Potencialidades da faixa espectral MIR/TIR/FIR no estudo de solos do Estado de São Paulo

Fabrício da Silva Terra¹ José Alexandre Melo Demattê¹ Marston Héracles Domingues Franceschini¹

¹Universidade de São Paulo - USP/ESALQ Caixa Postal 9 - 13418-900 - Piracicaba - SP, Brasil {fsterra, jamdemat, marston}@esalq.usp.br

Abstract. Much of the work and studies applied in agriculture, hydrology and natural resources conservation require information related to the physico-chemical and mineralogical composition of soil, beyond the knowledge of it spatial variability in the environment. At the nation level, studies related to the understanding of the relationships between the soil components and electromagnetic radiation in the mid-infrared/MIR (3000-5000 nm), thermal infrared/TIR (8000 to 14000 nm) and far infrared/FIR (15000 to 25000) spectral ranges and their applications are virtually non-existent. So, the aims of this work are to characterize the variability of the physicochemical attributes and studied soils based on the mid-infrared to far-infrared spectral behavior, and compare this information with that obtained in the visible to shortwave infrared. 73 soil samples from horizons of 20 profiles of different soil classes were used. Chemical and granulometric analysis were determined. The spectral analysis were obtained for the Vis/NIR/SWIR (350-2500 nm) and MIR/TIR/FIR (4000 to 400 cm⁻¹ or 2500 to 25,000 nm) spectral ranges. After that, relations between soil spectral behavior (in both spectral ranges) and soil attributes were determined and the participation of each physico-chemical attribute in the soil reflectance was estimated. When compared to the Vis/NIR/SWIR spectral range, the soil spectral behavior in the MIR/TIR/FIR tends to be more efficient for the application of reflectance spectroscopy in the study of mineral and organic constituents due to the greater number of absorption features and greater spectral variability among soils. The reflectance values in the mid-infrared to far (MIR/TIR/FIR) spectral range have great potentiality and applicability in soil studies, especially those related to granulometric and mineralogical attributes and the detection of organic carbon.

Palavras-chave: reflectance spectroscopy, mid infrared, soil spectral behavior, espectroscopia de reflectância, infravermelho médio, comportamento espectral do solo, atributos físico-químico dos solos.

1. Introdução

Grande parte dos trabalhos e estudos aplicados em agricultura, hidrologia e conservação de recursos naturais necessita de informações relacionadas à composição físico-química e mineralógica do solo, além do conhecimento da sua variabilidade espacial no ambiente. Entretanto para que estas informações estejam disponíveis tornam-se necessários inúmeros trabalhos de levantamento e elaborações de mapas em escalas compatíveis aos objetivos requeridos, acarretando em um número elevado de amostras de solo coletadas e análises laboratoriais realizadas (Demattê et al., 2004a). Neste sentido, existe um crescente interesse na realização de avaliações do solo por meio das técnicas de sensoriamento remoto, mais especificamente as espectroscopias de reflectância e imageamento, já que estas se baseiam na relação direta entre a intensidade de radiação eletromagnética (REM) refletida, em distintos comprimentos de onda, e os atributos intrínsecos do alvo em estudo, sem a necessidade do contato direto entre sensor e solo para a detecção da REM (Nanni e Demattê, 2006).

Dados de reflectância espectral do visível (Vis), infravermelho próximo (NIR) e infravermelho de ondas curtas (SWIR), de 400 a 2500 nm, têm sido amplamente utilizados com certo êxito nas avaliações dos solos, relacionando os elementos causadores das feições de absorção e variações na intensidade de reflectância com as características pedológicas e grau de desenvolvimento dos solos (Demattê et al., 2004b; Ben-Dor et al., 2008; Awiti et al., 2008). Da mesma forma, estas faixas espectrais têm se mostrado eficiente na identificação e quantificação de alguns atributos físicos (argila, areia e silte), químicos (pH; C orgânico, inorgânico e total; M.O; Ca; N; K; e Mg) e mineralógicos (caulinita, gibsita, montmorilonia

e óxidos de ferro) dos solos (Cozzolino e Morón, 2003; Sorensen e Dalsgaard, 2005; Vasques et al., 2009; Richter et al., 2009; Goetz et al., 2009; Viscarra Rossel et al., 2009). Entretanto, considerando estudos relacionados ao entendimento das relações entre os componente do solo e a radiação eletromagnética nas faixas espectrais infravermelho médio/MIR (3000 a 5000 nm), termal/TIR (8000 a 14000 nm) e distante/FIR (15000 a 25000 nm) e suas aplicações, são praticamente inexistentes os trabalhos no âmbito nacional que abordam este tema (Madari et al., 2006) quando comparados aos publicados internacionalmente (Janik et al., 1998; Viscarra Rossel et al., 2008; Minasny et al.; 2009). Esta falta de conhecimento possibilita um número maior opções a serem estudadas, principalmente por que nestes comprimentos de onda (MIR/TIR/FIR) existe um número muito maior de informações espectrais quando comparadas aos do Vis/NIR/SWIR, e que ainda necessitam ser exploradas (Janik et al., 1998).

Na faixa espectral MIR/TIR/FIR, a interação da REM com os componentes orgânicos e minerais dos solos ocorre na forma de vibrações moleculares fundamentais, enquanto que no Vis/NIR/SWIR a mesma se dá por vibrações secundárias (*overtones* e *combination tones*) resultantes das fundamentais (Janik et al., 1998). Sendo assim, espera-se uma maior eficiência na caracterização do comportamento espectral dos solos utilizando valores de reflectância do MIR/TIR/FIR. Em vista do exposto, o objetivo do trabalho será caracterizar a variabilidade dos atributos físico-químicos e dos solos estudados com base no comportamento espectral do infravermelho médio ao distante, além de comparar estas informações com as obtidas na faixa do visível ao infravermelho de ondas curtas.

2. Metodologia de Trabalho

Foram utilizadas 73 amostras de solo provenientes dos horizontes de 20 perfis, sendo estas amostras pertencentes ao banco de dados do "Laboratório de Sensoriamento Remoto e Geoprocessamento Aplicado a Solos e Uso da Terra" do Departamento de Ciência do Solo (LSO/ESALQ/USP). No banco de dados constam informações a respeito da localização geográfica (coordenadas), clima, geologia e relevo dos locais amostrados. Todos os perfis estão descritos morfologicamente, conforme recomendações de Santos et al. (2005), e classificados até o 4º nível categórico (EMBRAPA, 2006). As classes de solo estudadas foram: NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico (RLd típico), LATOSSOLO VERMELHO Distroférrico típico (LVdf típico), NITOSSOLO VERMELHO Distroférrico latossólico (NVdf latossólico), LATOSSOLO BRUNO Distrófico típico (LBdt), GLEISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico (GXbe típico), CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico (PVAe típico), PLANOSSOLO HÁPLICO Alumínico típico (SXa típico), NEOSSOLO QUARTZARÊNICO Órtico típico (RQo típico).

2.1 Determinação das análises físico-químicas

As amostras de solo foram secas em estufa (temperatura de 45°C - período de 48 horas), pesadas, destorroadas e peneiradas, sendo as frações menores que 2 mm destinadas às análises físico-química e espectral (reflectância: 400 a 2500 nm). Aproximadamente cinco gramas (5 g) de cada amostra foram novamente moídas para frações menores que 200 μ m (\approx 80 mesh) para nova análise espectral (reflectância: 2500 a 25000 nm). Para as análises químicas foram utilizados os métodos do Instituto Agronômico de Campinas (Camargo et al., 2009), compreendendo: determinação do pH em água, em KCl 1N e em CaCl₂; determinação de bases trocáveis (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, K⁺); soma de bases (SB); capacidade de troca de cátions (T); alumínio trocável (Al³⁺); porcentagem de saturação por bases (V %); porcentagem de saturação por alumínio (m %); acidez potencial (H⁺ + Al³⁺); fósforo assimilável (P); matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO). Nas análises granulométricas foi usado o método do densímetro (Camargo et al., 2009) para separação das frações areia total, silte e argila, utilizando hexametafosfato de cálcio 0,1N e hidróxido de sódio 0,1N como agentes dispersantes.

2.2 Obtenção dos dados de reflectância

Os dados espectrais do Vis/NIR/SWIR foram obtidos com o sensor FieldSpec Pro posicionado verticalmente a 8 cm de distância da plataforma onde se encontrava a amostra de solo e com um campo de visada (FOV) de 18°, detectando a energia refletida numa área de aproximadamente 2 cm². Como fontes de iluminação foram utilizadas duas lâmpadas halógenas de 50 W, posicionadas a 35 cm da plataforma e com um ângulo zenital de 30°. Uma placa Spectralon (sulfato de bário) com 100 % de reflectância foi usada como padrão de referência.

O sensor Nicolet 6700 Fourier Transform Infrared (FT-IR), equipado com acessório para aquisição de reflectância difusa (Smart Diffuse Reflectance), foi utilizado para a obtenção dos dados espectrais MIR/TIR/FIR. Como fonte de iluminação o equipamento utiliza o laser HeNe posicionado internamente e com padrão de calibração para cada comprimento de onda. As amostras não forma misturadas ao brometo de potássio (KBr) em pó, pois existe a possibilidade de reação com a matriz do solo através de trocas iônicas (Janik et al., 1998). Antes de cada medida foi obtido o espectro da placa de referência (background spectrum) para calibração do sensor, sendo utilizada como tal uma placa difusa de ouro.

2.3 Esquema de análises aplicado nos dados

Sobre os resultados das análises físico-químicas foi aplicada a análise estatística descritiva seguida da correlação multivariada com a finalidade de entender, respectivamente, a distribuição e organização dos dados e a natureza de variação das informações entre os atributos medidos.

A representação gráfica dos espectros adquiridos em ambas as faixas espectrais (Vis/NIR/SWIR e MIR/TIR/FIR) foi obtida a fim de facilitar a interpretação e comparação do comportamento espectral dos solos estudados. Os espectros mais representativos com relação às feições de absorção foram transformados para valores de absorbância (Equação 1) para facilitar a localização e identificação dos picos de absorção, principalmente relacionados aos atributos mineralógicos (Viscarra Rossel et al., 2008). (1)

 $Log [1/R_{solo}(\lambda)]$

Onde: $R_{solo}(\lambda)$ é a reflectância espectral do solo e λ é o comprimento de onda.

A análise por componentes principais (APC) foi aplicada nos dados de cada faixa espectral estudada no intuito de reduzir da dimensionalidade das informações no espaço multivariado, além de visualizar as estruturas e padrões de distribuição dos espectros possibilitando identificar possíveis agrupamentos e definir a melhor faixa espectral para a formação de tais grupos.

Para avaliar a influência dos atributos (físicos e químicos) intrínsecos nas variações da radiação eletromagnética refletida pelos solos, a localização de tal influência e o grau de participação de cada atributo, uma análise de correlação multivariada ($\alpha = 5$ %) foi aplicada entre os resultados das análises físico-químicas, os valores de reflectância ao longo das faixas espectrais estudadas e os resultados da ACP (autovalores).

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização do comportamento espectral dos solos

De forma geral as principais mudanças que ocorreram no comportamento espectral dos solos nos comprimentos de onda do visível ao infravermelho de ondas curtas foram basicamente relacionadas às variações de inclinação e na intensidade de reflectância dos espectros (Figura 1a), o que por sua vez estão relacionadas às diferenças granulométricas dos solos e as diversidades nos conteúdos de ferro, MO e CO, corroborando com os trabalhos de Demattê et al. (2004) e Ben-Dor et al. (2008). As feições de absorção nesta faixa espectral também variaram, porém apenas com relação à intensidade e forma sendo mantidos os seus posicionamentos, exceto pelas feições de absorção dos óxidos de ferro e alumínio ausentes em alguns espectros (Figura 1a). As feições de absorção ocorreram nos seguintes posicionamentos: entre 480 a 550 e 900 a 1000 nm (2° e 3° *overtone*) - óxidos de ferro (hematita/goethita); em 1400 nm (1° *overtone*) - grupos OH⁻ e H₂O dos minerais 1:1 e 2:1; em 1900 (*Combination tone*) - grupos OH⁻ e H₂O dos minerais 1:1 e 2:1; em 2220 nm - grupos OH⁻ dos minerais 1:1 (kaolinita); em 2265 (*Combination tone*) - óxidos de alumínio (gibsita) (Demattê et al., 2004; Ben-Dor et al., 2008).

Na faixa espectral do infravermelho médio ao distante, assim como ocorrido anteriormente, as modificações granulométricas e nos conteúdos de CO e MO também afetaram a intensidade de reflectância dos espectros de uma forma geral, porém o que deve ser ressaltado é o surgimento de novas feições de absorção, à medida que os atributos dos solos variaram, e o aumento dos valores de reflectância entre 1400 e 1000 cm⁻¹ conforme as variações no conteúdo granulométrico (Figura 1b) (Janik et al., 1998; Viscarra Rossel et al., 2008; Minasny et al.; 2009). As principais feições de absorção diagnosticadas (Figura 2) relacionadas aos atributos minerais e orgânicos dos solos foram: entre 3800 e 3600 cm⁻¹ (vibrações de estiramento da hidroxila dos argilominerais/alumino-silicatos 1:1 e 2:1 kaolinita, montmorilonita e ilita); em 3400 cm⁻¹ (vibrações de estiramento das moléculas de H₂O na estrutura dos minerais 2:1); em 2000, 1870 e 1790 cm⁻¹ (quartzo); em 1725 cm⁻¹ (ácidos carboxílicos); em 1640 e 1530 cm⁻¹ (proteínas); em 1465 e 1350 cm⁻¹ (compostos alifáticos); em 1275 cm⁻¹ (compostos fenólicos); entre 1160 e 1050 cm⁻¹ (carboidratos); e entre 1080 e 700 cm⁻¹ (quartzo) (Janik et al., 1998; Viscarra Rossel et al., 2008).

3.1 Correlação entre atributos e fatores de reflectância

Ambos os atributos apresentaram comportamentos característicos com relação à distribuição dos coeficientes de correlação (r) com os valores de reflectância ao longo do espectro nos comprimentos de onda o infravermelho médio ao distante (Figura 3). Os valores de r foram negativos até aproximadamente 2000 cm⁻¹, tornaram-se positivos e novamente negativos em 1300 cm⁻¹, com exceção dos valores de areia que apresentaram comportamento inverso dos demais atributos. As maiores correlações foram de 0,89 (1242 cm⁻¹) e - 0,83 (1520 cm⁻¹) para areia; de 0,83 (1886 cm⁻¹) e - 0,90 (1246 cm⁻¹) para argila; de 0,63 (1836 cm⁻¹) para o CO; de - 0,5 (1292 cm⁻¹) para o Al; e de 0,61 (2002 cm⁻¹) e - 0,638 (1269 cm⁻¹) para o H + Al. O demais atributos aprestaram valores de correlação inferiores a 0,5 (Figura 3). Comparativamente, na faixa espectral do Vis ao SWIR, apenas os valores de areia, argila e acidez potencial apresentaram correlações significativas com a reflectância com valores de r de: 0,69 (2482 nm); - 0,72 (2482 nm); - 0,53 (2496 nm), respectivamente.

3.3 Agrupamento espectral das amostras de solo

A aplicação da ACP sobre os de reflectância do Vis ao SWIR não possibilitou evidenciar a formação clara de agrupamentos com na semelhança espectral das amostras de solo, que por sua vez tem relação direta com os atributos físico-químicos e mineralógicos (Figura 4a). Nesta situação a PC1 (autovalor 1) foi responsável por explicar 90,35 % da variância dos dados e obteve a maior correlação com os valores de argila (- 0,41), CO (- 0,40) e CTC (- 0,48), enquanto a PC2 (autovalor 2) explicou 4,80 % da variação dos dados e apresentou as maiores correlações com a areia (- 0,63), argila (0,59), Al (0,44) e atividade de argila (- 0,56). A última componente (PC3) explicou 3,66 % da distribuição dos dados e apresentou a maior correlação com a atividade de argila (- 0,23).



Figura 1. Comportamento espectral de alguns dos solos estudados: A) faixas do Vis/NIR/SWIR, B) faixas do MIR/TIR/FIR.



Figura 2. Localização das principais feições de absorção na faixa espectral do MIR/TIR/FIR.



Figura 3. Correlação entre atributos físico-químicos e valores reflectância do MIR/TIR/FIR.

Por outro lado, ao se aplicar a mesma análise sobre os dados espectrais MIR/TIR/FIR foi possível observar a formação de diferentes grupos de solos com base nas semelhanças granulométricas (conteúdo de areia e argila), na mineralogia (representada pela atividade de argila e CTC), no conteúdo de CO, e nas propriedades ácidas (representadas por Al⁺³ e H + Al) (Figura 4b), atributos estes que afetam a variabilidade dos dados espectrais. A PC1 explicou 71,82 % da variância dos dados e apresentou as maiores correlações com os valores de areia (0,61), argila (- 0,59) e atividade de argila (0,54). O segundo autovalor (PC2) foi responsável por explicar 14,77 % da variação dos dados e correlacionou-se significativamente com a areia (0,86), argila (- 0,85), CO (- 0,5), acidez potencial(- 0,57), CTC (- 0,57) e atividade de argila (0,55). O terceiro autovalor (PC3) explicou 4,17 % da variação das informações espectrais apresentando as maiores correlações com o alumínio trocável (Al⁺³) (0,30) e o fósforo assimilável (P) (0,25).



Figura 4. Diagrama de espalhamento dos 3 primeiros autovalores da ACP.

4. Conclusões

- A hipótese de trabalho foi comprovada;

- Os valores de reflectância na faixa espectral do infravermelho médio ao distante (MIR/TIR/FIR) apresentam alta potencialidade e aplicabilidade nos estudos de solo, principalmente os relacionados aos atributos granulométricos e mineralógicos e à detecção de carbono orgânico.

- Quando comparado à faixa espectral Vis/NIR/SWIR, o comportamento espectral dos solos no MIR/TIR/FIR apresenta-se mais eficiente para a aplicação da espectroscopia de reflectância no estudo dos constituintes minerais e orgânicos devido ao maior número de bandas de absorção e a maior variabilidade espectral entre solos.

- Seria interessante e válida a concentração de esforços para o desenvolvimento de sensores (ativos ou passivos) atuantes na faixa espectral do infravermelho médio ao distante, e localizados em plataformas terrestres, aerotransportadas ou orbitais, para o estudo do solo e de outros alvos naturais em larga escala.

Referências Bibliográficas

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-croplnad chronosequence. **Geoderma**, v. 143, p. 73-84, 2008.

Ben-Dor, E.; Heller, D.; Chudnovsky, A. A novel method of classifying soil profiles in the field using optical means. **Soil Science Society of American Journal**, v.72, p.1113-1123, 2008.

Camargo, O.A.; Moniz, A.C.; Jorge, J.A.; Valadares, J.M. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC**. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 2009, 77p. (IAC Boletim Técnico, 106, Edição revista e atualizada).

Cozzolino, D.; Morón, A. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy to analyze soil chemical and physical characteristics. **Journal of Agriculture Science**, v.140, 65-71, 2003.

Demattê, J.A.M.; Genú, A.M.; Fiorio, P.R.; Ortiz, J.L.; Mazza, J.A.; Leonardo, H.C.L. Comparação entre mapas de solos obtidos por sensoriamento remoto espectral e pelo método convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, n. 12, p. 1219-1229, 2004a.

Demattê, 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**, v. 121, p. 59-112, 2004b.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de solos (Rio de Janeiro, RJ). Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Embrapa-SPI/Embrapa-CNPS, 2006. 306p.

Goetz, A.F.H.; Curtiss, B.; Shiley, D.A. Rapid gangue mineral concentration measurement over conveyors by NIR reflectance spectroscopy. **Minerals Engineering**, v.22, p.490-499, 2009.

Janik, L.J.; Merry, R.H.; Skjemstad, J.O. Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions. Australian Journal of Experimental Agriculture, v.38, p.681-696, 1998.

Madari, B.E.; Reeves III, J.B.; Machado, P.L.O.A.; Guimarães, C.M.; Torres, E.; McCarty, G.W. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. **Geoderma**, v.136, p.245-259, 2006.

Minasny, B.; Tranter, G.; McBratney, A.B.; Brough, D.M.; Murphy, B.W. Regional transferability of midinfrared diffuse reflectance spectroscopy prediction for soil chemical properties. **Geoderma**, v.153, p.155-162, 2009.

Nanni, M.R.; Demattê, J.A.M. Spectral reflectance methodology in comparison to soil analysis. Soil Science Society of American Journal, v.70, p.393-407, 2006.

Richter, N.; Jarmer, T.; Chabrillat, S.; Oyonarte, C.; Hostert, P.; Kaufmann, H. Free iron oxide determination in Mediterranean soils using diffuse reflectance spectroscopy. **Soil Science Society of American Journal**, v.73, p.72-81, 2009.

Santos, R.D.; Lemos, R.C.; Santos, H.G.; Ker, J.C.; Anjos, L.H.C. Manual de descrição e coleta de solo no campo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Centro Nacional de Pesquisa de solos, 2005. 92p.

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

Vasques, G.M.; Grunwald, S.; Sickman, J.O. Modeling of soil organic carbon fractions using visible-near-infrared spectroscopy. **Soil Science Society of American Journal**, v.73, p.176-184, 2009.

Viscarra Rossel, R.A.; Jeon, Y.S.; Odeh, I.O.A.; McBratney, A.B. Using a legacy soil sample to develop a mid-IR spectral library. **Australian Journal of Soil Research**, v.46, p.1-16, 2008.

Viscarra Rossel, R.A.; Cattle, S.R.; Ortega, A.; Fouad, Y. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis-NIR spectroscopy. **Geoderma**, v.150, p.253-266, 2009.