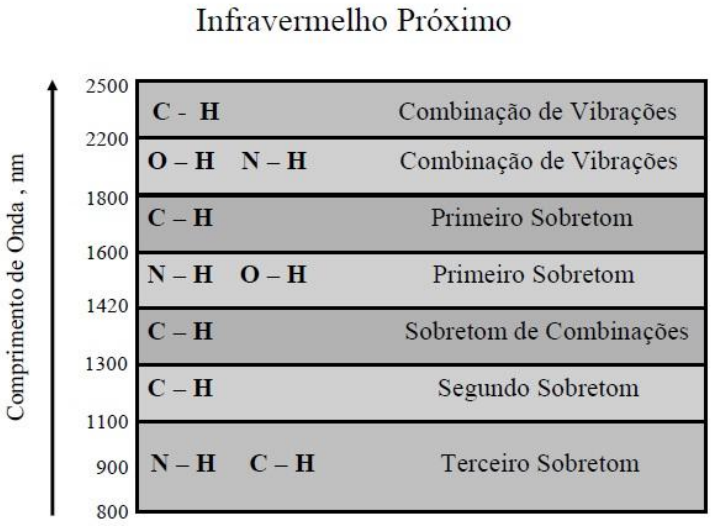


Figura 2 - Região de detecção de grupos funcionais em NIRS

O espectro é a assinatura da informação bioquímica, dos grupos funcionais como: -CH, -OH e -NH (ALBERTCHT, 2007).

Estas absorções não são muito fortes, e muitas vezes são sobrepostas, havendo assim a necessidade da aplicação de métodos de calibração multivariada (quimiometria) para determinações quantitativas (FIDÊNCIO, 2001). Permitindo uma dosagem rápida, e não destrutiva, de diversos constituintes da matéria.

Nesta técnica, a intensidade da absorção de radiação eletromagnética no NIR medida pelos detectores, na forma de energia difusa reflexiva, depende da natureza das moléculas orgânicas e da sua concentração.

A refletância difusa vem sido utilizada na região do infravermelho próximo oferecendo inúmeras vantagens (COLEMAN, 1993).

O rápido aumento na popularidade do infravermelho próximo por refletância difusa surgiu devido ao fornecimento de espectros de amostras sólidas, minimizando o pré tratamento químico da amostra.

Assim, o espectro de uma amostra, é a soma das absorções elementares de seus constituintes, dependentes de determinados fatores inerentes à amostra, tais como sua temperatura e sua granulometria.

2.4 Quimiometria

Com o avanço tecnológico das técnicas instrumentais de análise química se fazem necessárias técnicas de tratamento de dados mais complexas do ponto de vista matemático e estatístico.

A área de quimiometria permitiu a utilização da estatística multivariada para maior extração de informações de dados químicos (SENA, 1999).

A quimiometria pode ser definida como uma área da química que usa métodos matemáticos e estatísticos para: planejar ou selecionar procedimentos ótimos de medidas e experimentos e extrair o máximo da informação química relevante, com a análise de dados; outras definições: quimiometria é uma ciência que relaciona medidas feitas num sistema ou processo químico, ao estado do sistema utilizando métodos matemáticos e/ou estatísticos, Figura 3.

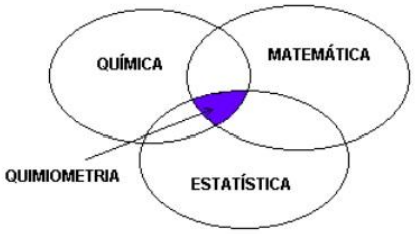


Figura 3 - Diagrama mostrando onde está inserida a quimiometria dentro do campo das ciências

A quimiometria engloba todo um processo onde os dados (por exemplo, números em uma tabela) são transformados em informações usadas para tomar decisões.

A literatura enriqueceu-se a partir dos anos 90 com o emprego da quimiometria, ou seja, houve uma elevação da capacidade de extrair informações dos dados gerados.

Panorama geral das aplicações da quimiometria:

1ª parte – métodos descritivos e exploratórios baseados na análise de componentes principais (PCA)

2ª parte- métodos de calibração e previsão (regressão linear múltipla: regressão em componentes principais (PCR): mínimos quadrados parciais (PLS)

Redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais, resultando numa matriz X(*I,J*) com um total de *I* linhas (amostras) e *J* colunas (variáveis) cujos valores *xij* são as respostas para as variáveis *j* = 1, 2, 3, ..., *J*, referentes à amostra *i*.

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} \mathbf{x}_1^{\mathrm{T}} \\ \mathbf{x}_2^{\mathrm{T}} \\ \vdots \\ \vdots \\ \mathbf{x}_I^{\mathrm{T}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & \cdots & x_{1J} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & \cdots & x_{2J} \\ \vdots & \vdots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ x_{I1} & x_{I2} & \cdots & \cdots & x_{IJ} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{x}^1 & \mathbf{x}^2 & \cdots & \cdots & \mathbf{x}^J \end{bmatrix}$$

2.4.1 Análise de componentes principais – (Principal component analysis PCA)

A PCA constitui uma técnica exploratória dos dados e representa a variação dos dados espectrais reduzindo o numero de dimensões e contém a estrutura geral da variabilidade espectral (ALBERTCHT, 2007), possibilitando a maior extração de informação, a partir de dados multivariados complexos. Para encontrar as direções no espaço ao longo das quais a distância entre os pontos dos dados seja a maior possível e as combinações lineares das variáveis iniciais que fazem as amostras diferirem umas das outra.

2.4.2 Mínimos quadrados parciais – (Partial least squares PLS)

A aplicação combinada de técnicas espectroscópicas e mínimos quadrados parciais (PLS) foi introduzida por Haaland e Thomas (1988) para quantificar diferentes compostos químicos. Janick e Skjemstad (1995) quantificaram diferentes propriedades de solos usando a técnica MIR-PLS. Desde então, o PLS associado a dados espectroscópicos vem sendo aplicado como principal método de regressão para estimar atributos físicos, químicos e biológicos em grandes quantidades de amostras de solos (VISCARRA-ROSSEL et al., 2006). Também, pode-se encontrar na literatura os principais trabalhos científicos na área de Ciências do Solo, apresentada pela Tabela 1.

O método PLS é uma técnica de calibração multivariada linear, que reduz grandes conjuntos de dados brutos em um pequeno número de fatores ortogonais (não correlacionados) de modo a minimizar a soma dos quadrados dos erros entre os valores a serem previstos (ALBERTCHT, 2007).

Tabela 1 - Dados da literatura

Atributo medido no solo	**Intervalo (nm)**	**Referência**
C orgânico, N total	1100-2500	Dalal e Henry (1986)
Carbonato, Mat. Orgânica, argila, CTC	1000-2500	Bem-Dor e Banin (1995)
C orgânico, N , pH,	2500-20.000	Janik e Skjemstad (1995)
C orgânico, P, K, Al, Mn, Na, Cal, areia, biomassa	2500-20.000	Janik et al. (1998)
C total, N mineral, N ativo, N total, pH	1100-2498	Reeves et al. (1999)
N total, N ativo, pH, Biomassa (N)	1100-2300	Reeves e McCarty (2001)
C orgânico, C inorgânico, C total, N total, razão C:N	1100-2498	Chang e Laird (2002)
C total, C inorgânico, C Orgânico	2500-25.000	McCarty et al. (2002)
pH, CE, CTC, C orgânico, Fe livre, areia, silte, argila, Ca trocável, Mg, K e Na	250-400 400-700 700-2500	Islam et al. (2003)
C orgânico	1100-2500	Fidêncio et al. (2002)
Silte, areia, argila, Ca, K, Na, Mg, Cu e Fe	400-2500	Cozzolino e Moron (2003)
Fe, Cd, Cu, Ni, e Zn	2500-25.000	Siebielec et al. (2004)
MO, Fe, silte, areia	450-250	Dematte et al. (2004)
C total, C orgânico, C inorgânico, N total, CEC, textura, N mineral	1100-2500	Chang et. al. (2005)
C total, argila, pH	1100 - 2500	Odlare et al. (2005)
C total; C orgânico	1100 a 2500 2.500 a 25.000	Madari et al. (2005)
pH_{CaCl}, $pH_{água}$, C orgânico, CTC, areia, silte, argila, Ca trocável, Al trocável, NO_3-N, P, K e CE	400-700 700-2500 2500-25000	Viscarra Rossel et al. (2006)
C total, N total	400 – 2500 2500 - 25000	Madari et al. (2006)
C total, N total	1100 - 2500	Barthes et al. (2006)
C orgânico, em frações do solo	400-2500	Cozzolino e Marón (2006)
N, P, K, MO, pH	350-2500	He et al. (2007)
callinita, ilita, esmatita, goetita, quartzo	250-2500	Viscarra Rossel et al. (2007)
C, pH, P, MO	306-1135 944-1710	Mouazen et al. (2007)

C = carbono; N = nitrogênio; MO – matéria orgânica; K – potássio, P – fósforo, Al – alumínio, Fe – ferro, Cd – cádmio, Cu – cobre, Ni – níquel, Zn – zinco, Mg – magnésio, Na – sódio, CE – condutividade elétrica; CTC – capacidade de troca de cátions

Na predição dos valores, o mais importante é a escolha do método de previsão. Esse método deve proporcionar a inferência mais precisa e realista possível. E isso deve ser avaliado segundo parâmetros estatísticos adequados, um dos mais importantes é a acurácia. Esse parâmetro refere-se à correlação entre o valor referência e do valor predito. A acurácia é maior, tanto quanto menores forem os desvios absolutos entre os valores verdadeiros ou preditos. Tais desvios podem ser avaliados pela estatística do erro quadrático médio. O RMSE equivale a distância euclidiana media entre os estimadores e os correspondentes parâmetros e é dado pela fórmula:

$$RMSEP^2 = SEP^2 + BIAS^2$$

Assim o RMSEP congrega simultaneamente os conceitos de vicio e precisão, os quais estão implícitos no conceito de acurácia, no estimador ou preditor acurado apresenta vicio nulo ou pequeno e alta precisão (baixa variância do erro de predição. Minimizar o erro quadrático médio significa maximizar a acurácia. Assim, o método ideal de predição e aquele que minimiza o RMSEP. (RESENDE, 2007).

Para estimar a qualidade dos modelos de calibração, o método de RPD, (RPD = SD/SEP) que vem sendo usado por cientistas em infravermelho próximo na área de agricultura (WILLIAM; NORRIS, 1987) e também amplamente utilizado na pesquisa na área de ciência do solo desde o artigo de Chang et. al. (2001) (BELLON-MAUREL et al., 2010); a qualidade dos modelos é dividida em 3 categorias, que são definidas por:

- Modelo excelente, RPD>2;
- Modelo com falha, 1,4<RPD<2;
- Modelo não real, RPD<1,4;

Entretanto, nenhuma base estatística foi utilizada para determinar esses limites, e outras pesquisas obtiveram diferentes limites. Reeves e Smith (2009) discordam desses limites fixados, considerando que, várias pesquisas encontraram modelos de calibrações para serem usados com valores de limites RPD menores do que o proposto, cabendo ao leitor avaliar toda a estatística e decidir-se pelo parâmetro de qualidade do modelo a ser utilizado, atendendo à necessidade (BELLON-MAUREL et al., 2010).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1Caracterização da área de estudo

O estudo foi conduzido em área pertencente à usina Iracema, localizada no município de Iracemápolis, na região nordeste do estado de São Paulo, Figura 4.

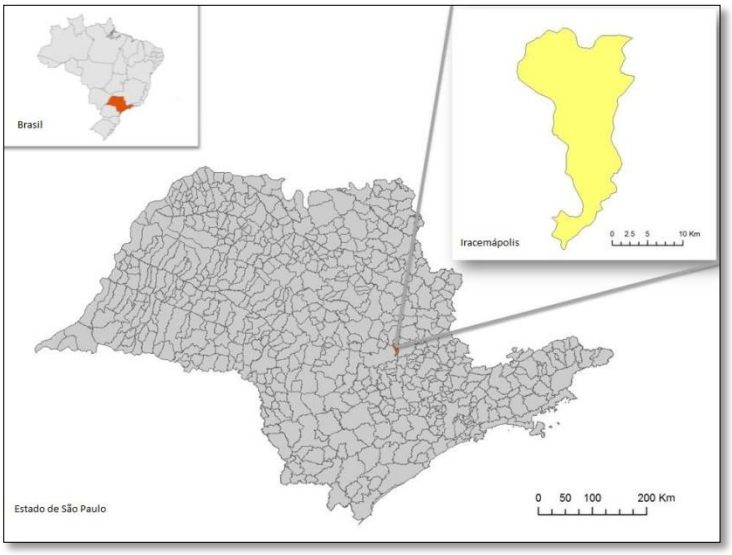


Figura 4 - Mapa de localização da cidade de Iracemápolis, SP

O solo da área é classificado como Latossolo vermelho (EMBRAPA, 2006).

As áreas de cultivo de cana-de-açúcar utilizadas neste estudo foram: cana crua, colhida mecanicamente e cana queimada. No momento de avaliação a área estava ocupada por plantio cana-de-açúcar, variedade SP91-1049 colhida mecanicamente (sem queima) durante os últimos seis anos.

Foram coletadas amostras de solo de uma área sob vegetação nativa, como referência para fins de comparação. A área de vegetação nativa onde foram coletadas amostras de solo é um fragmento de mata de área de preservação permanente (APP).

3.2 Coleta de amostras de solo

As amostras de solo foram coletadas como grade regular nas áreas de estudo e marcados 50 pontos para coleta de solo, com distanciamento entre eles de 5 metros. A coleta de amostras de solo foi realizada com o auxilio de trado nas profundidades: 0-10, 10-20 e 10-30 cm.

As amostras foram secas ao ar, homogeneizadas, tamisadas em peneira de 2 mm, posteriormente moídas manualmente e passadas em peneiras de 0,150 mm para logo ser analisadas.

3.3 Granulometria do solo

Considerando a influência do teor de argila sobre o teor de C foi feita a análise granulométrica pelo método modificado do densímetro (bouyoucos) nas amostras coletadas. Para tal determinação foram utilizadas amostras coletadas nas profundidades de 0-10, 10-20, 20-30 cm .

A análise consiste em dispersar a amostra de solo em agitador elétrico de 1200 RPM e em seguida transferir a amostra para um cilindro de sedimentação. Após a suspensão ter sido homogeneizada por um minuto, efetua-se a leitura da densidade com um hidrômetro a vários intervalos de tempo, conforme EMBRAPA (1997).

3.4 Análise referência de C total

O teor e carbono no solo foi determinado por combustão seca no equipamento LECO CN-2000 no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (CENA-USP).

3.5 Espectroscopia no Infravermelho Próximo

Os espectros de refletância difusa na região do infravermelho próximo foram obtidos em um Espectrofotômetro Antaris MDS FT-NIR (Thermo-Electron, WI), o qual opera na região de 4.000 a 10.000 cm-1 (780 a 2.500 nm). Todos os espectros foram obtidos com resolução de 16 cm^{-1}, precisão de comprimento de onda de 0,1 cm^{-1}, relação sinal/ruído 240.000:1 e tempo de varredura de até 16 scans/s. A aquisição e o tratamento dos dados foram efetuadas pelos softwares RESULT (versão 4) com os módulos *Result Integration* e *Result Operation*.

O procedimento das análises por NIR inclui as etapas descritas a seguir: (i) secar as amostras por 48h a 40°C, em estufa de circulação de ar, e transferir amostras para cela de amostragem específica (pequeno frasco de vidro); (ii) obter triplicadas de espectros de refletância difusa com 16 $scans.s^{-1}$ e 8 de resolução, de

cada amostra, com auxilio do software *Result Operation*; (v) fazer a média dos espectros (vi) realizar o pré-tratamento dos dados, exploratória (PCA), selecionar conjuntos de amostras para calibração e validação e desenvolver curvas de calibração multivariada (PLS), usando o software *Unscrambler 10.1 X* (CAMO PROCESS AS, OSLO, NORWAY); (vii) validar o conjunto de amostras não utilizado na calibração e avaliar a habilidade do FT-NIR para determinar cada analito de interesse.

3.5.1 Tratamento de dados - Quimiometria

A análise exploratória dos dados foi realizada pelo método de Componentes Principais (PCA), para a identificação da semelhança e organização dos grupos das amostras de solos de diferentes áreas.

Para melhorar os dados espectrais, estes foram centrados na média, submetidos a 1ª Derivada e suavizados com *Savitz Golay* (SAVITKY; GOLAY, 1964) com polinômio de segunda ordem e *Smoothing* de janela 15, para a correção de *offset.*

O método de calibração multivariada utilizado foi PLS. A seleção de variáveis foi realizada por meio do coeficiente de regressão. A quantidade de amostras para calibração e previsão está descrita na Tabela 2.

Tabela 2 - O método de calibração foi empregado das seguintes formas

	Total de amostras	**Calibração e validação cruzada**	**Validação externa**
Todas	450	300	150
Cana queimada	150	100	50
Cana crua	150	100	50
Área nativa	150	100	50

Os indicadores estatísticos utilizados para estimar a qualidade dos modelos foram: RMSEC, RMSECV, RMSEP, SEP, BIAS, RPD, SD e R^2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Granulometria

A granulometria do solo foi determinada considerando até 30 cm de profundidade de cada área (Tabela 3). De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação do Solo (EMBRAPA, 2006), o solo das áreas enquadram-se na classe textural “Argilosa”.

Tabela 3 - Teores de areia, argila e silte no solo das áreas experimentais

Áreas	**Profundidade**	**Areia**	**Argila**	**Silte**
	(cm)	---------- % ----------		
Nativa	0-10	45,00	32,56	22,43
	10-20	44,74	36,76	18,48
	20-30	42,98	38,20	18,81
Cana queimada	0-10	42,97	45,47	11,54
	10-20	41,57	45,93	12,48
	20-30	42,14	47,56	10,29
Cana crua	0-10	40,61	36,87	22,54
	10-20	41,55	39,35	19,19
	20-30	42,28	32,85	25,03

4.2 Teor de C - Método de referência

O método de referência (combustão a seco) é uma técnica que necessita de um equipamento de alto custo, pois tem consumo de gases e reagentes.

A distribuição do teor de C no solo, conforme a Figura 5 é a confirmação dde que nos primeiros 10 cm de profundidade do solo encontram-se a maior concentração de C, por causa do incremento de MO na superfície. Está bem demonstrado na área nativa, onde não há revolvimento do solo, já nas áreas de cultivo onde há o revolvimento do solo os teores não são bem definidos. Na área de cana crua, como a palhada é incorporada ao solo, nos primeiros 10 cm ocorre um teor maior de C. Por outro lado, na área de cana queimada, onde não ocorre a incorporação de palhada, o teor de C é mais baixo, por causa da queima da palhada.

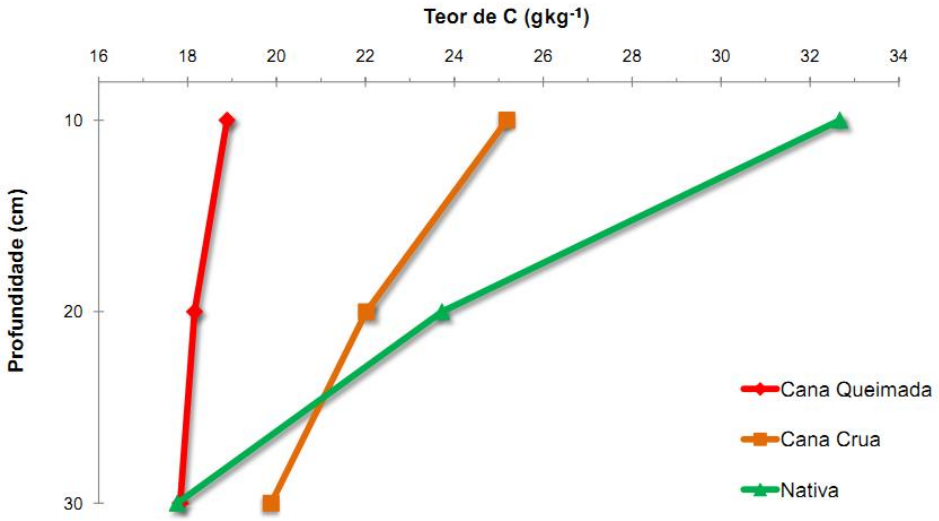


Figura 5 - Distribuição do teor de carbono no solo

Para a caracterização da forma da distribuição da variável (teor de C) foram construídos histogramas. As Figuras 6 e 7 são histogramas que apresentam a freqüência do teor de C em relação a cada área de cultivo. Graficamente a distribuição dos valores dos teores de C das áreas como da Figura 7 (a), correspondem a uma distribuição mais próxima da normalidade, em contrapartida a Figura 7 (c) representa uma distribuição distante da normalidade.

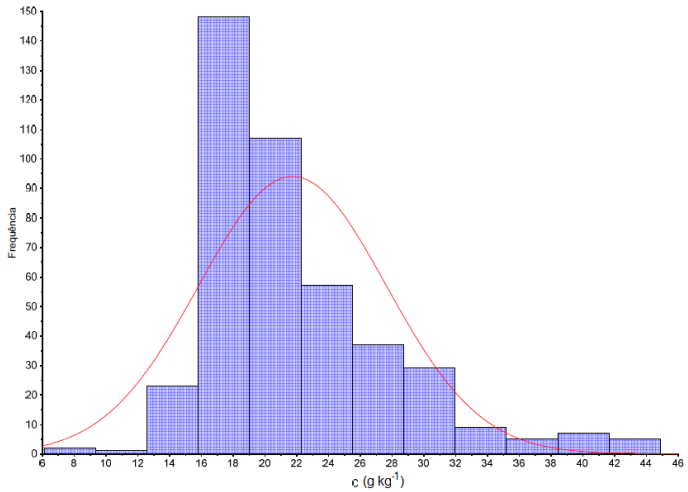
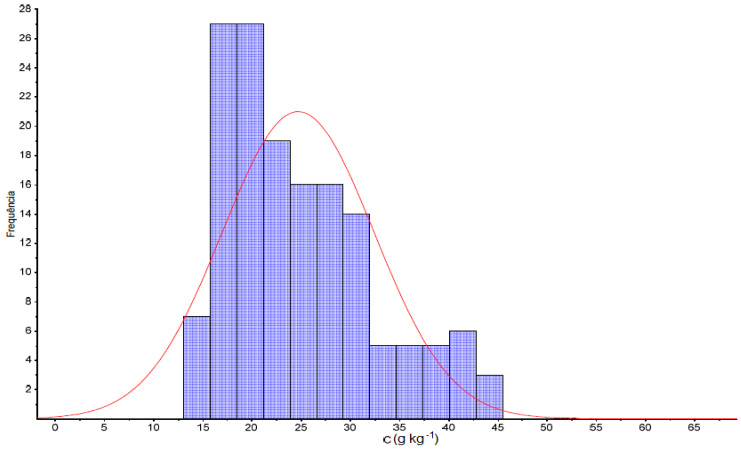
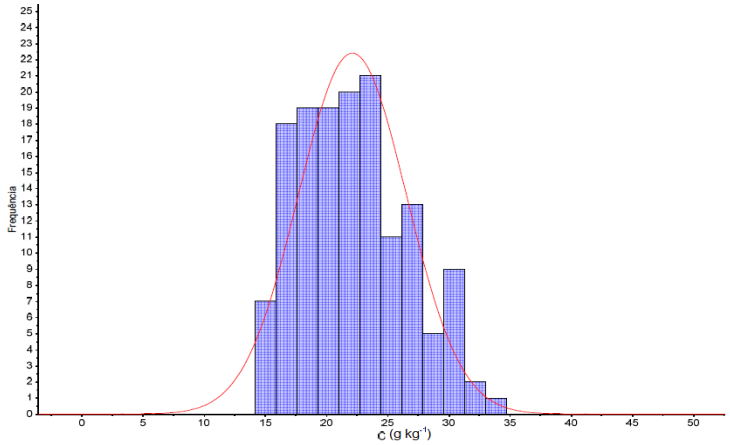


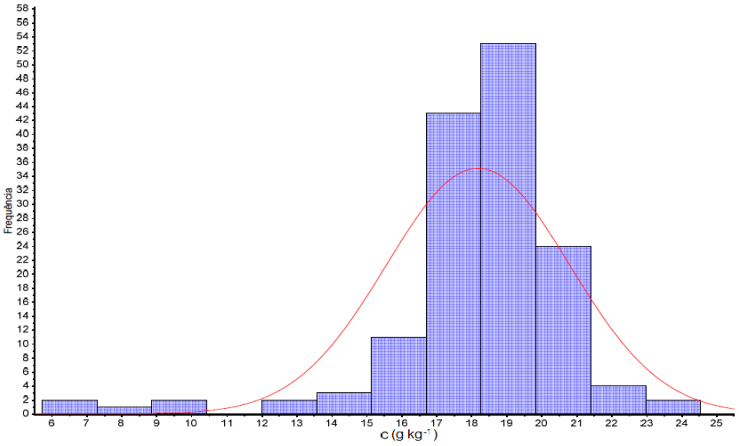
Figura 6 - Histograma da distribuição dos teores de C das 450 amostras



(a)



(b)



(c)

Figura 7- Distribuição do teor de C (a) área nativa (b) cana crua (c) cana queimada

4.2.1 Sensibilidade do método de referência

Para a realização do teste de sensibilidade do método de referência, foi escolhida aleatoriamente uma amostra de cada área do estudo, repetidas 5 vezes, conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Sensibilidade do método de referência

Área	C Referência	Média	SD	CV
	----- g kg^{-1}-----			%
	47,10	46,92	0,18	0,38
	46,80			
Nativa	46,90			
	46,70			
	47,10			
	18,80	18,90	0,14	0,75
	19,00			
Cana crua	18,80			
	18,80			
	19,10			
	7,83	7,76	0,06	0,83
	7,80			
Cana queimada	7,68			
	7,72			
	7,81			

O método de combustão a seco é eficaz para as análises do teor de C no solo, fornecendo CV médio 0,65% e SD médio 0,12, e, portanto é uma técnica de satisfatória precisão.

4.3 Teor de C - NIRS

Todos os espectros de refletância difusa foram automaticamente convertidos a log (1/R), onde R representa refletância. Assumindo-se que R apresenta pequena variação, pode-se dizer que apresenta um comportamento linear com a concentração do analito (Lei de Beer). Os espectros são compostos de 778 variáveis (comprimentos de onda). A Figura 8 apresenta os espectros das amostras sem pré-processamento, a primeira derivada foi aplicada para a remoção dos deslocamentos sistemáticos da linha de base (erro de offset).

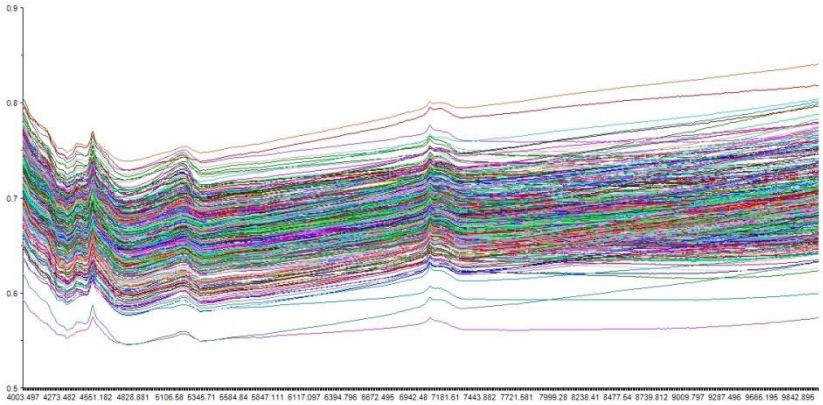


Figura 8 - Espectros das 450 amostras de solo

4.3.1 Pré processamento

Os dados espectrais foram submetidos a um pré processamento, antes do ajuste dos modelos de calibração, para tentar minimizar as interferências espectrais. Os espectros das amostras foram centrados na média, submetidos a 1ª Derivada e suavizados com *Savitz Golay*, com polinômio de segunda ordem e alisamento de janela 15, para a correção de *offset,* Figura 9.

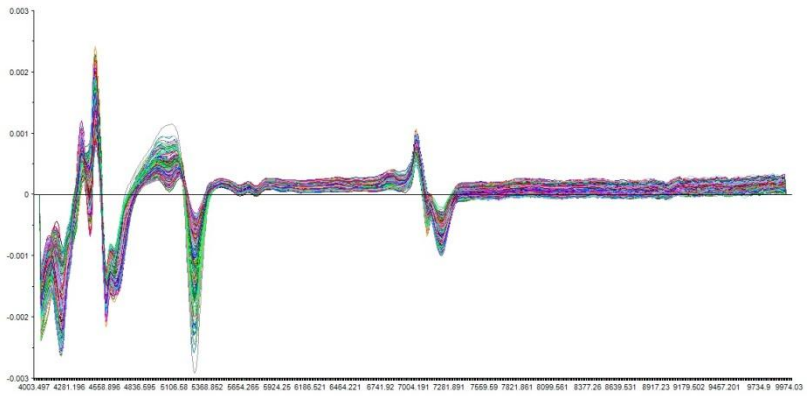


Figura 9 - Espectros submetidos ao pré-processamento

4.3.2 Sensibilidade do NIRS

Para a realização do teste de sensibilidade do NIRS, foi escolhida aleatoriamente uma amostra de cada área do estudo, sendo dessa o espectro adquirido em replicata (5 vezes). Estas foram preditas pelo modelo de calibração, conforme a Tabela 5.

Tabela 5 - Sensibilidade NIRS

Área	C Predito	Média	SD	CV
	-----g kg^{-1}-----			%
Nativa	46,94	46,75	0,33	0,71
	46,38			
	47,08			
	46,95			
	46,40			
Cana crua	18,26	18,45	0,14	0,77
	18,33			
	18,57			
	18,55			
	18,53			
Cana queimada	7,89	7,87	0,08	0,97
	7,98			
	7,84			
	7,87			
	7,77			

O método NIRS obteve um CV médio de 0,81% e SD médio 0,18, portanto superior ao método de referência, mas, isso vai depender diretamente do erro do modelo ajustado de calibração dos dados, com os erros ajustados, pode ser um método também preciso e de satisfatória repetibilidade.

4.3.3 PCA

A análise exploratória dos dados foi realizada por meio das componentes principais, o que permitiu agrupar os espectros em classes pré-definidas. A Figura 10 e a Tabela 6 demonstram a variância das componentes principais.

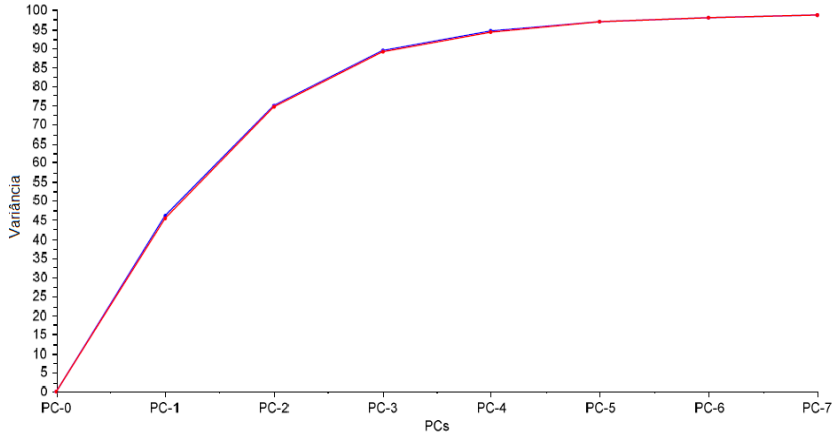


Figura 10 - Variância das PCs

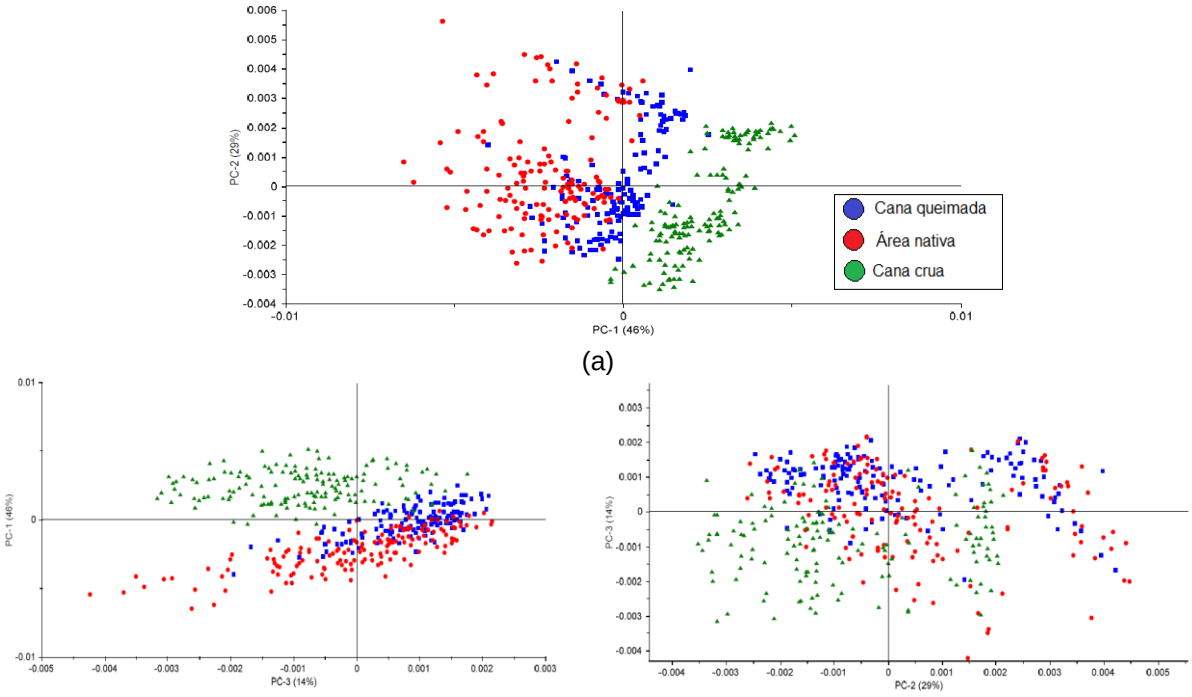
Tabela 6 - Porcentagem da variância acumulada para a análise de dados da PCA

	PC-1	**PC-2**	**PC-3**	**PC-4**	**PC-5**	**PC-6**	**PC-7**
Calibração	45,91	74,84	89,21	94,39	97,07	97,95	98,75
Validação	45,43	74,41	88,95	94,21	96,96	97,84	98,69

De acordo com as variâncias, foi escolhido até a PC-3, totalizando 89,21% da variabilidade acumulada dos dados, sendo que a PC-1 explica 45,91%, a PC-2 29% e PC-3 14,30%.

Cada área do estudo foi representada com uma cor especifica o que indica que os espectros estão se agrupando também em função do uso da terra. A dispersão dos dados está descrita na Figura 11 que demonstra os escores das amostras e suas divisões, e a Figura 12 estão os pesos das variáveis de cada PCs.

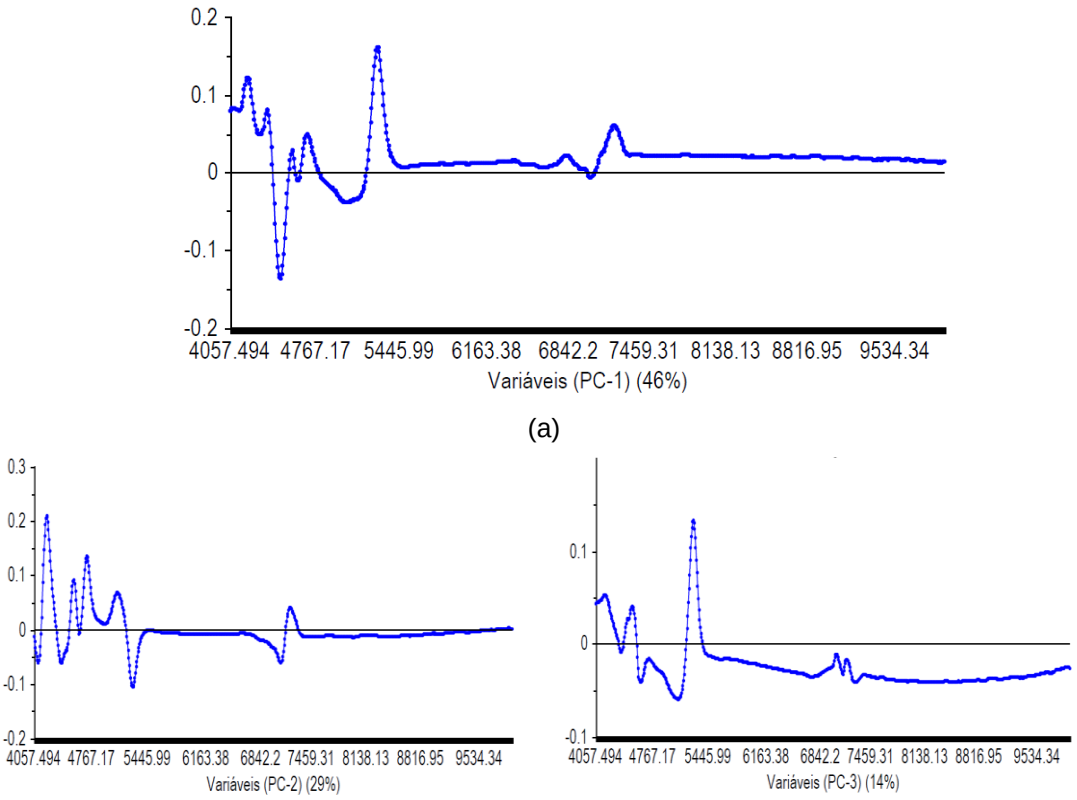
A análise de componentes principais mostra um grande potencial para analises qualitativas do teor de C no solo.



(a)

(b) (c)

Figura 11 - Escores das PC: (a) PC 1 x PC 2 ; (b) PC 3 x PC 1; (c) PC 2 x PC 3



(a)

(b) (c)

Figura 12 - Pesos das PCs (a) PC-1; (b) PC-2; (c) PC-3

4.3.4 PLS

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) foi realizada nas amostras de solo conforme os modelos abaixo:

- Todas as áreas;
- Área nativa;
- Área de cana crua;
- Área de cana queimada.

A escolha do número de variáveis latentes foi por meio da resposta de maior variância, conforme a Figura 13 e o menor valor de RMSECV. Os escores e os pesos de cada modelo estão apresentados na Figura 15.

A escolha das variáveis (comprimentos de onda) foi realizada pelo coeficiente de regressão na variável latente escolhida pelo modelo. Foram escolhidas as variáveis que produziram o maior valor absoluto, uma vez que as demais se comportam de forma aleatória, como poder ser visto na Figura 14.

As amostras *Outliers* no processo de calibração e previsão foram identificadas como sendo as mais distantes do grupo de calibração e previsão (extermo). A Tabela 7 demonstra a relação de amostras *Outliers* e as utilizadas no modelo.

Tabela 7 - Relação de amostras *Outliers*

Área	***Outliers* de calibração**	**Calibração**	***Outliers* de Previsão**	**Validação externa**
Todas	10	290	20	130
Nativa	0	100	0	50
Cana Crua	12	89	5	45
Cana Queimada	1	99	3	47

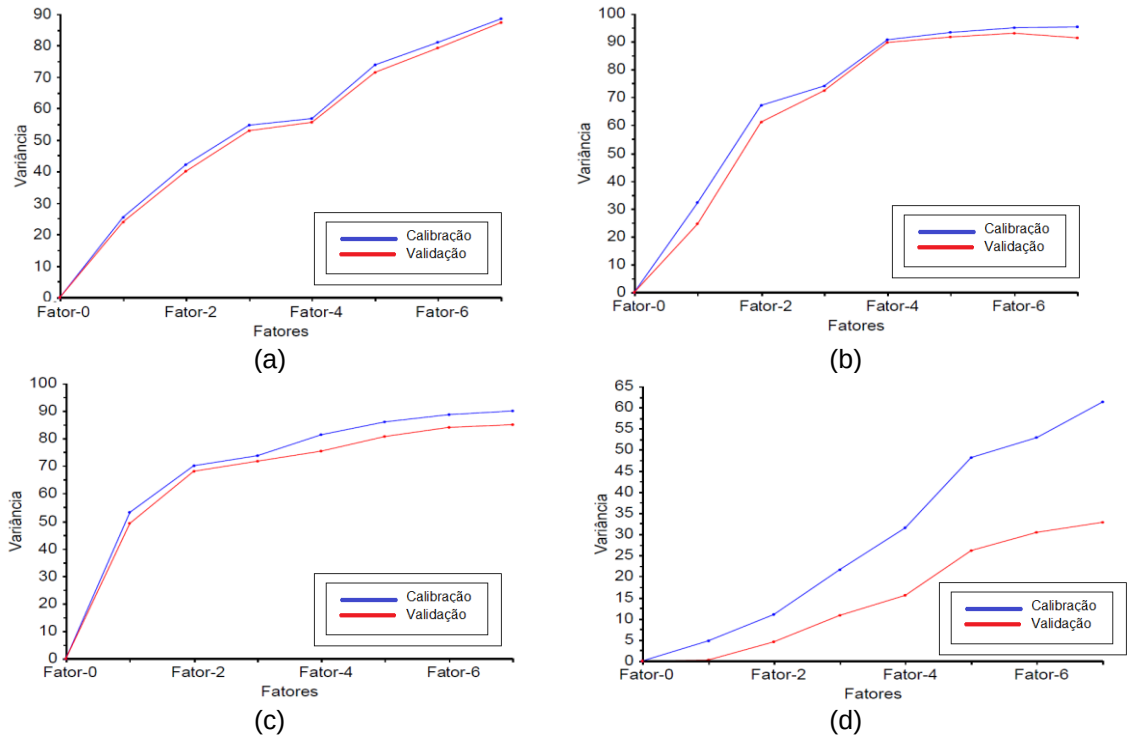
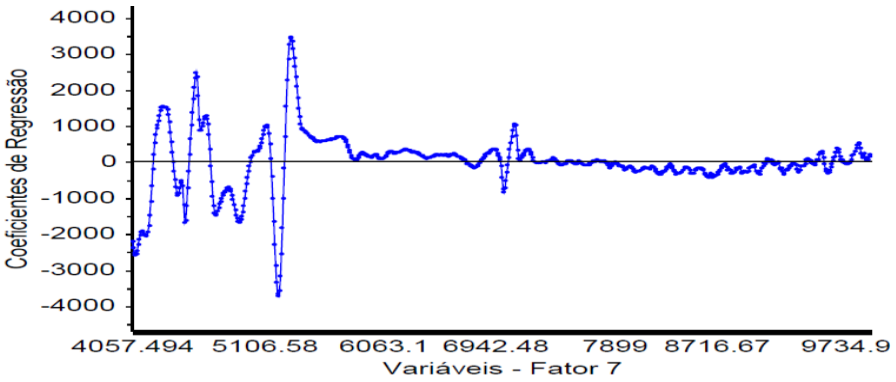


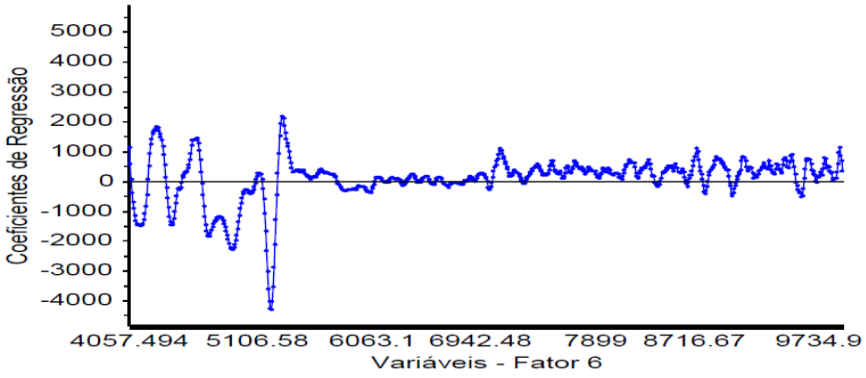
Figura 13 – Variáveis latentes (fatores): (a) todas as áreas, (b) área nativa, (c) cana crua, (d) cana queimada

A Figura 16 apresenta a distribuição das amostras do modelo de calibração e validação cruzada na reta de regressão (1:1).

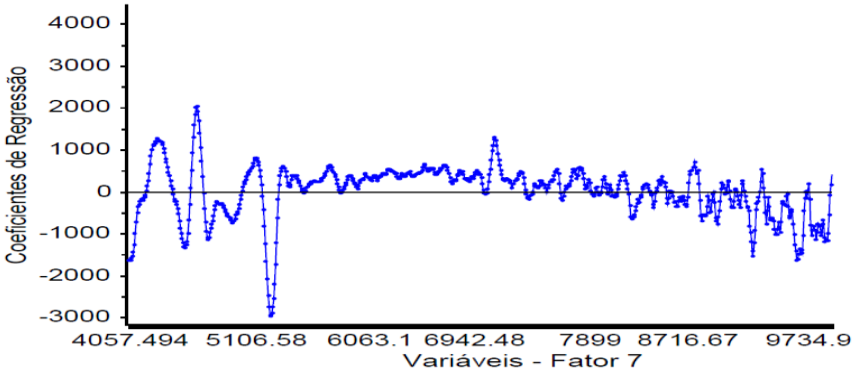
Pode-se perceber que o intervalo e a disposição das amostras na reta de regressão, referente ao teor de C no solo, em áreas que tem o maior intervalo tem melhor ajuste, como está apresentado na Figura 16 (b), demonstrando um comportamento mais semelhante aos dados de referência. Em relação a Figura 16 (d) observa-se que para intervalos menores do teor de C, o modelo tende a superestimar os valores de referência, o contrário ocorre com os valores altos do teor de C, sendo subestimados.



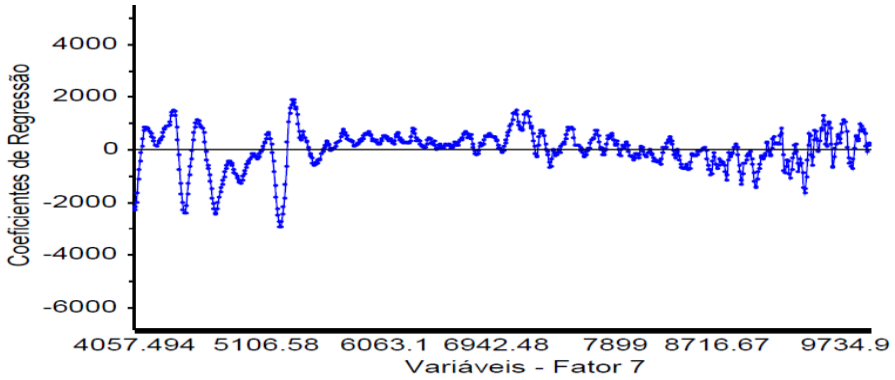
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 14 - Coeficiente de Regressão: (a) todas as áreas, (b) área nativa, (c) cana crua, (d) cana queimada

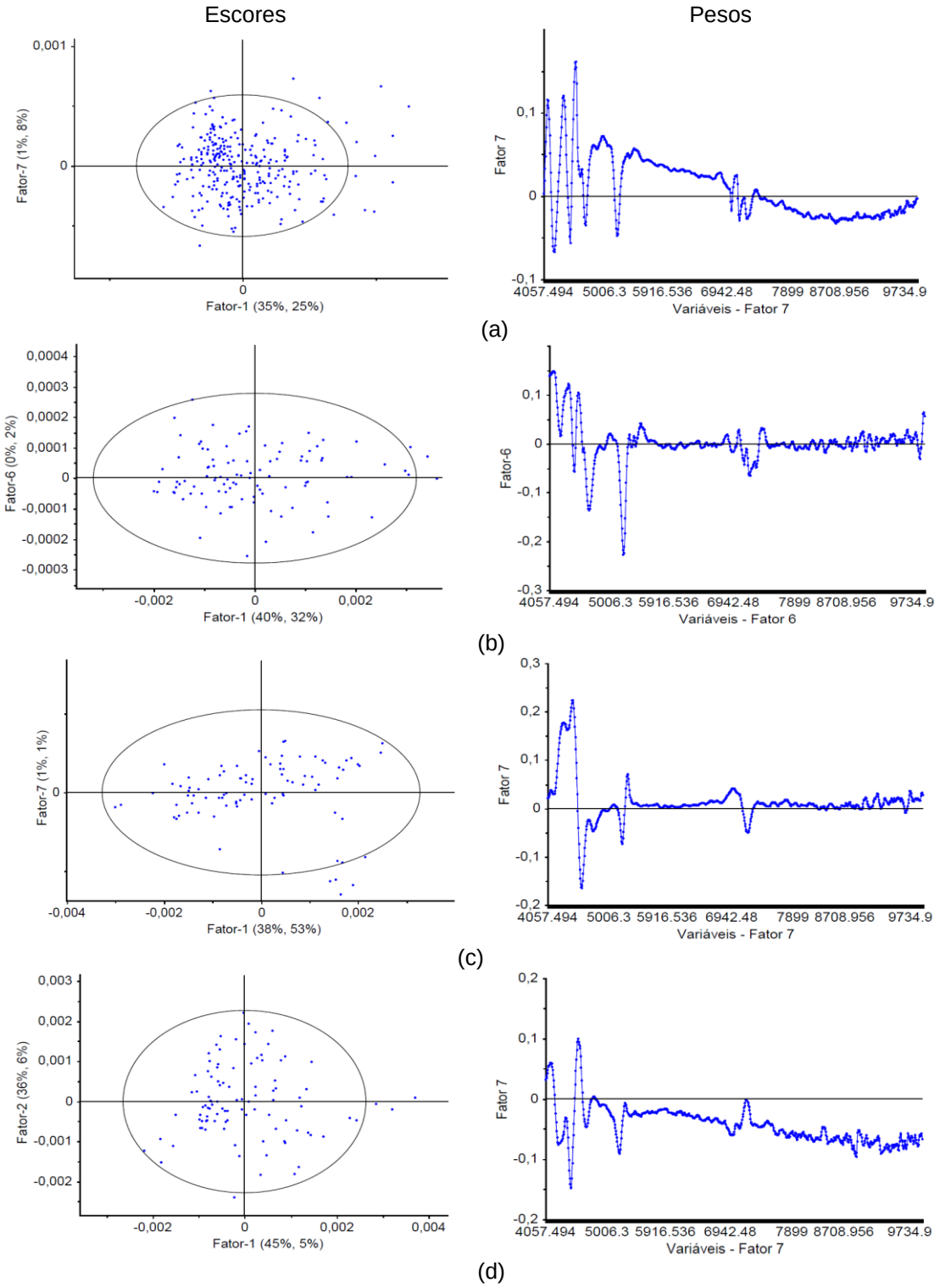


Figura 15 - Escores das amostras de calibração, com o nível de confiança de 95%, Pesos das variáveis de calibração (a) todas as áreas, (b) área nativa, (c) cana crua, (d) cana queimada

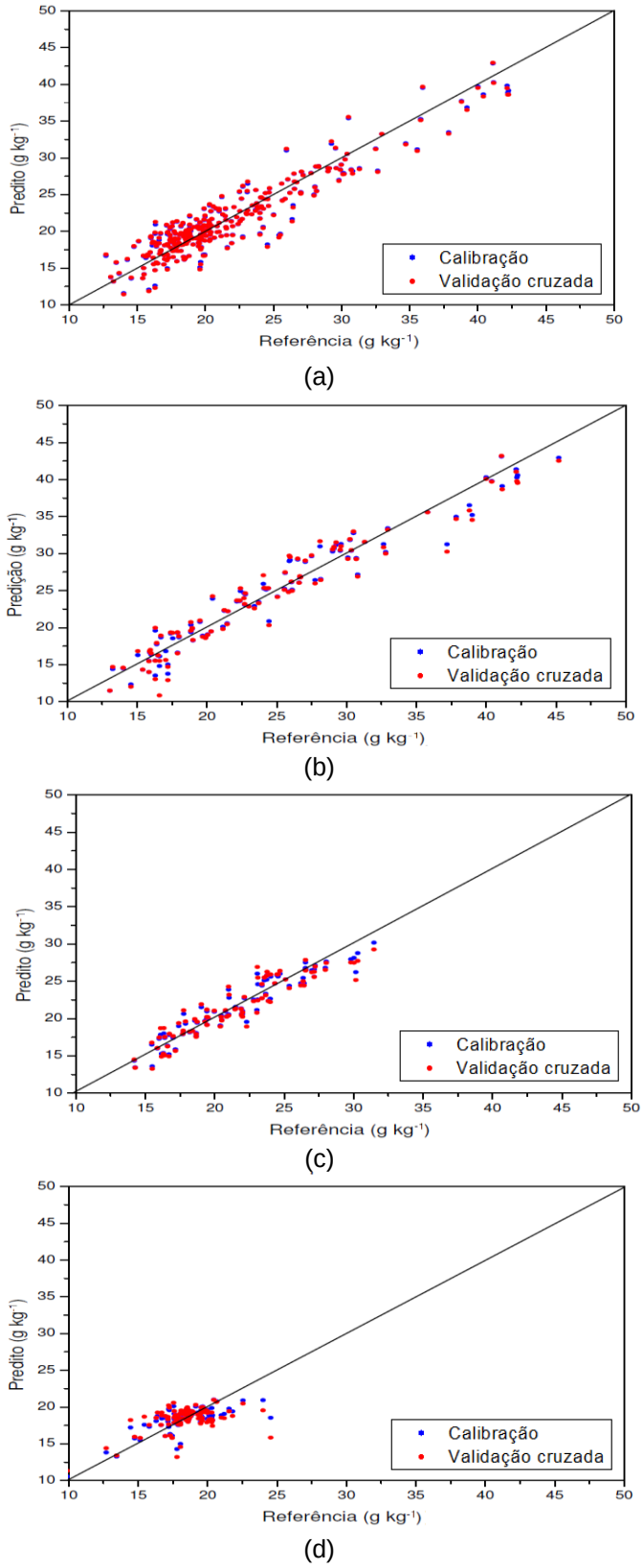


Figura 16 - Calibração e Validação cruzada: (a) todas as áreas, (b) área nativa, (c) cana crua, (d) cana queimada

Pode-se observar na Tabela 8 os parâmetros de qualidade obtidos na calibração e validação cruzada com os modelos PLS de cada tratamento.

Tabela 8 - Parâmetros de qualidade do modelo de calibração

Área	RMSEC	R^2	RMSECV	R^2
Todas	1,93	0,88	2,03	0,87
Nativa	1,76	0,94	2,11	0,92
Cana Crua	1,30	0,90	1,63	0,85
Cana Queimada	1,39	0,61	1,84	0,32

Os valores de RMSEP, descritos na Tabela 9, estão relacionados com o intervalo teor de C. Quanto menor o intervalo do teor de C, maior será o RMSEP, por causa da distribuição dos valores de C na reta de regressão, sendo também constatado na Figura 17.

As áreas com maior intervalo de C, como a Figura 17(a), o RMSEP é 0,35, quando esse intervalo é menor, como na Figura 17(d), o RMSEP aumenta para 1,90.

Tabela 9 - Parâmetros de qualidade de previsão (validação externa)

Área	RMSEP	R^2	SEP	BIAS	RPD
Todas	2,35	0,76	0,36	0,01	1,61
Nativa	1,53	0,95	1,57	0,14	3,84
Cana Crua	1,78	0,79	1,80	0,01	1,81
Cana Queimada	1,90	0,50	1,92	-0,13	0,95

Devido ao grande número de amostras utilizadas, pode-se dizer que foi um resultado positivo, considerando este R^2 e RMSEP, já em contrapartida o RPD já não satisfatório em todos os modelos.

No modelo de todas as áreas e cana crua pode-se concluir que é um modelo com falhas, apesar do RMSEP do modelo de todas as áreas ser o que apresenta menor valor; o modelo de área nativa encaixa-se na categoria de excelente modelo e o da área de cana crua na categoria de modelo não real.

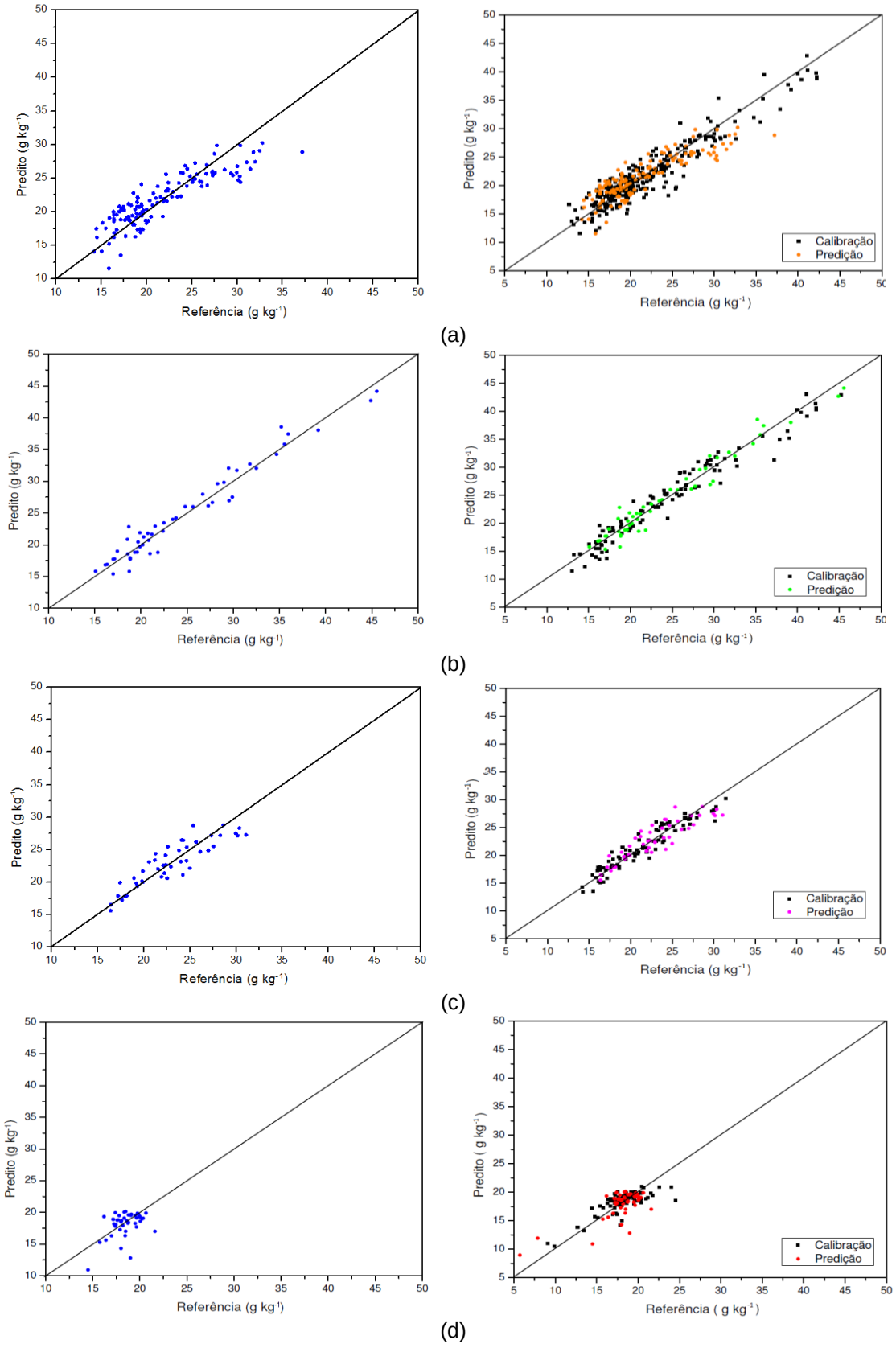


Figura 17 - Amostras de predição externa: (a) todas as áreas, (b) área nativa, (c) cana crua, (d) cana queimada

Na Tabela 10 e possível observar uma comparação entre alguns dados da literatura com os dados do trabalho realizado. Observa-se que o trabalho de Reeves et al. (1999) obteve o menor RMSEP associado ao valor de R^2 similar ao obtido neste trabalho. Já Twehoven-Urselmans et al. (2008) com o melhor R^2 encontrado entre os da literatura, assemelha-se muito ao relatado neste trabalho, da mesma forma, para o valor de RMSEP. De maneira geral, observa-se que não há diferenças significativas entre os resultados obtidos no presente trabalho com os melhores resultados publicados até o momento.

Tabela 10 - Referências da literatura

RMSEP	**R^2**	**Modelo de calibração**	**Média do teor de C**	**Referência**
			(g kg^{-1})	
1,53	0,95	PLS	21,70	Este trabalho
0,90	0,96	PLS	13,40	Reeves et. al., 1999
1,56	0,97	MPLS	17,60	Twehoven-Urselmans et. al., 2008
7,86	0,87	PCR	26,50	Chang et al., 2001
5,80	0.96	PLS	25,70	Albrecht et. al., 2008
11,70	0,57	PLS	43,10	Kusumo et. al., 2008
1,16	0.93	PLS	36,80	Awiti et. al., 2008
2,49	0,86	PLS	42,40	Brunet et. al., 2007
1,59	0,79	PLS-2	46,00	Brown et. al., 2005
4,62	0,92	MPLS	19,20	Barthès et. al., 2006
6,40	0,91	PLS	54,50	Chang Laird, 2002
4,30	0,66	PLS	32,50	Sorensen e Dalsgaard, 2005
1,70	0,63	PLS	24,00	Reeves e Smith, 2009

5 CONCLUSÕES

A técnica de espectroscopia NIR proporcionou o ajuste de modelos de calibração multivariada, com resultados satisfatórios para a utilização da predição do teor de C em solos. Com modelo para Latossolo vermelho (todas as áreas) obtivemos erros da ordem de RMSEP 2,35 e coeficientes de correlação R^2 0,76, para as diferentes situações do manejo de colheita da cana de açúcar a cana crua obteve o melhor resultado RMSEP 1,30 e R^2 0,90, já o modelo de cana queimada RMSEP 1,39 R^2 0,50, podendo-se concluir que os modelos de calibração PLS foram eficientes para a análise do teor C das amostras estudadas, independente do tipo de manejo do solo.

Em relação aos métodos mais utilizados - combustão a seco e oxidação por dicromato, a espectroscopia NIRS apresentou vantagens como rapidez, a não utilização de reagentes (química limpa) e não destrutiva (amostra). A Tabela 11 apresenta algumas comparações das técnicas utilizadas.

Como fator essencial para a aplicação da técnica NIRS encontra-se a exigência de conhecimentos básicos em quimiometria, para a boa condução do tratamento dos dados espectrais.

Tabela 11 – Quadro comparativo das técnicas

Atributo	Método de referência (combustão a seco)	NIRS
Precisão	SD 0,12 e CV 0,65%	SD 0,18 e CV 0,81%
Preço do equipamento	80 mil dólares	50 mil dólares
Resposta da análise	Imediata	Requer ajuste de modelos
Consumo de reagentes	Sim	Não
Aplicação	Estimar C e N	Vasta aplicação
Relação amostra/hora	30	100
Calibração	Padrões certificados	Modelos ajustados, calibrados com método de referência
Restrição de tipos de amostra	Sim	Não
Análise e amostra	Amostra destruída	Amostra não destruída
Geração de resíduos	Sim	Não

O uso da técnica NIRS junto a quimiometria é uma técnica alternativa para a análise do teor de C no solo, tendo um baixo custo e permitindo realizar um grande número de amostras em menos tempo e com uma precisão aceitável para a ciência do solo.

REFERÊNCIAS

ALBRECHT, R. A.; JOFFRE, R.; GROS, R.; PETIT, J. L.; TERROM, G.; PÉRISOL, C. Efficiency of near-infrared reflectance spectroscopy to assess and predict the stage of transformation of organic matter in the composting process. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 448-455, 2007.

AMUNDSON, R. The Carbon budget in soils. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, Palo Alto, v. 29, p.535-562, 2001.

AWITI, A. O.; WALSH, M. G.; SHEPHERD, K. D.; KINYAMARIO, J. Soil condition classification using infrared spectroscopy: A proposition for assessment of soil condition along a tropical forest-cropland chronosequence. **Geoderma**, Amsterdam, v. 143, p. 73-84, 2008.

BARBER, S. A. Corn residue management and soil organic-matter. **Agronomy Journal**, Madison, v. 71, n. 44, p. 625-627, 1979.

BARTHES, B. G.; BRUNET, D.; FERRER, H.; CHOTTE, J. L.; FELLER, C. Determination of total carbon and nitrogen content in a range of tropical soils using near infrared spectroscopy: influence of replication and sample grinding and drying. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Chichester, v. 14, n. 5, p. 341-348, 2006.

BATJES, N. H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. **European Journal of Soil Science,** Oxford, v. 47, p. 151-163, 1996.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; AMADO, T. J. C.; MARTIN-NETO, L.; FERNANDES, S. V. Organic matter storage in a sandy clay loam Acrisol affected by tillage and cropping systems in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 54, n. 1-2, p. 101-109, 2000.

BELLON-MAUREL, V.; FERNANDEZ-AHUMADA, E.; PALAGOS, B.; ROGER, J. M.; MCBRATNEY, A. Critical review of chemometric indicator commonly used for assessing the quality of the prediction of soil attributes by NIR Spectroscopy. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 29, n. 9, p. 1073-1081, 2010.

BEM-DOR, E.; BANIN, A. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, p. 364-372, 1995.

BERNOUX, M.; CARVALHO, M. C. S. VOLKOFF, B.; CERRI, C. C. Brazil's soil carbon stocks. **Soil Science Society of America Journal,** Madison, v. 72, p. 693-701, 2002.

BLAIR, G. J.; CHAPMAN, L.; WHITBREAD, A. M.; BALL-COELHO, B.; LARSEN, P.; TIESSEN, H. Soil carbon changes resulting from sugarcane trash management at two locations in Queensland, Australia, and in North-East Brazil. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 36, n. 6, p. 873-881, 1998.

BROWN, D. J.; BRICKLEMYER, R. S.; MILLER, P. R. Validation requirements for diffuse reflectance soil characterization models with a case study of VNIR soil C prediction in Montana. **Geoderma**, Amsterdam, v. 129, p. 251-267, 2005.

BRUNET, D.; BARTHÈS, B. G.; CHOTTE, J. L.; FELLER, C. Determination of carbon and nitrogen contents in Alfisols, Oxisols, and Ultisols from Africa and Brasil using NIRS analysis: Effects of sample griding and set heterogeneity. **Geoderma**, Amsterdam, v. 139, n. 1-2, p. 106-117, 2007.

BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. New York: Marcel Dekker, 2001.

CAMPOS, C. D. **Potencialidade do sistema de colheita sem queima da cana de açúcar para o seqüestro de carbono.** 2003. 103p. Tese (Doutorado em Microbiologia Agrícola) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

CERRI, C. C.; CERRI, C. E. P. Agricultura e aquecimento global. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 1, p. 40-44, 2007.

CHANG, C. W.; LAIRD, D. A. Near-infrared reflectance spectroscopic analysis of soil C and N. **Soil Science**, New Brunswick, v. 167, p. 110-116, 2002.

CHANG, C. W.; LAIRD, D. A.; MAUSBACH, M. J.; HURBURGH, C. R. Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 480-490, 2001.

CHANG, G. W.; LAIRD, D. A.; HURBURGH, G. R. Influence of soil moisture on near-infrared reflectance spectroscopic measurement of soil properties. **Soil Science**, New Brunswick, v. 170, n. 4, p. 244-255, Apr 2005.

COLEMAN, P. B. **Practical sampling techniques for infrared analysis**. Boca Raton: CRC Press, 1993.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Companhia Nacional de Abastecimento. **Cana-de-açúcar**. Brasília, DF. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>. Acesso em: 23 jul. 2011.

CORAZZA, E. J.; SILVA, J. E.; RESCK, D. V. S.; GOMES, A. C. Comportamento de diferentes sistemas de manejo como fonte ou depósito de carbono à vegetação do cerrado. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 425-432, 1999.

COZZOLINO, D.; MORON, A. Potencial of near-infrared reflectance spectroscopy and chemometrics to predict soil organic carbon fractions. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 85, p. 78-85, 2006.

COZZOLINO, D.; MORON, A. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy to analyse soil chemical and physical characteristics. **Journal of Agricultural Science**, Cambridge, v. 140, p. 65-71, 2003.

CREMERS, D. A.; EBINGER, M. H.; BRESHEARS, D. D.; UNKEFER, P. J.; KAMMERDIENER, S. A.; FERRIS, M. J.; CATLETT, K. M.; BROWN, J. R. Measuring total soil carbon with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 6, p. 2202-2206, 2001.

DALAL, R. C.; HENRY, R. J. Simultaneous determination of moisture, organic carbon and total nitrogen by near infrared spectrophotometry. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, p. 120-123, 1986.

DEMATTE, J. A. M.; CAMPOS, R. C.; ALVES, M. C.; FIORIO, P. R.; NANNI, M. R. Visible-NIR reflectance: a new approach on soil evaluation. **Geoderma,** Amsterdam, v. 121, n. 1-2, p. 95-112, 2004.

DOORENBOS, J.; KASSAM, A. H. **Efeito da água no rendimento das culturas.** Traduzido por H. R. Gheyi; A. A. Souza; F. A. V. Damascena; J. F. Medeiros. Campina Grande: FAO, 1994. 306 p. (Irrigação e Drenagem, 33).

DRENNEN, J. K.; KRAEMER, E. G.; LODDER, R. A. Advances and perspectives n near-infrared spectrophotometry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, Boca Raton, v. 22, n. 6, p. 443-475, 1991.

EMBRAPA. **Emissão de gases do efeito estufa provenientes da queima de resíduos agrícolas no Brasil.** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1999. 60 p.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa Produção da Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

FIDÊNCIO, P. H. **Análise de solos por espectroscopia no infravermelho próximo e aplicação de métodos quimiométricos**. 2001. 138 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

FIDENCIO, 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**, Amsterdam, v. 453, n. 1, p. 125-134, 2002.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. **Energy Policy**, Guildford, v. 36, n. 6, p. 2086-2097, 2008.

HAALAND, D. M.; THOMAS, E. V. Partial least-squares methods for spectral analyses .1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 60, n. 11, p. 1193-1202, 1988.

HE, Y.; HUANG, M.; GARCIA, A.; HERNANDEZ, A.; SONG, H. Prediction of soil macronutrients content using near-infrared spectroscopy. **Computers and Electronics in Agriculture**, Amsterdam, v. 58, n. 2, p. 144-153, 2007.

HOOVER, C. M.; MAGRINI, K. A.; EVANS, R. J. Soil carbon content and character in an old-growth forest in northwestern Pennsylvania: a case study introducing pyrolysis molecular beam mass spectrometry (py-MBMS). **Environmental Pollution**, London, v. 116, p. S269-S275, 2002.

HOUGHTON, R. A. Why are estimates of the terrestrial C balance so different? **Global Change Biology**, Oxford, v. 9, p. 500-509, 2003.

IPCC – INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2007**: The Physical Science Basis. Summary for Policymakers. Working Group I. <Disponível em: http//ipcc-wg1.ucar.edu/wg1/Report/AR4WG1_Pub_SPM-v2.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2009.

ISLAM, K.; SINGH, B.; MCBRATNEY, A. Simultaneous estimation of several soil properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 41, p. 1101-1114, 2003.

JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Characterization and analysis of soils using midinfrared partial least-squares .2. Correlations with some laboratory data. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 33, n. 4, p. 637-650, 1995.

JANIK, L. J.; MERRY, R. H.; SKJEMSTAD, J. O. Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? **Australian Journal of Experimental Agriculture**, Melbourne, v. 38, n. 7, p. 681-696, 1998.

KERR, R. A. How hot will the greenhouse world be? **Science**, Washington, DC, v. 309, p. 100, 2005.

KIRCHHOFF, V.; MARINHO, E. V. A.; DIAS, P. L. S.; PEREIRA, E. B.; CALHEIROS, R.; ANDRÉ, R. VOLPE, C. Enhancements of CO and O3 from burnings in sugarcarne fields. **Journal of Atmospheric Chemistry**, Dordrecht, v. 12, n. 1, p. 87-102, 1991.

KUSUMO, B. H.; HEDLEY, C. B.; HEDLEY, M. J.; HUENI, A.; TUOHY, M. P. The use of diffuse reflectance spectroscopy for in situ carbon and nitrogen analysis of pastoral soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 46, p. 623-635, 2008.

LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. **Geoderma**, Amsterdam, v. 123, n. 1-2, p. 1-22, 2004.

LEPSCH, I. F. **Formação e conservação dos solos**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2002. 178 p.

MADARI, B. E.; REEVES, J. B.; MACHADO, P. L. O. A.; GUIMARAES, C. M.; TORRES, E.; MCCARTY, G. W. Mid- and near-infrared spectroscopic determination of carbon in a diverse set of soils from the Brazilian National Soil Collection. **Spectroscopy Letters,** New York, v. 38, n. 6, p. 721-740, 2005.

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

MAGALHÃES, A. C. N. Ecofisiologia da cana-de-açúcar: aspectos do metabolismo de carbono na planta. In: CASTRO, P. R. C.; FERREIRA, S. O.; YAMADA, T.; (Coord.). **Ecofisiologia da produção**. Piracicaba: POTAFOS, 1987. p. 113-118.

MAGRINI, K. A.; EVANS, R. J.; HOOVER, C. M.; ELAM, C. C.; DAVIS, M. F. Use of pyrolysis molecular beam mass spectrometry (py-MBMS) to characterize forest soil carbon: method and preliminary results. **Environmental Pollution**, London, v. 116, p. S255-S268, 2002.

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

MOUAZEN, A. M.; MALEKI, M. R.; DE BAERDEMAEKER, J.; RAMON, H. On-line measurement of some selected soil properties using a VIS-NIR sensor. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 93, p. 13-27, 2007.

MOZAMBANI, A. E.; PINTO, A. S.; SEGATO, S. V.; MATTIUZ; C. F. M. História e morfologia da cana de açúcar. In: SEGATO, S. V.; PINTO, A. S.; JENDIROBA, E.; NOBREVA, J. C. M. **Atualização em produção de cana de açúcar**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2006. p. 11-18.

NEILL, C.; MELILLO, J. M.; STEUDLER, P. A.; CERRI, C. C.; DEMORAES, J. F. L.; PICCOLO, M. C.; BRITO, M. Soil carbon and nitrogen stocks following forest clearing for pasture in the southwestern Brazilian Amazon. **Ecological Applications**, Washington, DC, v. 7, n. 4, p. 1216-1225, 1997.

ODLARE, M.; SVENSSON, K.; PELL, M. Near infrared reflectance spectroscopy for assessment of spatial soil variation in an agricultural field. **Geoderma**, Amsterdam, v. 126, n. 3-4, p. 193-202, 2005.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, p. 198-219, 2003.

POLWSON, D. S. Will soil amplify climate change? **Nature**, London, v. 433, p. 204-205, 2005.

RAZAFIMBELO, T.; BERNARD BARTHE`S, B.; LARRE'-LARROUY, M. C.; LUCA, E. F.; LAURENT, J. Y.; CERRI, C. C.; FELLER, C. Effect of sugarcane residue management (mulching versus burning) on organic matter in a clayey Oxisol from southern Brazil. **Agriculture Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 115, n. 1-4, p. 285-289, 2006.

REEVES, J. B.; SMITH, D.B., The potential of mid- and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for determining major and trace-element concentration in soils from geochemical survey of North America. **Applied Geochemistry**, Aberystwyth, v. 24, p. 1472-1481, 2009.

REEVES, J. B.; MCCARTY, G. W. Quantitative analysis of agricultural soils using near infrared reflectance spectroscopy and a fibre-optic probe. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Chichester, v. 9, p. 25-34, 2001.

REEVES, J. B.; MCCARTY, G. W.; MEISINGER, J. J. Near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of agricultural soils. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Chichester, v. 7, p. 179-193, 1999.

RESENDE, M. D. V. **Matemática e estatística na análise de experimentos e no melhoramento genético**. Colombo: Embrapa Florestas, 2007. 362 p.

ROCHA, M. T. **Aquecimento global e o mercado de carbono**: aplicação do modelo CERT. 2003. 241 p. Tese (Doutorado em Economia Aplicada) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

ROSSEL, R. A. V. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 131, n. 1-2, p. 59-75, 2006.

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

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 36, n. 8, p. 1627-1639, 1964.

SCHIMEL, D. S. Terrestrial ecosystems and the carbon cycle. **Global Change Biology,** Oxford, v. 1, p. 77-91, 1995.

SCHOLLENBERGER, C. J. A rapid approximate method for determining soil organic matter. **Soil Science**, New Brunswick, v. 24, n. 1, p. 65-68, 1927.

SCHUMAN, G. E.; REEDER, J. D.; MANLEY, J. T.; HART, R. H.; MALLEY, W. A. Impact of grazing management on the carbon and nitrogen balance of a mixed-grass rangeland. **Ecological Applications,** Washington, DC, v. 9, n. 1, p. 65-71, 1999.

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

SHANG, C.; TIESSEN, H. Organic matter lability in a tropical oxisol: Evidence from shifting cultivation, chemical oxidation, particle size, density, and magnetic fractionations. **Soil Science**, New Brunswick, v. 162, n. 11, p. 795-807, 1997.

SIEBIELEC, G.; MCCARTY, G. W.; STUCZYNSKI, T. I.; REEVES III, J. B. Near- and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, n. 6, p. 2056-2069, 2004.

SORENSEN, L. K.; DALSGAARD, S.; Determination of clay and other soil properties by near infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison,v. 69, p. 159-167, 2005.

SPAROVEK, G.; ALLEONY, L. R. F.; PEREIRA, J. C.; ROSSETO, R. Aptidão das terras de Piracicaba para o corte mecanizado de cana-de-açúcar. **STAB Açúcar, Álcool Subprodutos,** Piracicaba, v. 15, p. 14-17, 1997.

SZAKÁCS, G. G. J. **Estoques de carbono e agregados do solo cultivado com cana-de-açúcar**: efeito da palhada e do clima no centro-sul do Brasil. 2007. 106 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

TRIVELIN, P. C. O.; SIMOES, J. C. R.; VICTORIA, R. L. Utilização por soqueira de cana de açúcar de inicio de safra do nitrogênio da aquamonia – 15N aplicado ao solo em complemento a vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 31, n. 1, p. 89-99, 1996.

TWEHOVEN-URSELMANS, T.; SCHMIDT, H.; JOERGESEN, R. G.; LUDWIG, B. Usefulness of near-infrared spectroscopy to determine biological and chemical soil properties: Importance of sample pre-treatment. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 40, p. 2278-1188, 2008.

UNIÃO DE INDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO. Disponível em: HTTP://www.unica.com.br. Acesso em: 28 abr. 2011.

WALKLEY, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils - effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil Science**, New Brunswick, v. 63, n. 4, p. 251-264, 1947.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, New Brunswick, v. 37, n. 1, p. 29-38, 1934.

WILLIAMS, P.; NORRIS, K. (Ed.). **Near-infrared technology in the agricultural and food industries**. St. Paul, MN: AACC Press, 1987. 312 p.