



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-
GRADUAÇÃO**



**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO:
MESTRADO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO E
TECNOLOGIA PARA A AMAZÔNIA**

**Comparação de dois métodos convencionais e do potencial da
Espectroscopia no Infravermelho Próximo na quantificação de
nitrogênio em solos do Estado do Acre**

Gleiciane Ad Vincula Almeida

Dissertação de Mestrado em
Ciência, Inovação e Tecnologia para a Amazônia

Rio Branco, AC

2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-
GRADUAÇÃO**



**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO:
MESTRADO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO E
TECNOLOGIA PARA A AMAZÔNIA**

**Comparação de dois métodos convencionais e do potencial da
Espectroscopia no Infravermelho Próximo na quantificação de
nitrogênio em solos do Estado do Acre**

Gleiciane Ad Vincula Almeida

Orientador: Paulo Guilherme Salvador Wadt

Coorientador: Robélio Leandro Marchão

Rio Branco, AC

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO E TECNOLOGIA
PARA A AMAZONIA – CITA

Gleiciane Ad Vincula Almeida

**Comparação de dois métodos convencionais e do potencial da
Espectroscopia no Infravermelho Próximo na quantificação de
nitrogênio em solos do Estado do Acre**

Dissertação Aprovada em 23 de novembro de 2015

Prof. Dr. Paulo Guilherme Salvador Wadt (Orientador)
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Prof. Dr. Moises Barbosa de Souza
Universidade Federal do Acre

Prof. Dr. Luís Pedro de Melo Plese
Instituto Federal do Acre

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFAC

A447c Almeida, Gleiciane Ad Vincula, 1989-

Comparação de dois métodos convencionais e do potencial da Espectroscopia no Infravermelho Próximo na quantificação de nitrogênio em solos do Estado do Acre / Gleiciane Ad Vincula Almeida – 2015.

42 f.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Acre, Curso em Ciências e Inovação Tecnológica para a Amazônia , 2015.

OFERECIMENTO

Ao meu bom Deus Jeová por tudo o que tenho alcançado, e estar com saúde para escrever essa Dissertação, após alguns obstáculos encontrados.

Aos meus pais, irmãos, marido e amigos que me ajudaram e contribuíram para finalizar minha Dissertação, meus sinceros agradecimentos!

DEDICAÇÃO

Dedico este trabalho aos meus amados pais Maria Josefa Ferreira Ad Vincula e Alberto Peres de Farias Lima, pelo amor, carinho, compreensão e incentivo.

Aos meus irmãos Elias Ad Vincula e Eliane Ad Vincula por todo amor, carinho e apoio.

Ao meu marido Marco Aurélio Fernandes pelo amor, apoio e incentivo no decorrer do mestrado.

Dedico ainda, a todas as pessoas que me ajudaram e incentivaram em todos os aspectos no decorrer da realização desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Jeová por ter me permitido alcançar mais essa conquista.

À minha família por todo esforço para comigo, carinho, apoio, incentivo, compreensão, força, confiança e amor.

Ao meu querido marido Marco Aurélio Fernandes Gomes da Mata por todo amor, incentivo e compreensão.

Ao meu amigo Lucielio Manoel da Silva por toda ajuda nas maiss diversas fases do trabalho, pelo constante incentivo, parceria nos momentos de dúvidas e colaboração em todo processo analítico e da correção da dissertação.

Ao meu orientador Dr. Paulo Wadt pela orientação, convivência e amizade, além da oportunidade de realização deste trabalho e ao coorientador Dr. Robélio Leandro Marchão, sem o qual não seria possível realizar a interpretação dos resultados pela técnica de quimiometria.

À Embrapa Acre e Embrapa Solos pela oportunidade de realização das análises laboratoriais. À minha querida amiga Daniele Umbelina, agradeço pela amizade, carinho, apoio e parceria.

Enfim, meu agradecimento aos meus familiares, amigos, orientador e aos demais que direta ou indiretamente participaram da realização deste trabalho e desta etapa tão importante de minha vida.

Muito obrigado!

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar método Kjehdahl e elementar e o potencial no NIR (Espectroscopia no Infravermelho Próximo) na quantificação do teor de nitrogênio total em solos do estado do Acre. Foram utilizadas 176 amostras representativas de solos do Estado. Quando comparadas as médias de nitrogênio pelos métodos Kjehdahl e elementar não houve diferença estatísticas e ambos os métodos apresentaram índice de reprodutividade abaixo de 5%. Aplicando o método dos mínimos quadrados parciais (PLS) na Calibração e validação do modelo para avaliação do potencial da técnica NIR usando o método elementar como referência, obteve-se o erro padrão de calibração de 0,28 g kg⁻¹ e coeficiente de determinação de 84,00% e na validação do modelo o erro padrão de validação foi de 0,35 0 g kg⁻¹ e o coeficiente de determinação de 77,00%, o que significa que o NIR apresenta potencial para ser usado na quantificação do teor de nitrogênio total em amostras de solos do Estado do Acre em substituição à técnica de análise elementar.

Palavras-Chave: Nitrogênio total, Kjehdahl, CHN, Espectroscopia NIR, calibração multivariada.

ABSTRACT

This study objective was to evaluate Kjehdahl method and elementary and potential in the NIR (Near Infrared Spectroscopy) in the quantification of the total nitrogen content in the state of Acre soils. Used were 176 representative samples of state land. When comparing the mean of nitrogen by the Kjehdahl method and elemental no difference stats and both methods submitted reproductive rates below 5%. Applying the method of partial least squares (PLS) calibration and validation of the model for evaluation of potential NIR technique using the basic method as reference, gave the standard error of calibration of 0.28 g kg⁻¹ and coefficient of determination of 84.00% and validation of the standard validation error model was 0.35 g kg⁻¹ 0 and the coefficient of determination of 77.00%, which means that the RIN has potential to be used in the quantification of total nitrogen content in the State of Acre soil samples in replacing the elementary analysis technique.

Key-words: Total Nitrogen, Kjehdahl, CNH, NIR spectroscopy, multivariate calibration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de amostras por classes de teores de nitrogênio quantificados em 176 amostras representativas do Estado do Acre pelos métodos elementar e Kjehdahl	29
Figura 2. Correlação entre os métodos elementar e Kjehdahl na quantificação de teor de nitrogênio do solo de 176 amostras representativas do Estado do Acre ..	30
Figura 3A. Espectros das 176 amostras de diferentes perfis de solos coletados no estado do Acre, sendo o A o espectro original das amostras	31
Figura 3B. Espectros das 176 amostras de diferentes perfis de solos coletados no estado do Acre, sendo o B referente aos espectros	32
Figura 4A: Espectros originais com as amostras outliers (4A), e os espectros após pré-tratados sem amostras outliers (AB).....	33
Figura 4B Espectros originais com as amostras outliers (4A), e os espectros após pré-tratados sem amostras outliers (AB).....	33
Figura 5: Teores de Nitrogênio em amostras do Estado do Acre pelo método elementar e os teores preditos gerados a partir da técnica NIR. A: Calibração do modelo, B: Validação do modelo.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão e coeficiente da variação dos teores de nitrogênio avaliado pelos métodos Kjeldahl e elementar.....	28
--	----

SUMÁRIO

RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XI
INTRODUÇÃO	14
OBJETIVOS	17
Objetivo geral	17
Objetivos específicos	17
REVISÃO DE LITERATURA	18
Nitrogênio no solo	18
Ciclo do nitrogênio	19
Importância do Nitrogênio	20
Métodos empregados na determinação do Nitrogênio do Solo	21
Método Kjeldahl	21
Análise Elementar (AE) ou método de Dumas	22
Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)	23
MATERIAL E MÉTODOS	25
Amostras usadas no estudo	25
Análise do teor de N pelo método de Kjeldahl	25
Equipamentos e Reagentes	26
Preparo das soluções	26
Obtenção N por espectroscopia do infravermelho próximo (NIR)	27
Análise dos dados	27
Construção do modelo de Calibração e validação	27
RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
Teores de nitrogênio pelos métodos convencionais	29
Calibração e validação do modelo para avaliação do potencial de técnica NIR	32
CONCLUSÕES	38

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ----- 39

INTRODUÇÃO

O nitrogênio (N) compõe 75% da atmosfera, além de ser um dos elementos mais abundantes na Terra. É um elemento importante em sistemas naturais, pois regula a aquisição de carbono e a composição dos compostos orgânicos, como aminoácidos, ácidos nucleicos nas comunidades vegetais e animais e a clorofila nas comunidades vegetais (AMTMANN e BLATT, 2008).

É um elemento móvel na natureza, podendo ser encontrado em várias formas orgânicas e inorgânicas, estando presente na maioria dos ambientes terrestres (BISSANI *et al.*, 2008).

Nas últimas décadas, a preocupação com a poluição do meio ambiente, decorrente do uso excessivo de fertilizantes nitrogenados minerais, resultando em impactos negativos nos corpos d'água pelo nitrato e na atmosfera pelo óxido nitroso, aliando ao elevado custo do nitrogênio mineral, tem motivado pequenos e grandes agricultores à busca de sistemas de manejo que aumentem a eficiência da adubação com maior aproveitamento do nitrogênio em diferentes culturas (AMADO *et al.*, 2002).

A melhoria da capacidade do solo em estocar o nitrogênio em formas orgânicas tem sido uma das alternativas para redução de sua poluição (MARTINELLI, 2007), demandando, entretanto, maior capacidade operacional dos laboratórios de rotina para determinação deste elemento no solo.

Diversas técnicas de análise químicas são utilizadas para avaliar o teor de N presente no solo. O método Kjeldahl é o mais utilizado em rotinas laboratoriais por ser uma técnica relativamente simples, requerendo equipamentos de menor investimento e baixo custo de manutenção, além de proporcionar adequadas precisão, exatidão e reprodutibilidade. Como desvantagem, produz grande

quantidade de resíduos químicos no processo analítico, requerendo tratamento adicionais para mitigar os impactos ambientais negativos (SCHUMACHER, 2002).

Outra alternativa para a determinação do nitrogênio consiste no método de análise elementar (AE). Esse baseia-se na combustão completa da amostra, por via seca, na presença em excesso de oxigênio, produzindo os gases CO_2 , H_2O , NO_x e SO_x , os quais são então quantificados para determinar as quantidades dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre na amostra (C, H, N, S) (REZENDE, 2011). Estudos comprovam que a AE quando comparado a outras metodologias analíticas, apresenta maior exatidão e repetitividade com baixos valores de desvio padrão (GATTO *et al.*, 2009).

Nelson & Sommers (1996) avaliam esse método como bom pela precisão e exatidão dos resultados, além de ser o único que tem a competência de quantificar outros elementos como nitrogênio, hidrogênio e enxofre de forma simultânea com o carbono (CHATTERJEE *et al.*, 2009). Mesmo apresentando alto custo inicial na aquisição do equipamento, este método possibilita que um maior número de amostra seja analisado em menor tempo, comparado a métodos analíticos convencionais.

Embora seja mais rápida que o método de Kjeldahl, a análise elementar apresenta como desvantagem necessidade de moagem extremamente fina das amostras, e a utilização de pequenas quantidades do analito (em torno de um décimo de grama), o que pode comprometer a representatividade da amostra (CHATTERJEE *et al.*, 2009).

Entretanto, as duas técnicas convencionais descritas acima, apesar de serem amplamente utilizadas, geram resíduos com potencial poluidor, motivo pela qual não podem ser consideradas limpas, não atendendo, portanto, aos princípios da química verde.

Uma alternativa consiste na análise por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR - *Near infrared spectroscopy*), com potencial para uso da determinação de N em amostras de solos.

A técnica NIR possibilita a determinação de diversos compostos químicos simultaneamente, sem a geração de resíduos e com o tempo da análise relativamente reduzido, além de não destruir a amostra. Tornando-se uma técnica rápida, de boa precisão nos resultados, de baixo custo operacional, além de ser livre de resíduos indesejáveis por não usar reagentes químicos (NETO, *et al.*, 2012).

Nesse sentido, a espectroscopia por infravermelho próximo (NIR) tem sido considerada como alternativa complementar ou substituta aos métodos analíticos convencionais (FERNANDES *et al.*, 2010). Fluentes *et al.* (2012) em estudos com solos do México concluíram que as técnicas NIR podem ser usadas em substituição às técnicas convencionais com confiabilidade para determinar teores de carbono e nitrogênio com R^2 de 0,98 e 0,85 respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos para solos do cerrado brasileiro que obtiveram coeficiente de regressão de 0,87 para a determinação do carbono no solo (SATO, 2013).

Assim, o objetivo desse trabalho foi comparar dois métodos convencionais com o método NIR na quantificação do teor de nitrogênio em solos do Estado do Acre.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Avaliar a viabilidade de diferentes métodos analíticos para a quantificação do teor de nitrogênio em solos do Estado do Acre.

Objetivos específicos

Avaliar comparativamente o método da Análises Elementar o método Kjeldahl na determinação do teor de nitrogênio nos Solos do Estado do Acre.

Avaliar a efetividade do método NIR (Espectroscopia no Infravermelho Próximo) em relação ao método da Análise Elementar, para a quantificação do teor de nitrogênio em solos do Estado do Acre.

REVISÃO DE LITERATURA

Nitrogênio no solo

O nitrogênio (N) encontra-se presente nas rochas, solos e sedimentos em diferentes formas químicas: NH_3 , NH_4^+ , NO_x ou N ligado quimicamente a moléculas orgânicas ou inorgânicas.

Os íons NH_4^+ nos solos e sedimentos podem estar fracamente concentrados na superfície das argilas (NH_4^+ trocável) ou fixos nos espaços interlamelares dos minerais argilosos (NH_4^+ fixado). As formas químicas predominantes também dependem da concentração do nitrogênio total (N_{total}), da atividade bacteriana e das condições redox e pH da fase aquosa associada. A quantidade de amônio fixo depende da disponibilidade do íon NH_4^+ durante a formação dos minerais argilosos e da capacidade de fixação desses minerais (CHAGAS, 2007; CORDEIRO, 2004; SODEK, 2004; LEHNINGER *et al.*, 2000).

Na agricultura o N é um dos nutrientes mais limitantes à produção das culturas, entretanto, devido às múltiplas reações a que está sujeito, mediadas por diferentes microrganismos e afetadas por fatores climáticos de difícil mensuração, a quantificação da disponibilidade deste nutriente pelo solo tem sido pouco utilizada na recomendação de adubação nitrogenada para as culturas.

No estado do Acre as ordens de solo com maior abrangência territorial são Argissolos, Luvisolos e Cambissolos, apresentando, entretanto, diferenças na mineralogia quando comparadas aos solos de mesma ordem de outras regiões tropicais ou mesmo da Amazônia, devido a ocorrência de argilominerais do tipo 2:1 e 2:2 nestes solos. Entre essas características destacam-se elevados teores de Ca^{2+} e

Mg^{2+} , quase sempre em associação com altos teores de Al^{3+} , bem como maior relação silte/argila (ANJOS *et al.*, 2010).

Espera-se também que essas diferenças mineralógicas possam afetar a dinâmica do nitrogênio no solo, especialmente quanto a presença das formas amoniacais e nítricas (ARAÚJO *et al.* 2005).

Ciclo do nitrogênio

Assim como o oxigênio (O), água (H_2O), carbono (C) e fósforo (P), a dinâmica do nitrogênio na natureza pode ser compreendida através dos ciclos biogeoquímicos, que são processos de reciclagem naturais de vários elementos em diferentes formas químicas do meio físico para os organismos (RAVEN, 2001).

O ciclo do nitrogênio (N) é um dos mais importantes e complexos ciclos biogeoquímicos. Este ciclo descreve um processo dinâmico de intercâmbio entre esse elemento e os muitos compartimentos dos ecossistemas naturais e antropogênicos (CHAGAS, 2007; CORDEIRO, 2004; SODEK, 2004; LEHNINGER *et al.*, 2000).

Neste ciclo, as plantas, terminando seu ciclo de vida são decompostas por organismos do solo, liberando o N orgânico presente nos seus tecidos vegetais, transformando-o em forma inorgânica (NH_4), o qual pode ser transformado em nitrato (NO_3^-), através do processo de nitrificação (MARTINELLI, 2007). O nitrato, por ser solúvel no ambiente, pode ser lixiviado do solo, ou na ausência de oxigênio pode ser desnitrificado, voltando assim, para a atmosfera (WADT *et al.*, 2005). Se tornando um processo vital para a vida do planeta, pois o mesmo disponibiliza anualmente uma quantidade apreciável de N que antes se encontrava indisponível na atmosfera. Assim, o ciclo do N se rejuvenesce constantemente (MOREIRA; SIQUEIRA, 2001).

Isto ocorre porque no ciclo biogeoquímico do N, predominam reações de oxirredução, intermediada por microrganismos, para adquirirem energia advinda das mudanças dos estados de oxirredução do N. (MARTINELLI, 2007). Neste processo, os materiais orgânicos ficam sujeitos à decomposição por microrganismos, que liberam NH_4^+ e depois é oxidado a forma de NO_3^- .

Importância do Nitrogênio

O N é um dos nutrientes responsável pelo crescimento das plantas, promovendo a produção de novas células e tecidos, a formação de clorofila, o que o torna um dos elementos essencial para adubação das plantas, influenciando não só na sua produtividade, mais também na qualidade do seu produto (FERREIRA *et al.*, 2001).

Por isto, o N é considerado desde os primórdios da agricultura moderna um dos nutrientes mais limitantes à produção das culturas. Por outro lado, em algumas regiões do planeta, seu uso excessivo também gera preocupação devido seu potencial poluidor, resultante do manejo inadequado dos fertilizantes nitrogenados, especialmente pela contaminação dos recursos hídricos por nitrato e da atmosfera por óxido nitroso. Isto tem motivado pequenos e grandes agricultores à busca de sistemas de manejo que aumentem a eficiência da adubação com maior aproveitamento do N em diferentes culturas (AMADO *et al.*, 2002).

Além dos aspectos agronômicos, também nos sistemas naturais sua disponibilidade condiciona e regula a aquisição de carbono e a composição das comunidades vegetais e animais (MARTINELLI, 2007).

Métodos empregados na determinação do nitrogênio do solo

Método Kjeldahl

É um método muito utilizado em rotinas laboratoriais. O princípio da técnica é a conversão de todo N orgânico em NH_4^+ realizada por digestão sulfúrica e seguida, da destilação em meio fortemente alcalino da NH_4^+ . O NH_4^+ condensado é coletado na solução de H_3BO_3 e titulado com uma solução de ácido forte (HCl ou H_2SO_4) (SILVA, 2009). Esta técnica requer uma série de processos, sendo estes a moagem (amostras de solo ou planta), pesagem, digestão, seguido de aquecimento e destilação, e finalmente a titulação das amostras.

Por essa técnica é determinado o teor de N orgânico e amoniacal, sendo adotado como o N total (SANTOS *et al.*, 2010).

Este método é utilizado no Brasil como padrão na análise de nitrogênio total, por apresentar alta precisão e reprodutibilidade. Porém, faz o uso de reagentes perigosos à saúde do técnico e ao meio ambiente (ácido sulfúrico concentrado e catalisadores a quente) sendo ainda uma técnica demorada e laboriosa. Além disso, gera altas quantidades de resíduos que exigem tratamentos adequados (SCHUMACHER, 2002) antes do descarte, agregando assim um custo adicional a análise.

Embora haja trabalho mostrando a adequação da metodologia de Kjeldahl visando redução na quantidade de reagentes (GALVANI; GAERTNER, 2006), esse reajuste diminui, mais não elimina o uso de produtos químicos, a grande demanda de mão de obra e o tempo gasto da extração e determinação do elemento.

Como vantagem trata-se de uma técnica relativamente simples e os equipamentos usados não exigem altos investimentos financeiros quando comparados a outros equipamentos usados em outras técnicas.

Análise Elementar (AE) ou método de Dumas

O método Elementar é baseado na metodologia de Dumas proposta por Keeney e Bremner (1967) onde ocorre a combustão de uma amostra de massa conhecida em uma câmara de alta temperatura (aproximadamente 900 °C) na presença de oxigênio. Os gases resultantes desta combustão são arrastados por gás hélio de alta pureza (um gás inerte) até a zona de detecção.

Posteriormente, os gases são separados e suas concentrações medidas por um detector de condutividade térmica, e posteriormente convertido em teores percentuais de cada elemento (REZENDE, 2011). Existem diversos tipos de equipamentos disponível no mercado que permite analisar concomitantemente carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) em um grande número de amostras em pequenos intervalos de tempo, sejam elas orgânicas ou inorgânicas e em qualquer estado físico (CHATTERJEE *et al.*, 2009).

A técnica embora mais rápida que o método de Kjeldahl apresenta como desvantagem o fato de utilizar uma quantidade de amostra muito pequena, o que reduz a representatividade amostral. Outros fatores limitantes do método são: necessidade de moagem extremamente fina das amostras, e a utilização de pequenas quantidades do analito (em torno de um décimo de grama), o que pode comprometer a representatividade da amostra (CHATTERJEE *et al.*, 2009). Além disso, a técnica também gera resíduos nocivos (em menor quantidade que a técnica Kjeldahl) que não pode ser descartado no meio ambiente.

Entretanto, estudos comprovam que este, quando comparado a outras metodologias analíticas, o método de análise elementar apresenta maior exatidão e

repetitividade com baixos valores de desvio padrão (GATTO *et al.*, 2009; COSER, *et al.*, 2012).

3.5.3 Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)

A espectroscopia no infravermelho próximo é uma das técnicas mais promissoras no campo das análises não destrutivas (FOUNTAIN *et al.*, 2003). Sua utilização possibilita determinações diretas (sem pré-tratamento) na amostra, obtendo-se resultados rapidamente, em intervalos de tempo da ordem de segundos (PANONTIN, 2007). Além de apresentar excelentes resultados em análise na quantificação de atributos químicos, físicos e biológicos (CEZAR *et al.*, 2013).

O setor agrícola foi o principal responsável pela ascensão da tecnologia NIR no meio científico e comercial, devido à necessidade de dados analíticos de modo ágil e precisos, na agricultura de precisão (PASQUINI, 2003). Além da grande demanda por dados e tecnologias mais rápidas, limpas, eficientes e de baixo custo, a ser utilizada tanto para controle ambiental, quanto na predição de atributos físicos químicos e biológicos do solo (SOUZA *et al.*, 2013).

A região do infravermelho está localizada após a região do visível, e inicia-se em uma faixa conhecida mais precisamente como infravermelho próximo do inglês Near-infrared spectroscopy- NIR no intervalo de 780 a 2500 nm (SOUZA *et al.*, 2012). Contudo, é comum encontrar na literatura divergências para esta faixa: 770 a 3000 nm (FIDÊNCIO, 2001); 750 a 2500 nm (PASQUINI, 2003); 700 a 2500 nm (FERNANDES, *et al.*, 2010), entretanto a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), estabelece como sendo a região NIR de 780 a 2500 nm (DAVIS, 1998).

A técnica consiste em incidir um feixe de luz, sobre o analíto na região do NIR. A absorção da luz ocorre de acordo com a frequência vibracional intrínseca de

cada molécula (ligações covalentes, combinações e regiões de sobretom das ligações) presente na amostra, e é quantificada pela diferença entre a quantidade de luz emitida pelo infravermelho e a quantidade de luz refletida pela mesma. Por essa relação é possível prever a composição química da amostra (FERNANDES *et al.*, 2010). Essa absorção ocorre especificamente por compostos que apresentam ligações C-H, N-H e O-H (GERZABEK, 2006; ALBRECHT *et al.*, 2007). Portanto, não ocorre nesta região absorção por vibrações de moléculas homonucleares como O₂, H₂, Cl₂ (SKOOG *et al.*, 2002).

Inúmeras vantagens obtidas com utilização da técnica NIR, fazem com que sua aplicação seja bastante explorada, sendo uma técnica rápida, de boa precisão nos resultados, de baixo custo operacional, além de ser livre de resíduos indesejáveis por não usar reagentes químicos (NETO, *et al.*, 2012). Segundo Pasquini (2003) é raro ver um método analítico baseado em NIR, exigindo mais do que um pré-tratamento físico da amostra antes da aquisição de dados espectrais, pelo fato, de não ser necessário os processos de preparo, digestão e leitura dos extratos utilizados no método padrão de determinação de N e que, por consequência, não gera resíduos. Segundo Neto *et al.* (2012) a técnica vem substituindo gradativamente os métodos analíticos por via úmidas, devido a diversos aspectos: rapidez nas análises, precisão nos resultados, baixos custos.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras usadas no estudo

Foram utilizadas 176 amostras de solos armazenadas na soloteca do Laboratório de Análises de Solos da Embrapa Acre. A seleção das amostras foi realizada de forma semi-aleatória, mas de modo a incluir as diferentes classes de solos, uso, textura, mineralogia e características físicas e químicas.

Análise do teor de N pelo método de Kjeldahl

Na etapa de digestão das amostras para determinação de nitrogênio total, foi usado 0,7 g da amostra, previamente moída em almofariz, após a pesagem a amostra foi transferida para tubo de digestão onde adicionou 1,5 g da mistura dos catalisadores ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{NaSO}_4$) e 5 ml de ácido sulfúrico concentrado.

As amostras foram levadas ao bloco digestor onde foram submetidas a temperaturas de 165; 225; 285 e 365 °C (para digerir a amostra) mantendo-se nessa temperatura por 2,5 horas.

Após resfriamento dos tubos, foram adicionados aproximadamente 10 ml de água destilada com auxílio de uma peseta, em seguida agitada levemente (reação exotérmica). As amostras foram levadas para a homogeneização e dissolução dos precipitados. Em seguida, adicionou-se 25 ml da solução de hidróxido de sódio concentrado e procedeu-se a destilação, coletando-se cerca de 40 ml do destilado em erlenmayer de 125 ml contendo 10 ml da solução de ácido bórico/indicador misto. Em seguida, a amostra foi titulada com solução padronizada de ácido clorídrico a 0,01 mol L⁻¹.

Equipamentos e Reagentes

Para determinação de nitrogênio total, foi utilizado um bloco digestor com capacidade para 40 amostras.

Os reagentes utilizados foram: hidróxido de sódio (NaOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4), álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), ácido clorídrico (HCl), ácido bórico (H_3BO_3), sulfato de cobre (CuSO_4), sulfato de sódio (Na_2SO_4), verde de bromocresol ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$), biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) e fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$). Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (P.A.) e água destilada deionizada purificada em um sistema Milli-Q.

Preparo das soluções

- Mistura de catalisadores (Sulfato de Cobre em Sulfato de Sódio). Foi pesado 180 g de Na_2SO_4 (Sulfato de Sódio) e 18 g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; seco em estufa a 80°C durante noite, em média por 14 horas) e triturado separadamente em almofariz, em seguida misturados ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e triturados até obter uma mistura homogênea.
- Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) a 40%. Foi pesado 820 g de NaOH em becker de plástico 2000 ml e dissolvido em aproximadamente 1200 ml de H_2O destilada com auxílio de um bastão de vidro em capela de exaustão e imerso em recipiente contendo água. Após o esfriamento parcial, foi transferido para um balão volumétrico aferindo o volume para 2000 ml. Essa solução foi mantida em recipiente de plástico para evitar reação com o vidro.
- Indicador misto. Foi pesado 0,33 g de verde de bromocresol, 0,165 g de vermelho de metila e dissolvido em becker de 500 ml com álcool etílico P.A. com auxílio de bastão de vidro.
- Solução de ácido bórico 20 g L^{-1} e indicador misto. Foi dissolvido 80 g de ácido bórico em aproximadamente 2 litros de água e transferido para balão volumétrico de 4 litros e adicionado 80 ml de indicador

misto e água até aproximadamente 3800 ml. Em seguida foi adicionado NaOH 0,025 M (~50 ml) até o pH ~5,0 em seguida aferido o volume com água destilada para o balão de 4 litros.

- Biftalato de Potássio 0,025 M. Em água destilada foram dissolvidos 2,5528 g biftalato de potássio e completado o volume para 500 ml usando balão volumétrico.
- Hidróxido de Sódio 0,025 M. Foi pesado 1 g de NaOH e dissolvido em água destilada em seguida completado o volume até 1000 ml em balão volumétrico.
- Fenolftaleína a 1%. Foi pesado 1 g do indicador fenolftaleína e dissolvido em álcool etílico e completado o volume para 100 ml usando balão volumétrico.

Obtenção N por espectroscopia do infravermelho próximo (NIR)

Os espectros foram obtidos em duplicatas com a média de 64 varreduras para compor um espectro em um equipamento da marca FOSS NIRS DS2500 (Hillerød, DK, Dinamarca), com reflectância difusa, utilizando célula small. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 2500 nm com resolução espectral de 0,5 nm. Posteriormente convertidos em absorbância (A), sendo $A = \log [1/R]$. Em que R= é a reflectância em cada comprimento de onda.

Análise dos dados

Para comparação entre os métodos convencionais usou-se a análise de regressão linear e estatística descritiva.

Construção do modelo de Calibração e validação

Os espectrais foram armazenados no ISIsCan 4.5 foram e exportados e analisados no software Unscrambler® Versão 10.2. Visando analisar a homogeneidade dos dados e detectar possíveis *outliers* uma análise de

componentes principais (ACP) utilizando a elipse de Hotelling e um intervalo de confiança de 95% foi aplicada na matriz de espectros das 176 amostras.

Para a construção do modelo de calibração utilizou-se a regressão por quadrados mínimos parciais (PLS) com pré-tratamento espectral usando a combinação dos métodos SNV+detrend 1. Um procedimento de validação cruzada foi utilizado para a predição dos teores de nitrogênio das mesmas amostras a partir de seus próprios espectros.

O desempenho do modelo de calibração foi expresso pelo erro padrão da calibração (standart error of calibration–SEC), pelo coeficiente de calibração (R^2 cal) e validação (R^2 Val), pelo erro padrão da validação cruzada (standart error of cross validation SEP).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teores de nitrogênio pelos métodos convencionais

Os teores de nitrogênio pelo método Kjehdahl variaram de 0,16 a 3,69 g kg⁻¹, com média de 0,93 g kg⁻¹. O coeficiente de variação médio foi 4,49 %. No método de análise elementar (AE) o teor médio de nitrogênio foi de 0,94 g kg⁻¹, variando de 0,15 a 4,15 g kg⁻¹. Para esse método o coeficiente de variação (CV) médio foi 4,08 % (Tabela 1). Em ambos os métodos o coeficiente de variação (CV) foi abaixo de 5 %, indicando que ambos os métodos apresentaram boa reprodutibilidade. Não houve diferença estatística entre as médias de nitrogênio quantificadas pelos dois métodos (Tabela 1). Os resultados obtidos no presente trabalho foram semelhantes aos obtidos por Sander *et al.* (2004) que em seu trabalho de comparação de técnicas de análise de nitrogênio total nos solos, observaram que também não haver diferença estatística no teor de nitrogênio obtidos pelo método Kjehdahl e elementar.

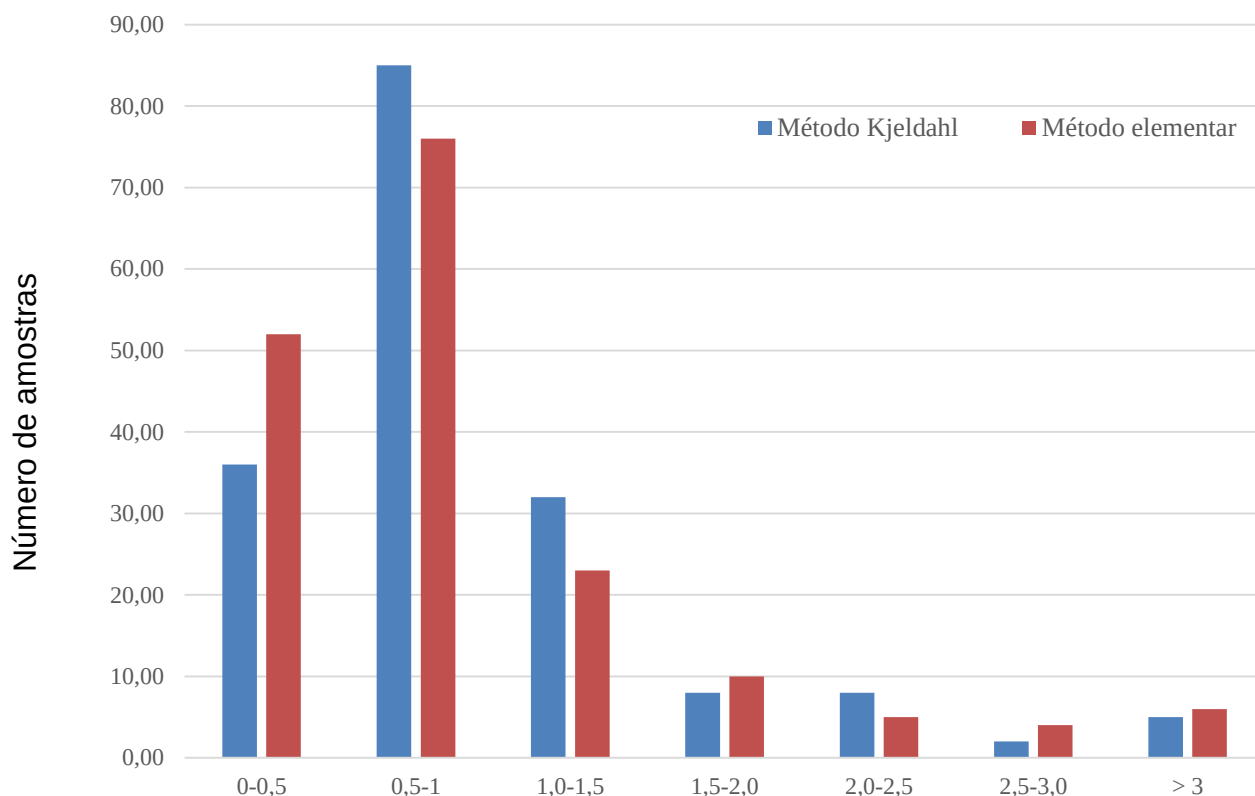
Tabela 1- Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão e coeficiente da variação dos teores de nitrogênio avaliado pelos métodos Kjehdahl e elementar.

Métodos	Média	Valor Mínimo	Valor Máximo	DP	CV
		g kg ⁻¹	g kg ⁻¹		
Kjehdahl	0,93 ^a	0,16	3,69	0,04	4,49
Elementar	0,94 ^a	0,15	4,15	0,04	4,08

Médias seguidas de mesma letra, na mesma coluna, não diferente entre si pelo teste de t a 5% de significância.

Embora o método elementar determine o teor total de N e o Kjehdahl somente o N orgânico e o N amoniacal, dado que uma vez os teores de nitrato e nitrito são baixíssimo nos solos brasileiros, a igualdade entre os teores determinados é razoável e dentro das expectativas (BODDEY *et al.*, 2010).

Observa-se que 70 % das amostras usadas nesse trabalho apresenta teor de N abaixo de 1 g kg^{-1} (Figura 1).



Classes dos teores de N (g kg^{-1}) quantificados pelos métodos elementar e

Figura 1. Número de amostras por classes de teores de nitrogênio quantificados em 176 amostras representativas do Estado do Acre pelos métodos elementar e Kjeldahl.

Também a análise de correlação indica que houve alta correlação entre os métodos, apresentando R^2 de 0,94 (Figura 2), indicando que ambos os métodos podem ser utilizados para determinar o teor de nitrogênio total no solo.

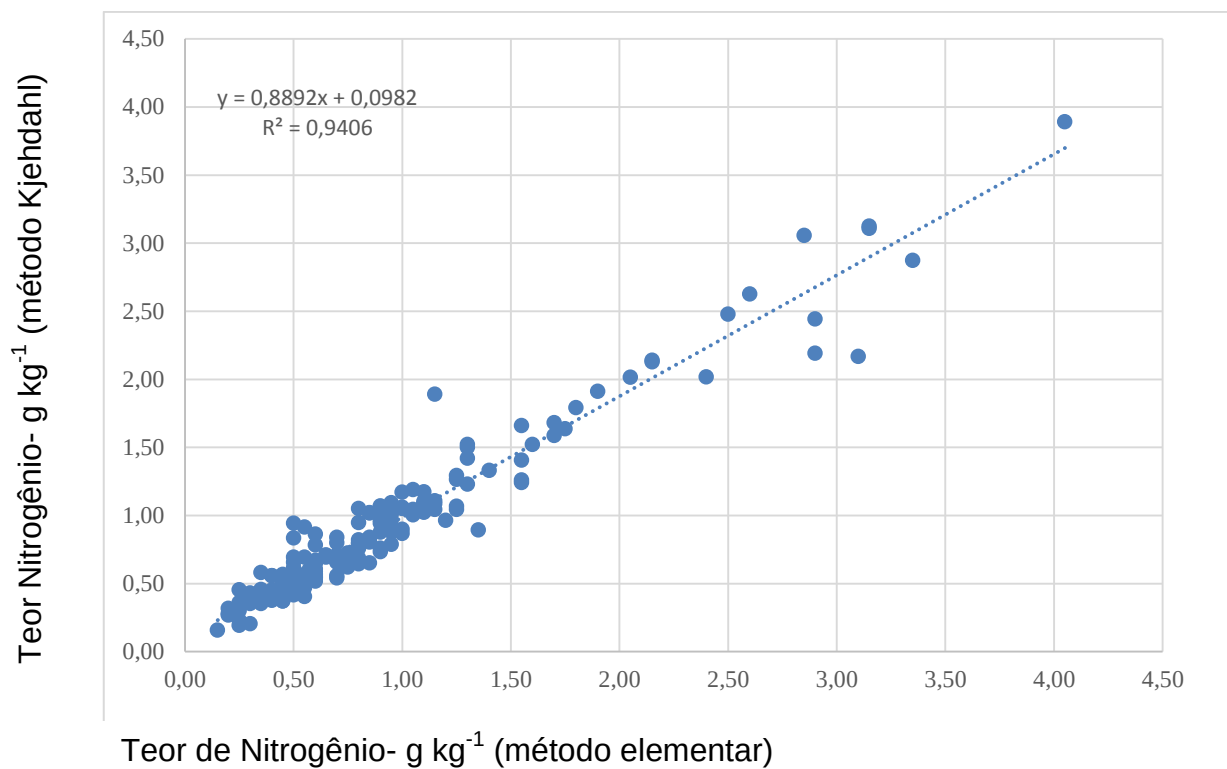


Figura 2. Correlação entre os métodos elementar e Kjeldahl na quantificação de teor de nitrogênio do solo de 176 amostras representativas do estado do Acre.

Calibração e validação do modelo para avaliação do potencial de técnica NIR

A avaliação do potencial da técnica NIR para quantificação do teor de nitrogênio no solo do estado do Acre foi avaliada apenas com os teores de nitrogênio determinados pelo método elementar.

Os espectros foram obtidos na faixa VIS/NIR, que corresponde a faixa de 400 a 2500 nm, com resolução espectral de 0,5 nm. Porém, no processo de calibração e validação do modelo usou-se apenas os espectros obtidos na faixa NIR de 1100 a 2500 nm, com resolução espectral de 2 nm.

Pela ACP foi possível identificar 8 amostras como *outliers*. Nas Figuras 3A e 3B estão apresentados os dados da ACP com e sem as amostras *outliers*, os dois primeiros componentes apresentaram 87% da variação dos espectros.

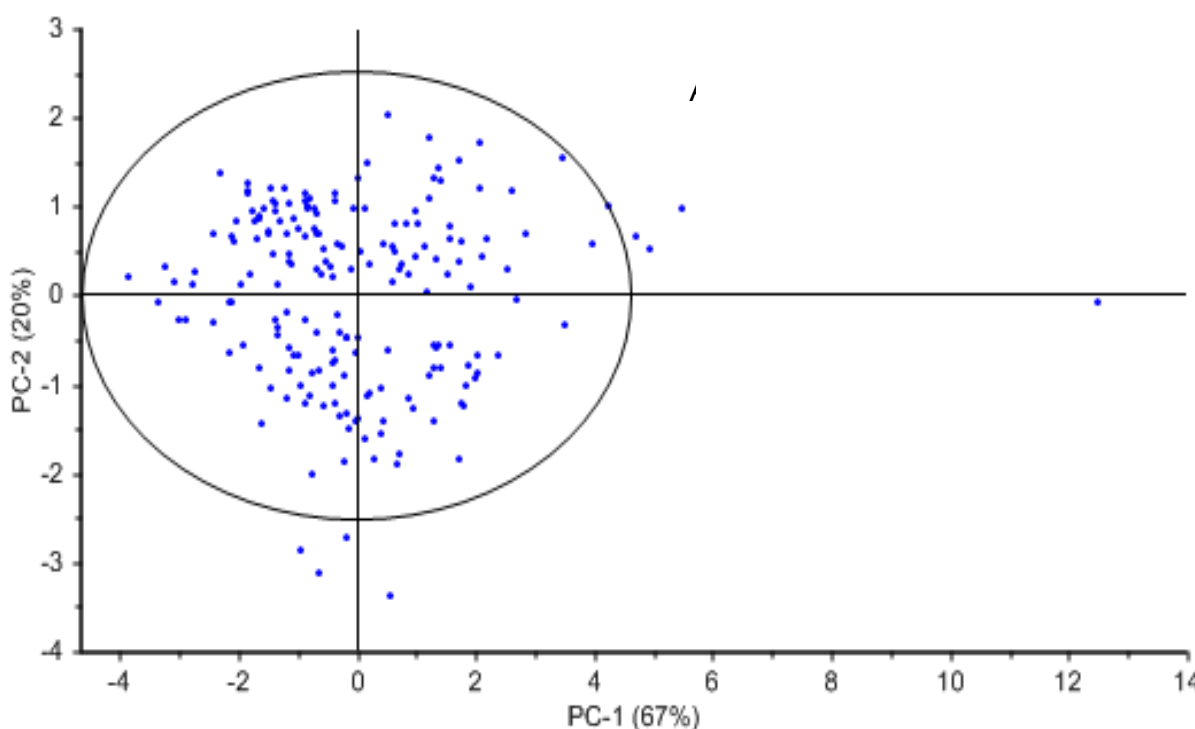
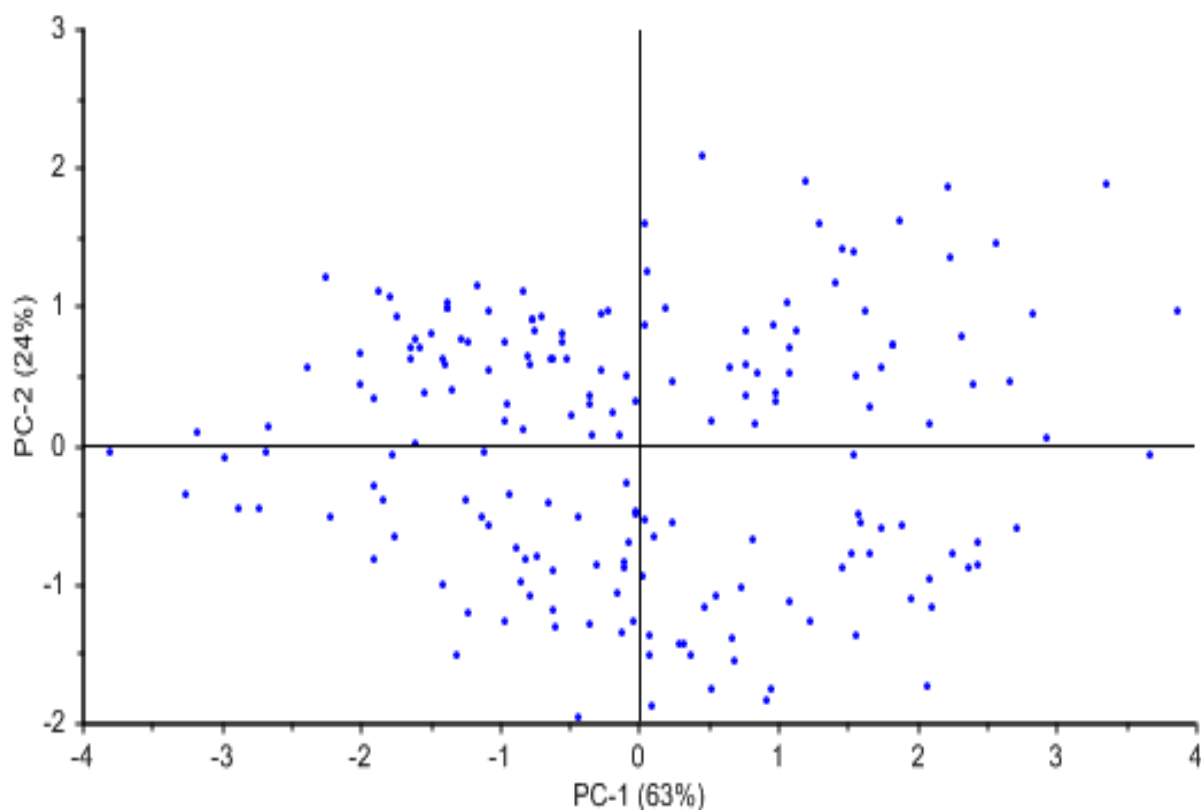


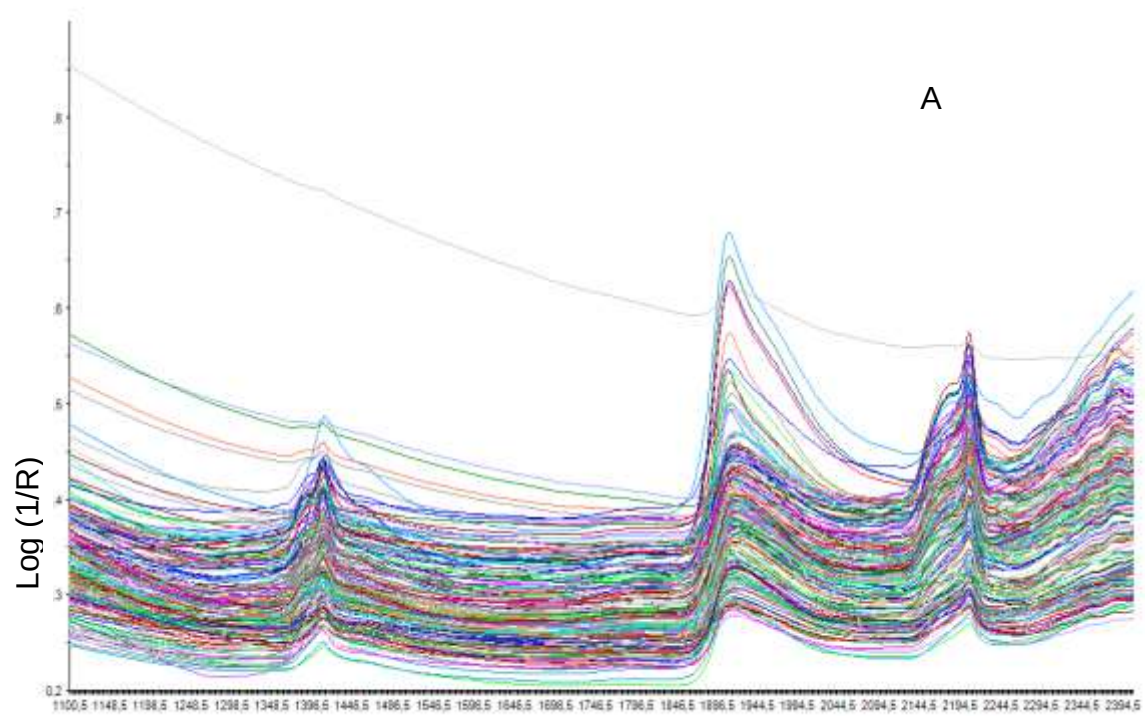
Figura 3(A). Resultante da análise de componentes principais (ACP) com as 176 amostras indicando os “outliers” espectrais.



B

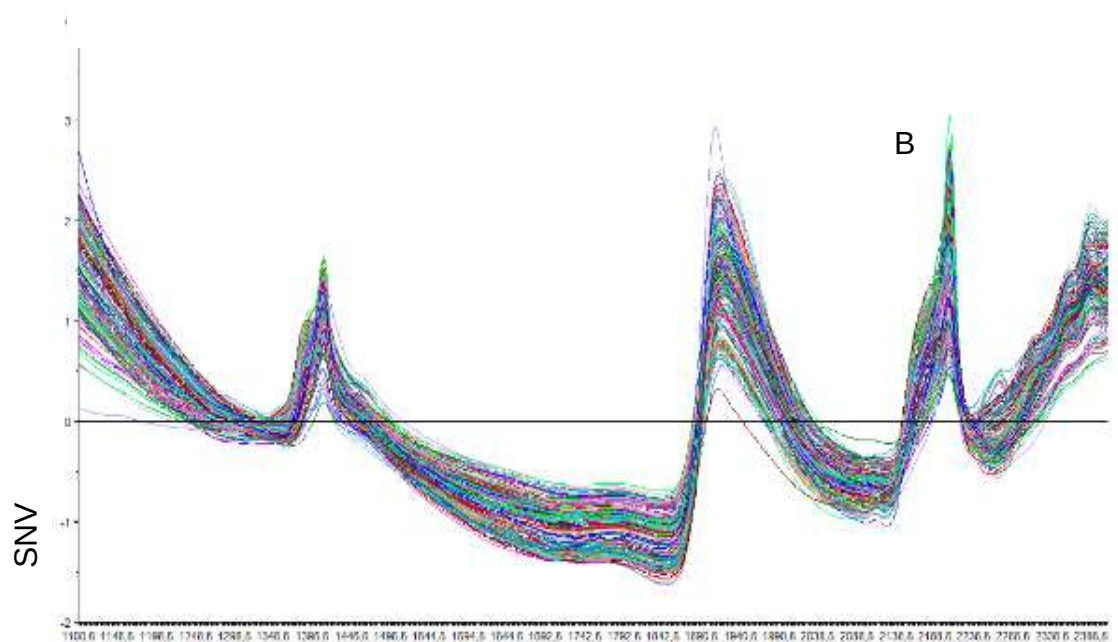
Figura 3(B). Resultante da análise de componentes principais (ACP) com as 176 amostras sem outliers espectrais.

Nas Figuras 4A e 4B estão apresentados os espectros originais (com as amostras outliers) e os espectros após pré-tratados (sem amostras outliers). O pré-tratamento aplicado foi uma combinação de SNV+detrend 1 visando diminuir ruídos e não linearidades existentes nos espectros. Esse modelo tem sido amplamente empregado no tratamento de dados espectrais, conforme proposto por Viscarra Rossel *et al.* (2009).



Número de ondas (nm)

Figura 4(A). Espectros originais com as amostras outliers.



Número de ondas (nm)

Figura 4(A). Espectros pré-tratados sem amostras outliers.

Das 168 amostras (após retirar os 8 outliers) 134 foram utilizadas na calibração do modelo e 34 na validação. A seleção das amostras para calibração e validação foi realizada de forma aleatoria pelo programa.

Na calibração o erro padrão de calibração (SEC) foi de 0,28 g kg⁻¹ e coeficiente de determinação de 84,00 % (Figura 5A). Na validação do modelo o erro padrão de validação foi de 0,35 g kg⁻¹ e o coeficiente de determinação de 77,00%. Verifica que na validação o modelo apresentou um erro maior e coeficiente de determinação menor quando comparados a calibração (Figura 5B). Marchão *et al.* (2011) em estudo com solos do cerrado para avaliar o potencial da técnica NIR para determinação de N encontrou $R^2=0,94$ na calibração do modelo e de $R^2=0,58$ na validação. Observa-se que no referido estudo o coeficiente de determinação foi maior para calibração e menor na validação quando comparado aos resultados encontrados no presente estudo.

Os resultados obtidos no presente trabalho são satisfatórios, podendo o teor de nitrogênio em amostras de solos do Estado do Acre ser quantificado pela Espectrofotometria do Infravermelho próximo aplicando o modelo de PLS com os espectros pré-tratados pela combinação SNV+detrend 1.

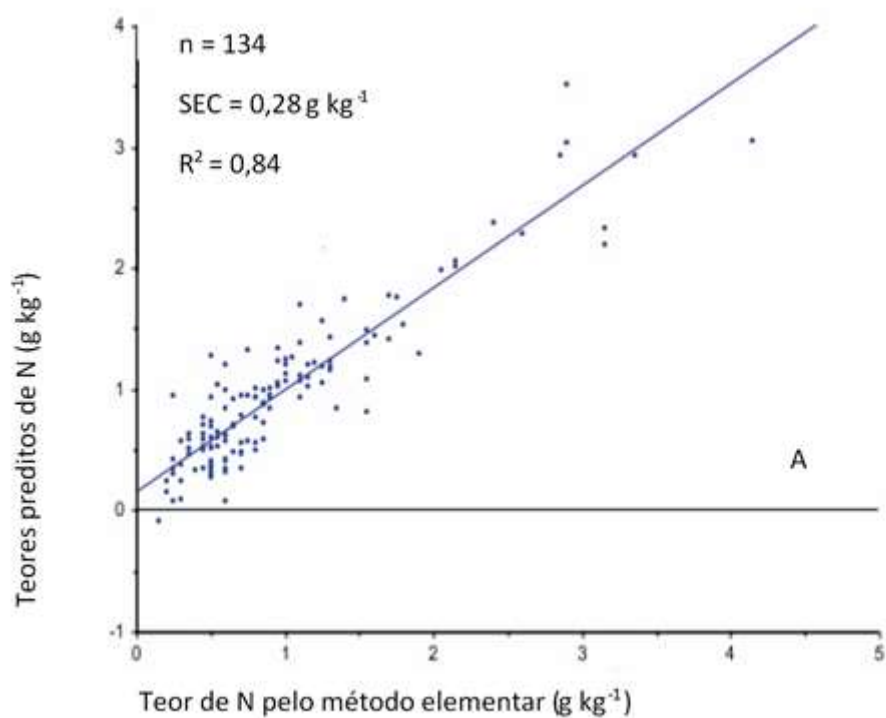


Figura 5(A): Teores de Nitrogênio em amostras do Estado do Acre pelo método elementar e os teores preditos gerados a partir da técnica NIR. A: Calibração do modelo.

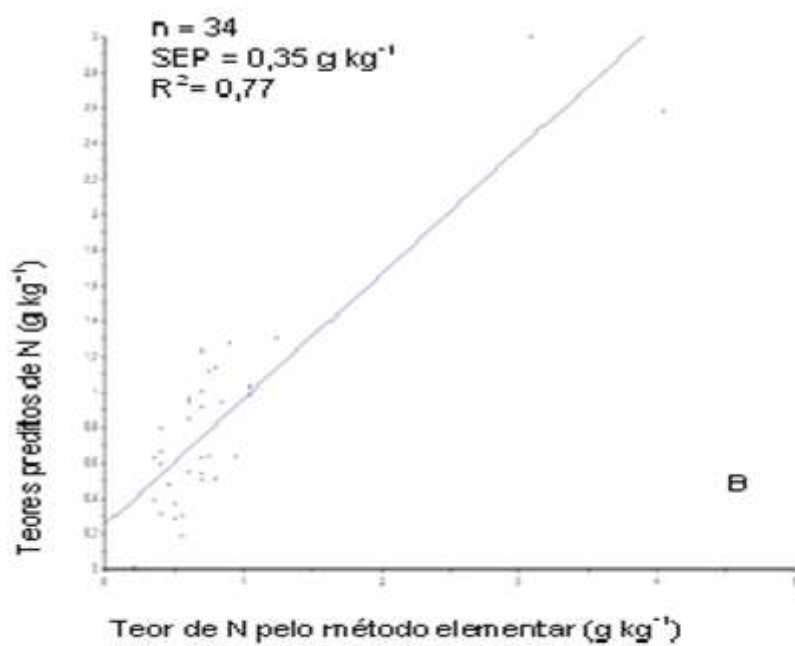


Figura 5(B): Teores de Nitrogênio em amostras do Estado do Acre pelo método elementar e os teores preditos gerados a partir da técnica NIR. B: Validação do modelo.

CONCLUSÕES

Não há diferença estatística no teor de nitrogênio total determinado pelos métodos de Kjeldahl e elementar para amostras de solos do Estado do Acre, podendo ambos os métodos ser utilizados pelos laboratórios do Estado.

A Espectrofotometria do Infravermelho Próximo apresenta potencial para ser usada na quantificação de nitrogênio total em amostras de solos do Estado do Acre em substituição da técnica elementar. Entretanto, o autor sugere que seja avaliado o potencial do NIR com o método Kjeldahl e que outros pré-tratamentos sejam aplicados aos espectro

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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. 99: 448-455. 2007.
- AMADO, T.J.C.; MIELNICZUK, J. & AITA, C. Recomendação de adubação nitrogenada para o milho no RS e SC adaptada ao uso de culturas de cobertura do solo, sob sistema plantio direto. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:241-248, 2002.
- AMTMANN, A; BLATT, MR (2008) Regulation of macronutrient transport. *New Phytologist* 181:35-52.
- ANJOS, L. H. C; SILVA, L. M.; WADT, P.G.S. **Guia de Campo da IX Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos**. Rio Branco, AC: SBCS, 2010.
- ARAÚJO, E. A. de; AMARAL, E.F.; WADT, P. G. S; LANI, J.L. Aspectos gerais dos solos do Acre com ênfase no manejo sustentável. In: Paulo Guilherme Salvador Wadt. (Org.). **Manejo do Solo e Recomendação de Adubação para o Estado do Acre**. Rio Branco: Embrapa Acre, 2005, v. 1, p. 27-62.
- BISSANI, C.A.; SANTOS, C. H.; TIRITAN, C. S. Fertilidade dos solos e manejo da adubação de culturas. 2 Ed., 344p. Porto Alegre, 2008.
- BODDEY, R. M.; FERNANDEZ-AHUMADA, E.; PALAGOS, B.; ROGER, J.M. Carbon accumulation at depth in Ferralsols under zero-till subtropical agriculture. *Global Change Biology*, 16:784-795, 2010.
- CEZAR, E.; NANNI, M. R.; DEMATTÊ, J.A. M.; CHICAT, M. L.; OLIVEIRA, R. B. Estimativa de atributos do solo por meio de espectrorradiometria difusa. 37:858-868, 2013.
- CHAGAS, A. P. A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. *Química nova*. v. 30, n. 1, p. 240-247. 2007.
- CHATTERJEE, A.; LAL R.; WIELOPOLSKI, L.; MARTIN, M.Z.; EBINGER, M.H. Evaluation of different soil carbon determination methods. **Critical Reviews in Plant Science**, 28 :164-178, 2009.
- CORDEIRO, Fixação biológica do nitrogênio. In: Gilberto Barbante Kerbauy. (Org.). *Fisiologia Vegetal*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004.

- COSER, T. R.; FIGUEIREDO, C. C.; RAMOS, M. L. G.; JANNUZZI, H.; MARCHÃO, R. L. Carbon Recovery Obtained By Three Methods In Organic Matter Fractions of Latosol Under Maize-Grass Intercropping In The Cerrado. **Bioscience Journal**, 28:91-97 2012.
- DAVIS, T The History of Near Infrared Spectroscopy Analysis: Past, Present and Future-from Sleeping Technique to the Morning Star of Spectroscopy. **Analisis Magazine**, [S.1], 26:17-18,1998.
- FERNANDES, F.A.; FERNANDES, A.H.B.M.; BUENO SOBRINHO, A.A.; MONTEIRO, H. de C.; SILVA, A.C.G. Uso de espectrometria de refletância no infravermelho próximo (NIRS) na análise de carbono de Neossolos do Pantanal. **Comunicado Técnico**, ISSN 1981-7231, dezembro 2010. Disponível em: <<http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/online/COT86.pdf>> Acesso em: 17 fev. 2015.
- FERREIRA, A. C. B.; ARAÚJO, G. A. A.; PEREIRA, P. R. G. P.; CARDOSO, A. A. Características agrônômicas e nutricionais do milho adubado com nitrogênio, molibdênio e zinco. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58.1, p. 131-138, 2001.
- FIDÊNCIO, P.H. **Análise de Solos por Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Aplicação de Métodos Quimiométricos**. 2001. 138f. Tese (Doutorado em Química Analítica). UNICAMP-
- FLUENTES, HIDALGO, C.; GONZALEZ-MARTIN, I.; HERNANDEZ-HIERRO, J. M.; GOVAERTS, B.; SAYRE, K. D.; ETHEVERS, J. NIR spectroscopy: An alternative for soil analysis. **Communications in soil Science and plant analysis**, v. 43, p.346-356, 2012.
- GALVANI, F.; GAERTNER, E. Adequação da metodologia de Kjeldahl para determinação do nitrogênio total e proteína bruta. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2006. 9p.
- GATTO, A.; BARROS, N.F.; NOVAIS, R.F.; SILVA, I.R.; SÁ MENDONÇA, E.; VILLANI, E.M.A. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. *Revista Brasileira Ciências do Solo*, 33:735-740, 2009.
- GERZABEK, M. H. ANTIL, R. S.; KOGEL-KNABNER, I.; KNICKER, H.; KIRCHMANN, H. HABERHAUER, G. How are soil use and management

- reflectend by soil organic matter characteristics: a spectroscopic approach. **European Journal of Soil Science**. 57:485-494, 2006.
- KEENEY, D.R.; BREMNER, J.M. Use of the Coleman model 29A analyser for total nitrogen analysis of soil. **Soil Science**, Baltimore, v. 104, p.358-365. 1970.
- LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios de Bioquímica*, 2. ed. São Paulo, Sarvier, 2000.
- MARCHÃO, R.L.; BECQUER, T.; BRUNET, D. **Predição dos teores de carbono e nitrogênio do solo utilizando espectroscopia de infravermelho próximo**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2011, 21 p. — (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Cerrados. ISSN 1676-918X, ISSN online 2176-509X; 304).
- MARTINELLI L. A., Os caminhos do nitrogênio - do fertilizante ao poluente, *Informacoes agronomicas*, numero 118 junho de 2007.
- MOREIRA, F. M.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do Solo**. Lavras: UFLA, 2001. 625 p.
- NELSON, D.W. & SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: SPARKS, D.L.; PAGA, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T. & SUMMER, M.E., eds. *Methods of soil analysis: Chemical methods. Part 3*. Madison, Soil Science Society of America, 1996. p. 961-1010.
- NETO, M. M. G.; SIMEONE, M. L. F.; GUIMARÃES C. C.; ANDRADE, H. M.; QUEIROZ, L. R. SIMÃO, E. P. *Predição do Teor de Carbono Total em Solos de Áreas Experimentais de integração de lavouras-Pecuária por Meio da Espectroscopia NIR*. Minas Gerais. **Comunicado Técnico**, Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2012.
- PANONTIN, F. **Determinação de volume de poro de sílicas para clae utilizando espectroscopia no infravermelho próximo**. 2007. 93f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.
- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 14:198–219, 2003.
- RAVEN, P. H. *Biologia vegetal*. 6a ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 2001.

- REZENDE, V. M. **Certificação de Beta-N-Metil-amino-anina: um modelo para produção de materiais de referência de substâncias orgânicas obtidas *in-house***. 2011. 105f. Dissertação (Mestrado em Toxicologia e Análise Toxicológicas)- Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Paulo, 2011.
- SANDER, A. P. O.; OLIVEIRA, S. G.; BERCHIELLI, T. T. Application of Kjedahl and dumas combustion methods for nitrogen analysis. **Archives of Veterinary Science**, Curitiba, v. 9, n. 2, p. 73-79, 2004.
- SANTOS, G. A; PEREIRA, A. B; KORNDÖRFER, G. H. Uso do Sistema de Análises por Infravermelho Próximo (NIR) para análises de matéria orgânica e fração argila em solos e teores foliares de silício e nitrogênio em cana-de-açúcar. *Bioscience Journal*, Uberlândia, v. 26, n. 1, p. 100-108, Jan./Fev. 2010.
- SATO, M. V.; Franceschini¹, M. H. D.; Demattê, J. A. M.; Vicente, L. E. Aplicação de espectroscopia de reflectância VNIR-SWIR na quantificação de atributos do solo através de estatística multivariada. In: **Embrapa Monitoramento por Satélite-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 16. 2013. Foz do Iguaçu. **Anais...** São José dos Campos: INPE, 2013.
- SCHUMACHER, B.A. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. United States - Environmental Protection Agency, 2002. Disponível em: <<http://www.epa.gov/esd/cmb/research/papers/bs116.pdf>> Acesso em: 02 jul. 2015.
- SILVA, F. C. da. (Ed.). Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009.
- SKOOG, D.A; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. Ed. São Paulo: Bookman, 2002.
- SODEK, L. Metabolismo do nitrogênio. In: KERBAUY, G. B (Ed.). **Fisiologia vegetal**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 2004. p. 94-113.
- SOUZA, A M.; COELH, M. R.; FILGUEIRAS, P. R.; COSTA, L. A. A.; NOVOTNY, E. H.; POPPI, R. J. Determinação atributos físicos do solo por espectroscopia no infravermelho próximo e regressão por quadrados mínimos parciais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34. 2013, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, SC: Sociedade Brasileira do Solo, 2013.

- SOUZA, A. M.; COELHO, M. R.; FIGUEIRAS, P.; AFFONSO, T.; CUNHA, F.; DART, R.O. PARÉS, J. G.; SIMON, P.L.; Cruz, B.G. C.; Poppi, R. J.; SANTOS, M.L.M.; BERBARA, R. L. L.. Proposta de tutorial de Quimiometria utilizando técnicas modernas para a análise de solos. In: **VI Simpósio Brasileiro de Educação em Solos**, 2012, Sobral-CE. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012.
- VISCARRA, R.A.; CATTLE, S.R.; ORTEGA, A.; FOUAD, Y. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by Vis-NIR spectroscopy. **Geoderma**, v.150, p.253-266, 2009.
- WADT, P. G. S.; SILVA, J.R.T.; FURTADO, S.C. Dinâmica de nutrientes com ênfase para as condições de solos do Estado do Acre. In: WADT, P. G. S. (Org.). **Manejo do Solo e Recomendação de Adubação para o Estado do Acre**. Rio Branco: Embrapa Acre, 2005, v. 1, p. 175-228.