

INFLUÊNCIA DO PREPARO DE AMOSTRAS DE SOLO NA DIFERENCIAÇÃO DE NÍVEIS DE FÓSFORO POR ESPECTROSCOPIA

MARCOS A. N. COUTINHO¹, MICAEL FELIPE DE SOUZA², MÁRCIA M. C. FERREIRA³, LUCAS RIOS DO AMARAL⁴

¹ Eng. Agrícola, Acadêmico de mestrado, Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI), UNICAMP, Campinas – SP, Fone: (19) 99762.5347, marcos_eafsal@hotmail.com.

² Eng. Agrícola, Acadêmico de mestrado, Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP, Campinas – SP.

³ Química, Professora Doutora, IQ/UNICAMP, Campinas – SP.

⁴ Eng. Agrônomo, Professor Doutor, FEAGRI/UNICAMP, Campinas – SP.

Apresentado no
XLVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2017
30 de julho a 03 de agosto de 2017 - Maceió - AL, Brasil

RESUMO: A espectroscopia nas faixas do visível e infravermelho próximo (Vis-NIR) é alternativa para análise de atributos do solo. Contudo, existem dúvidas a respeito do tratamento das amostras para obtenção dos espectros. O objetivo foi testar se a forma de preparo da amostra influencia na capacidade de distinção de níveis de fósforo disponível no solo (P). Para isso, avaliou-se amostras secas a 45°C e peneiradas em malhas de 2, 0,71 e 0,25 mm. Os espectros foram obtidos com o espectrorradiômetro FieldSpec-4 em solo coletado em um único ponto e tratado com diferentes doses de P. Com base nos resultados de análise química, as amostras foram divididas em 3 grupos, conforme disponibilidade de P. Os conjuntos de calibração e validação contemplaram 70% e 30% das amostras. O classificador SIMCA foi utilizado para calibrar e validar os modelos. Os modelos apresentaram resultados moderado ou satisfatório, de acordo com o índice Kappa, tanto na validação cruzada como na validação externa. O peneiramento do solo em malha de 0,25 mm apresentou melhores resultados em relação aos demais, mostrando que o método amplamente utilizado atualmente (2mm) pode não ser o mais indicado.

PALAVRAS-CHAVE: Quimiometria, fertilidade do solo, modelos de classificação.

INFLUENCE OF THE PREPARATION OF SOIL SAMPLES IN THE DIFFERENTIATION OF PHOSPHORUS LEVELS BY SPECTROSCOPY

ABSTRACT: Visible and near-infrared spectroscopy (Vis-NIR) is an alternative for the analysis of soil attributes. However, there are doubts about the treatment of the samples to obtain the spectra. The objective was to test whether the sample preparation process influences the ability to distinguish levels of available phosphorus in the soil (P). For this, samples dried at 45° and sieved in 2, 0.71 and 0.25 mm meshes were evaluated. Spectral data were obtained with FieldSpec-4 spectroradiometer in soil collected at the same place and treated with P rates. Based on the results of chemical analysis, the samples were divided into 3 groups, according to P availability. Calibration and validation sets included 70% and 30% of the samples. The SIMCA classifier was used to calibrate and validate the models. The models presented moderate to satisfactory results, according to the Kappa index, both in cross validation and in external validation. The soil sieved in 0.25 mm mesh presented the best results, indicating that the currently widely used method (2 mm) may not be the most

indicated.

KEYWORDS: Chemometrics, soil fertility, classification models.

INTRODUÇÃO

O modelo atual de análise físico-química do solo é caro e oneroso (IZNAGA et al., 2014), inviabilizando a adoção de amostragem densa para fins de aplicação de insumos à taxa variável, como preconizada pela agricultura de precisão. Atualmente, os produtores agrícolas utilizam critérios práticos e/ou econômicos para definição da densidade da grade amostral para análises de solo, o que leva ao uso de baixas densidades amostrais. No entanto, como constatado por Nanni et al. (2011), a variabilidade de muitas propriedades do solo não é predita adequadamente com o uso de uma amostra por hectare, que é considerada uma densidade alta pelos produtores. Em relação ao P, a sua dinâmica de distribuição no solo requer o aumento da densidade amostral, como constatado por Cherubin et al. (2015). Assim, os mapas obtidos são de baixa qualidade e impedem o retorno da aplicação de fertilizantes fosfatados em doses variadas.

Dentre as alternativas para caracterização da variabilidade do solo com alta resolução espacial, destaca-se a utilização da espectroscopia de reflectância difusa (ERD) na faixa do visível e infravermelho próximo (Vis-NIR). A ERD é um método de baixo custo operacional e fácil obtenção de dados (ROSSEL et al., 2006) que tem sido amplamente estudada como alternativa às análises de rotina para determinação das propriedades do solo, dentre elas, o fósforo (P) (FELIX et al., 2016; IZNAGA et al., 2014; MOUAZEN et al., 2007; ROSSEL et al., 2006; SHAO e HE, 2011).

Apesar do grande número de trabalhos publicados nessa área, ainda não existe uma metodologia que proponha o melhor tratamento das amostras de solo para otimização da relação sinal/ruído do espectro e a consequente melhoria do desempenho dos modelos elaborados. Neste sentido, o trabalho de Epiphanyo et al. (1992) tem sido tomado como referência para o preparo de amostras em trabalhos com espectroscopia Vis-NIR, com secagem do solo a 45°C e peneiramento a 2 mm. Contudo, é sabido que a absorvância espectral do solo tende a aumentar com a redução do tamanho de partículas (SUN et al., 2014), fato que pode influenciar diretamente na qualidade dos modelos gerados.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da forma de preparo das amostras na classificação de diferentes teores de P no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Montagem do experimento

O experimento foi conduzido em casa de vegetação na Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas. Aproximadamente 120 dm³ de solo argiloso foi coletado em área de vegetação nativa na região de Campinas/SP (-22,804032-S, -47,050278-O), a 0,2 m de profundidade, com o intuito de obter solo com níveis baixos de fertilidade natural.

Com base na análise físico-química, o solo foi classificado como argiloso, de acordo com a pirâmide textural. De acordo com o Boletim 100 do IAC (RAIJ et al., 1996), o teor de P disponível foi definido como muito baixo (5 mg.dm⁻³). Além disso, o solo possui pH alto (4,5) e saturação por bases baixa (31,8 mg.dm⁻³).

Depois de peneirado em malha de 2 mm, o solo foi dividido em amostras com volume de 1 dm³ e tratado com quatro doses de N e 5 de P e K, em um esquema fatorial 4 x 5 x 5, totalizando 100 combinações distintas. O objetivo do fatorial é testar a interação dos fertilizantes com os diversos minerais e organismos do solo, considerando sua influência nos

resultados. Os fertilizantes utilizados como fonte de NPK foram Nitrato de Amônio (NH_4NO_3 – 32% de N), Super Fosfato Triplo ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ – 45% de P_2O_5) e Cloreto de Potássio (KCl – 60% de K).

As amostras foram tratadas com diferentes doses de fertilizante para atingir os teores de fertilidade pretendido. Para N, os teores pretendidos foram 0, 75, 150 e 250 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de N, enquanto que os teores de P foram 0, 15, 40, 60 e 120 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de P_2O_5 e 0, 2, 4, 6 e 12 $\text{mmolc}\cdot\text{dm}^{-3}$ de K_2O . Os teores de P e K disponíveis inicialmente no solo foram considerados para o planejamento dos teores pretendidos desses nutrientes. No presente trabalho, apenas o P será analisado.

As doses de cada fertilizante foram misturadas ao solo presente nos vasos e estes irrigados de forma constante, mantendo a umidade próxima a 60% da capacidade de campo. Os vasos foram mantidos em casa de vegetação por 35 dias, para que ocorresse a reação dos fertilizantes com o solo, sendo realizado um revolvimento 15 dias após a montagem do experimento.

Análises

Depois do período de reação, as amostras foram novamente revolvidas e separadas em 2 partes. A primeira parte foi enviada para análise de P disponível em laboratório, seguindo a metodologia de análise proposta por Camargo et al. (2009). A outra parte foi utilizada para a coleta de espectros, sendo o solo seco a 45°C por 24 horas. Depois de secas, as amostras foram subdivididas em três partes e cada uma foi peneirada em uma malha (2 mm, 0,71 mm e 0,25 mm), totalizando três tratamentos.

Os espectros na faixa do visível e do infravermelho próximo (Vis-NIR) foram obtidos com o espectrorradiômetro FieldSpec 4 Std-Res (Analytical Spectral Devices Inc., Bolder, Colorado, EUA). Para isso, foi utilizado um acessório de medida (MugLight®) do próprio fabricante, que possui sua própria fonte de luz.

A partir dos espectros coletados, foram construídos modelos de classificação SIMCA com o intuito de testar o poder de distinção espectral entre amostras, segundo seu teor de fósforo disponível. Para isso, essas amostras foram distribuídas em três classes, conforme o teor de P disponível: classe 1 (0-60 mg dm^{-3}), classe 2 (60-250 mg dm^{-3}) e classe 3 (250-540 mg dm^{-3}).

Os modelos de classificação SIMCA foram construídos com o software Pirouette 3.11 (InfoMetrix, Bothell, Washington, EUA), com limiar de probabilidade de distinção de 95%. Para isso, as amostras de cada tratamento foram divididas em dois conjuntos, treinamento e validação, utilizando o algoritmo de Kennard-Stone (KENNADR e STONE, 1969). O uso desse algoritmo para divisão dos conjuntos justifica-se pela possibilidade de analisar o nível de similaridade entre os espectros de cada amostra, garantindo a seleção homogênea dos dois conjuntos, ao contrário da seleção aleatória, que é menos eficaz neste sentido. Assim, os conjuntos de treinamento foram montados com 70% das amostras de cada tratamento, enquanto os modelos de validação externa ficaram com os 30% restantes (Felix et al., 2016; Terra et al., 2015).

Os pré-tratamentos utilizados para corrigir o espalhamento aditivo e multiplicativo do sinal nos espectros foram: Multiplicative Signal Correction (MSC), 1ª e 2ª derivadas. Além destes, testou-se o método de alisamento do espectro com filtro móvel de Savitzky Golay. Tanto para as derivadas quanto para o alisamento, foram testadas janelas com diferentes números de pontos, variando de 5 a 25. O número de pontos mais adequado foi definido com base no desempenho preditivo do modelo.

Foi realizada a seleção de variáveis como forma de melhorar o desempenho dos modelos, selecionando bandas com maior poder de discriminação do P. Amostras anômalas foram identificadas através da distância de Mahalanobis, com limites definidos segundo o

número de componentes selecionado para cada classe. Não foram identificados outliers para os tratamentos 1 e 3, contudo, para o tratamento 2, 7 amostras apresentaram comportamento anômalo e foram eliminadas do modelo. Dessas 7 amostras 2 pertenciam à classe 1, 2 à classe 2 e 3 à classe 3.

A seleção do procedimento de pré-processamento utilizado foi baseada no desempenho preditivo de cada modelo, considerando os valores do índice Kappa e as figuras de mérito para as predições na validação cruzada e validação externa dos modelos, sendo adotado aquele que gerou os melhores resultados. Kuang, Tekin e Mouazen (2015) indicam cinco categorias de classificação para o índice Kappa, variando de 0 – 0,2, 0,21 – 0,4, 0,41 – 0,6, 0,61 – 0,8 e 0,81 – 1, que indicam acordo ligeiro, justo, moderado, substancial e quase perfeito, respectivamente. As figuras de mérito utilizadas foram Sensibilidade, Seletividade, Exatidão e Taxa de Falsos Positivos, que representam, respectivamente a capacidade de identificar amostras verdadeiramente positivas para uma dada; a capacidade do modelo em classificar amostras verdadeiramente negativas como negativas, de fato; a confiabilidade do modelo, podendo servir como parâmetros para aceita-lo ou descarta-lo dentro de certos limites de tolerância; e o erro do modelo, ou seja, em sua incapacidade de reconhecer uma amostra falsa como tal e classifica-la como verdadeira.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pré-tratamentos espectrais influenciaram diretamente na qualidade final dos modelos (TABELA 1). Dados de espectroscopia Vis-NIR apresentam efeitos de espalhamento e deslocamento de linha de base, sendo necessários pré-tratamentos para melhorar a relação sinal ruído (PASQUINI, 2003). O tipo e intensidade desses efeitos variam com o tamanho das partículas do solo e, por isso, diferentes tipos de pré-tratamento são utilizados para cada modelo gerado, visando sua otimização.

TABELA 1. Tratamentos, número de componentes principais utilizados e pré-tratamentos utilizados em cada modelo. **Treatments, number of principal components and pre-treatments used in each model.**

Tratamento	Malha (mm)	[P] (número de PCs)			Pré-Tratamentos
		Classe 1	Classe 2	Classe 3	
1	2,00	0-60 (2)	60-250 (2)	250-540 (2)	CM + 1D-5P
2	0,71	0-60 (4)	60-250 (3)	250-540 (4)	CM + AL-13P + 1D + 2D-19P
3	0,25	0-60 (2)	60-250 (2)	250-540 (2)	CM + AL-15P + 2D-11P

[P] = teores de P disponível para cada classe; PCs = número de componentes principais utilizadas em cada classe; CM = espectros centrados na média; 1D = 1ª derivada; 2D = 2ª derivada; AL = alisamento por Savitzky Golay; P = número de pontos da janela utilizada nas derivadas e/ou alisamento.

De acordo com o índice Kappa (TABELA 2) dos modelos de calibração e validação, percebe-se que melhores resultados foram obtidos para os tratamentos 1 e 3, com amostras peneiradas em 2 mm e 0,25 mm, respectivamente. Contudo, o modelo construído para o tratamento 3 obteve melhores resultados de predição. Esse resultado concorda com os resultados obtidos por Felix et al. (2016), que indicam melhores predições de P em modelos construídos com amostras peneiradas a 0,2 mm utilizando espectroscopia NIR. Os autores trabalharam com solo argiloso e muito argiloso, provindo de áreas cultivadas com soja/milho,

pastagem e com vegetação nativa e testaram duas malhas para peneiramento do solo (2 mm e 0,2 mm), com amostras secas por 12 horas a 40°C em estufa.

TABELA 2. Valores Kappa encontrados para os conjuntos de calibração e validação para cada tratamento. **Kappa values found for the calibration and validation sets for each treatment.**

Malha (mm)	Kappa Calibração (%)	Nível de Ajuste	Kappa Validação (%)	Nível de Ajuste
2	59,06	moderado	53,85	moderado
0,71	53,82	moderado	30,69	justo
0,25	58,67	moderado	65,46	substancial

Apesar da inexistência de resposta direta do P na faixa espectral do visível e infravermelho próximo (TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015), foram obtidos bons resultados de classificação pelos modelos, comprovados pelos altos valores do índice Kappa, acima de 50% para a validação cruzada e chegando a 65% para a validação externa, e das figuras de mérito, com valores médios superiores a 70% de Seletividade, Sensibilidade e Exatidão e inferiores a 15% de Taxa de Falsos Positivos, para o tratamento a 0,25mm. Estes resultados podem ser justificados pela correlação do P com elementos que possuem assinatura espectral nessa faixa, óxidos de Fe e Al, como proposto por Eberhardt et al. (2008) e Donagemma et al. (2008). Tal correlação foi comprovada por Donagemma et al. (2008), que afirmam o aumento do teor de P remanescente com a remoção desses óxidos. Além disso, Shao e He (2011) e He, et al. (2007) indicam possíveis correlações do P com C, H, O e N no solo, que são elementos associados à matéria orgânica (MO) e trabalhos desenvolvidos por Chacón Iznaga et al., 2014; He et al., 2007 e Lu et al., 2013 evidenciam a existência de relações do P com elementos ativos no infravermelho próximo.

O baixo pH influi na quantidade de cargas positivas no solo e, conseqüentemente, no aumento da interação do P com os óxidos de Fe e Al. Além disso, devido a granulometria do solo, com aproximadamente 59% de argila, espera-se maiores quantidades de óxidos e maior interação destes com o P. Isso explica a resposta do nutriente na faixa espectral utilizada. Eberhardt et al. (2008) destacam a influência do pH do solo na geração de cargas positivas nos óxidos de Fe e Al e aumento da sua capacidade de retenção de P devido isso.

Eberhardt et al. (2008) evidencia que a granulometria do solo possui correlação negativa com a adsorção de P. Solos com textura mais fina possuem maiores teores de óxidos de Fe e Al. Além disso, quando a malha de 0,25 mm foi utilizada, partículas maiores e menos reativas à radiação eletromagnética, como grãos de areia, que possuem pouco ou nenhum suporte a retenção de nutrientes, foram eliminados. Com isso, otimiza-se a interação da radiação com a amostra, melhorando a qualidade dos espectros e, conseqüentemente, dos modelos.

Apesar dos resultados satisfatórios com relação às leituras espectrais do P no visível e infravermelho próximo, a porção deste elemento que se encontra ligada aos óxidos de Fe e Al não estão disponíveis, mas apenas potencialmente disponíveis. Isso implica que, os teores de P lidos pelo método de análise padrão (resina) não contemplam essa porção e, apenas com o aumento do pH e a conseqüente redução das cargas positivas do solo ela ficará disponível para as plantas.

Ainda assim, os modelos SIMCA correlacionam os teores de P obtidos em laboratório com a resposta espectral do P ligado aos óxidos com relativo sucesso. Considerando uma quantidade fixa de óxidos de Fe e Al no solo, o aumento na dose de P aplicada aumenta também a interação entre estes elementos e pode ser uma explicação para a leitura indireta desse nutriente na faixa espectral utilizada. Considerando ainda as condições em que o

experimento foi desenvolvido, sem variação do pH e com um único tipo de solo, fica evidente que é possível distinguir diferentes teores de P disponível indiretamente pela sua correlação com os óxidos de Fe e Al, desde que estes sítios não sejam saturados no solo.

Seleção de variáveis e remoção de outliers

A seleção de variáveis aumentou o desempenho dos modelos de forma significativa, com exceção do tratamento 2, onde toda a faixa espectral foi utilizada. O aumento na capacidade preditiva dos modelos com a seleção de variáveis é explicada pela eliminação de bandas sem informação útil, concordando com o proposto por Oliveira et al. (2004). Osborne e Jordan (1997) comprovaram o aumento da eficiência e redução de erros em modelos com seleção de variáveis.

A seleção de variáveis proporcionou o aumento da robustez dos modelos e consequente redução de erros. Além de retirar informação desnecessária do modelo, a eliminação de bandas com informação irrelevante impede que a resposta de elementos aleatórios nessas bandas interfira na predição do elemento de interesse. Neste sentido, Chacón et al. (2014) notaram melhores resultados com modelos para parâmetros de fertilidade do solo com seleção de variáveis. De acordo com os autores, essa prática torna os modelos mais simples e práticos em nível de campo.

A seleção de variáveis foi realizada com base no poder de discriminação de cada banda para o P. Para o tratamento 1 as regiões selecionadas foram 536 nm – 655 nm, 996 nm – 1863 nm e 2054 nm – 2412 nm; para o tratamento 3 foram 491 nm – 506 nm, 1005 nm – 1582 nm e 1753 nm – 1932 nm e para o tratamento 2 a seleção de variáveis não mostrou resultados satisfatórios, então todo o espectro foi utilizado. As regiões selecionadas contém bandas de resposta de óxidos de Fe, Al e MO, concordando com Iznaga et al. (2014); Soriano-Disla et al. (2014) e Stenberg et al. (2010).

O tamanho das partículas do solo influencia na absorção da radiação, uma vez que, à medida que o tamanho de partículas reduz, a refletância aumenta e a absorção reduz (COOPER e MUSTARD, 1999; SUN et al., 2014), como observado na Figura 1. De acordo com a Lei de Beer-Lambert, a concentração de um dado analito é proporcional a sua absorção espectral (OLIVEIRA et al., 2004). Isso justifica o melhor desempenho do modelo construído com partículas mais finas (0,25 mm), onde os teores de P disponíveis nas amostras são melhor explicados.

As amostras peneiradas a 0,71 mm geraram espectros com menor absorbância em relação ao resultado obtido com as amostras peneiradas a 2 mm. Isso pode ser justificado pelo fato de as partículas de 2 mm serem muito maiores e devido ao manejo nos processos de secagem, armazenamento e coleta dos espectros, ocorrerem pequenas fragmentações dessas partículas em frações menores. Devido isso, as amostras peneiradas a 2 mm não apenas possuem partículas neste tamanho, mas também em frações muito menores, maximizando a absorção em relação às amostras peneiradas a 0,71 mm.

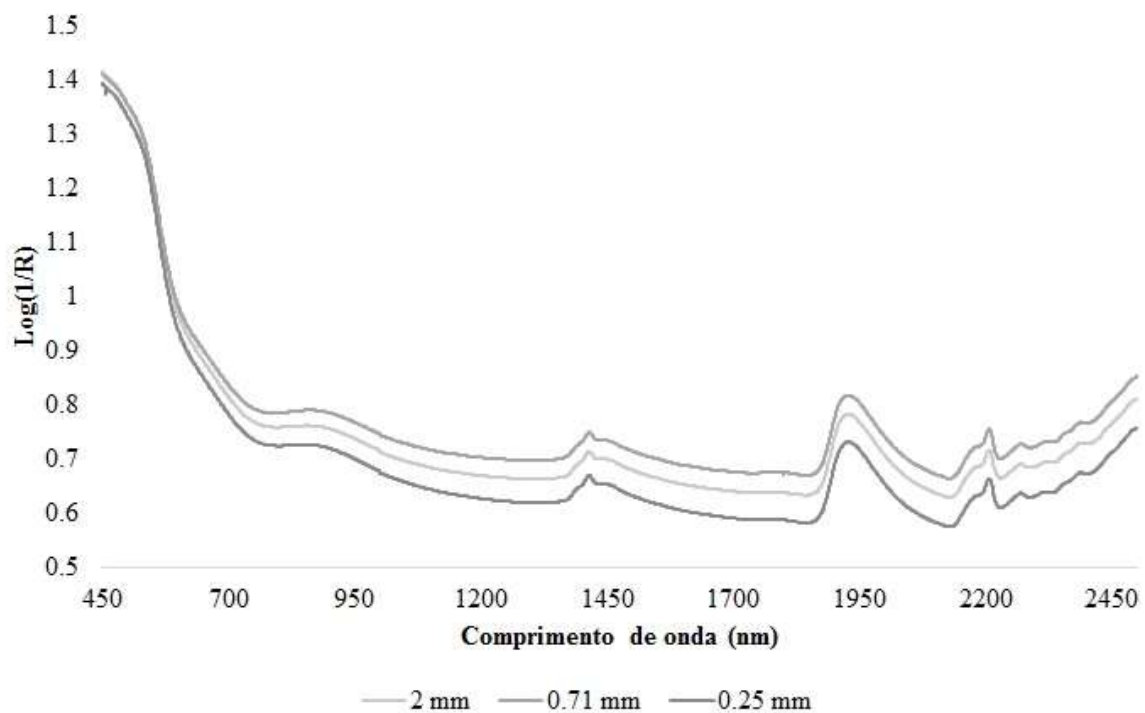


FIGURA 1. Absorbância do espectro médio das amostras conforme malha da peneira utilizada.

De forma geral, a superioridade do modelo do tratamento 3 pode ser confirmada pelas figuras de mérito (Figuras 2 e 3). Todas as classes de teores de P desse tratamento, na validação externa, obtiveram valores de Seletividade, Sensibilidade e Exatidão superiores a 85%, com exceção da Seletividade e Exatidão da classe 2, que foram de 50% e 77%, respectivamente, indicando certa dificuldade do modelo em reconhecer amostras dessa classe. Além disso, para todas as classes deste tratamento, os valores de Taxa de Falsos Positivos se mantiveram abaixo de 15%.

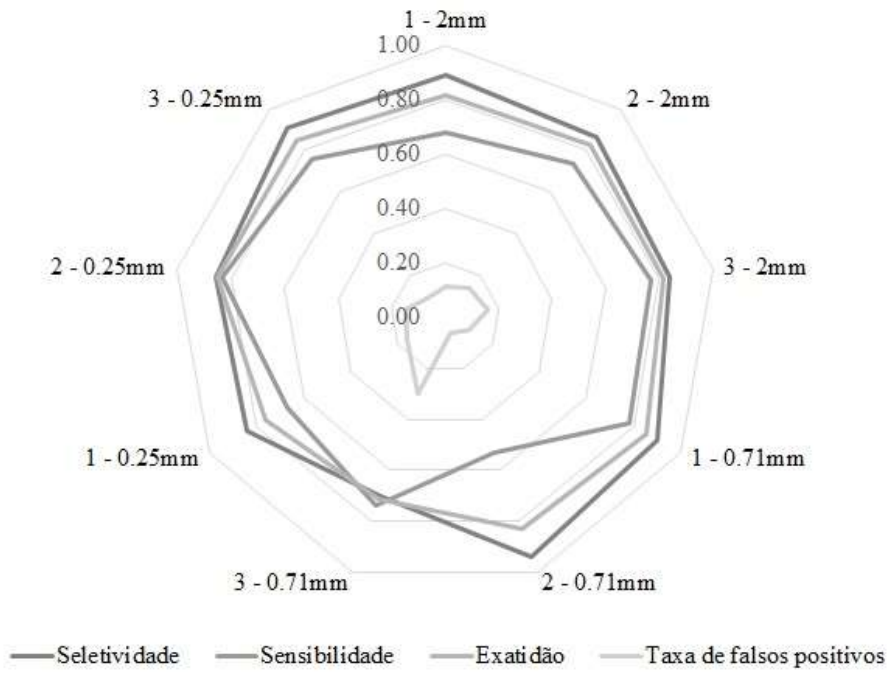


FIGURA 2. Figuras de mérito para cada classe de cada tratamento para validação cruzada dos modelos. 1, 2 e 3 representam as classes de teores de P disponível para cada malha.

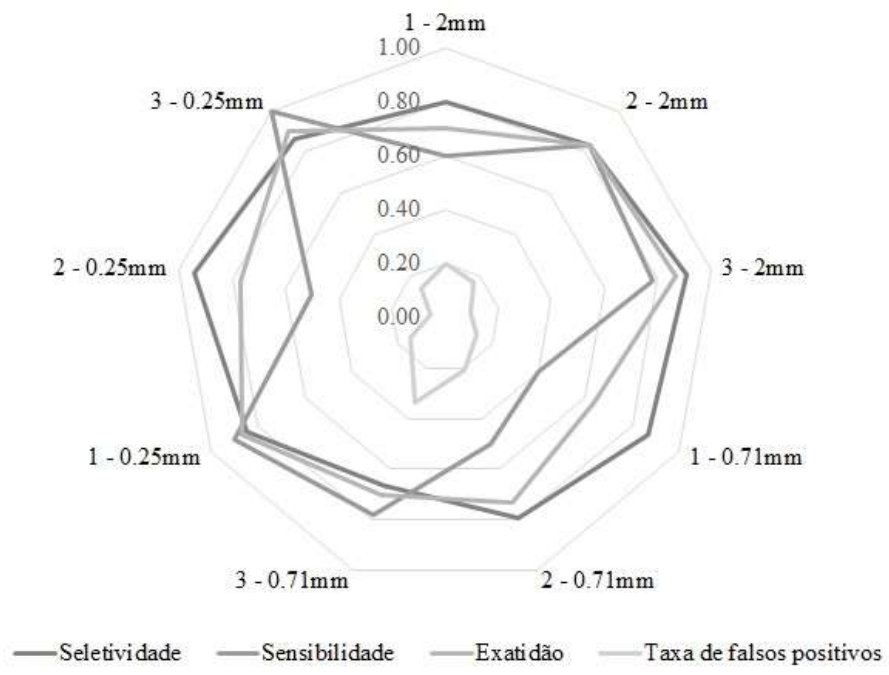


FIGURA 3. Figuras de mérito para cada classe de cada tratamento para validação externa dos modelos. 1, 2 e 3 representam as classes de teores de P disponível para cada malha.

De acordo com as Figuras 2 e 3, pode-se inferir que os resultados obtidos na validação cruzada foram mais homogêneos para todas as figuras de mérito, contudo, na validação externa, o modelo 3 apresentou melhores resultados, mantendo valores médios de Sensibilidade, Seletividade e Exatidão maiores em relação aos demais tratamentos. As Taxas de Falsos Positivos também se mantiveram sempre abaixo de 15%.

CONCLUSÕES

O tamanho das partículas do solo influencia na capacidade de distinção entre os teores disponíveis de fósforo pelos modelos.

O peneiramento do solo em malha de 0,25 mm apresentou melhores resultados em relação aos demais, mostrando que o método amplamente utilizado (2mm) pode não ser o mais indicado.

A espectroscopia Vis-NIR apresenta potencial limitado para uso na distinção de diferentes doses de fósforo disponível no solo.

REFERÊNCIAS

CAMARGO, O. A. DE et al. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 2009.

COOPER, C. D.; MUSTARD, J. F. Effects of Very Fine Particle Size on Reflectance Spectra of Smectite and Palagonitic Soil. **Icarus**, v. 142, p. 557–570, 1999.

DONAGEMMA, G. K. et al. Fósforo remanescente em argila e silte retirados de latossolos após pré-tratamentos na análise textural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1785–1791, 2008.

EBERHARDT, D. N. et al. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em latossolos sob pastagens no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 3, p. 1009–1016, 2008.

EPIPHANIO, J. C. N. et al. Comportamento espectral de solos do estado de São Paulo. **INPE**, p. 131, 1992.

FELIX, J. C. et al. Predição de fósforo, carbono e nitrogênio em solos de basalto, por meio de espectroscopia NIR. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, n. 9, p. 1405–1416, 2016.

GE, Y.; THOMASSON, J. A.; MORGAN, C. L. S. Mid-infrared attenuated total reflectance spectroscopy for soil carbon and particle size determination. **Geoderma**, v. 213, n. JANUARY, p. 57–63, 2014.

HE, Y. et al. Prediction of soil macronutrients content using near-infrared spectroscopy. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 58, n. 2, p. 144–153, 2007.

IZNAGA, A. C. et al. Vis/NIR spectroscopic measurement of selected soil fertility parameters of Cuban agricultural Cambisols. **Biosystems Engineering**, v. 125, p. 105–121, 2014.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer Aided Design of Experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 137–148, 1969.

KUANG, B.; TEKIN, Y.; MOUAZEN, A. M. Comparison between artificial neural network and partial least squares for on-line visible and near infrared spectroscopy measurement of soil organic carbon, pH and clay content. **Soil & Tillage Research**, v. 146, p. 243–252, 2015.

LU, P. et al. Prediction of soil properties using laboratory VIS-NIR spectroscopy and Hyperion imagery. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 132, p. 26–33, 2013.

MOUAZEN, A. M. et al. On-line measurement of some selected soil properties using a VIS-NIR sensor. **Soil and Tillage Research**, v. 93, n. 1, p. 13–27, 2007.

NANNI, M. R. et al. Optimum size in grid soil sampling for variable rate application in site-specific management. **Scientia Agricola**, v. 68, n. 3, p. 386–392, 2011.

OLIVEIRA, F. C. C. et al. A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 218–225, 2004.

OSBORNE, S. D.; JORDAN, R. B. Method of Wavelength Selection for Partial Least Squares. **Analyst**, v. 122, n. December, p. 1531–1537, 1997.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198–219, 2003.

RAIJ, B. VAN et al. **Recomendações da adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônomo & Fundação IAC, 1996.

ROBERTO CHERUBIN, M. et al. Dimensão da malha amostral para caracterização da variabilidade espacial de fósforo e potássio em Latossolo Vermelho Sampling grid size for characterization of the spatial variability of phosphorus and potassium in an Oxisol. v. 50, n. 2, p. 168–177, 2015.

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

SHAO, Y.; HE, Y. Nitrogen, phosphorus, and potassium prediction in soils, using infrared spectroscopy. **Soil Research**, v. 49, n. 2, p. 166–172, 2011.

SORIANO-DISLA, J. M. et al. The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 49, n. 2, p. 139–186, 2014.

STENBERG, B. et al. Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil Science. **Advances in Agronomy, Vol 107**, v. 107, n. 10, p. 163–215, 2010.

SUN, Z. et al. Particle size effects on the reflectance and negative polarization of light backscattered from natural surface particulate medium: Soil and sand. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 133, p. 1–12, 2014.

TERRA, F. S.; DEMATTÊ, J. A. M.; VISCARRA ROSSEL, R. A. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis–NIR and mid-IR reflectance data. **Geoderma**, v. 255–256, p. 81–93, 2015.