

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**



UNICAMP

TESE DE DOUTORADO

**ANÁLISE DE SOLOS POR ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO E APLICAÇÃO DE MÉTODOS
QUIMIOMÉTRICOS**

Paulo Henrique Fidêncio

Orientador: Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi
Co-Orientador: Prof. Dr. João Carlos de Andrade

Setembro de 2001

**O pensamento positivo faz o homem
superar os obstáculos e vencer
as mais duras batalhas.**

**A minha adorada esposa e ao nosso bebê
pela alegria, que é razão do meu viver.**

**Aos meus pais, meus irmãos e familiares
que tanto apoio me deram e
confiaram na minha capacidade.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Ronei pela oportunidade, confiança e pelo tempo de convívio em uma etapa importante da minha vida;

A FAPESP pelo financiamento do projeto e pela bolsa concedida ao Instituto de Química da UNICAMP;

Ao Instituto Agronômico de Campinas, que em muito colaborou para o fornecimento das amostras e realização das análises;

A Universitat Rovira i Virgili (Espanha) pela calorosa recepção e pela oportunidade de realização de estágio;

Aos professores da UNICAMP pela oportunidade;

Aos amigos: Marcelo Sena, Eduardo Cerqueira, Cleidiane Zamprônio, Paulo Costa Filho, Jacqueline Duenas, Rosângela Barthus, Alessandra Borin, Fernando Barbosa, Waldomiro Borges, Marcello Trevisan, pelo convívio agradável do dia-a-dia no laboratório;

Aos colegas e funcionários do Instituto Agronômico de Campinas;

Aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP;

A todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

Título : "Análise de Solos por Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Aplicação de Métodos Quimiométricos"

Autor : Paulo Henrique Fidêncio

Orientador : Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi

Palavras Chave : Métodos quimiométricos; espectroscopia no infravermelho próximo; classificação; calibração multivariada; solo.

Este trabalho teve como objetivo determinar o teor de matéria orgânica e nitrogênio em solos e classificar quatro tipos de solos do estado de São Paulo, coletados em diferentes regiões, baseados nos dados de espectros no infravermelho próximo e de métodos quimiométricos baseados em redes neurais. Os espectros de reflectância difusa na região do infravermelho próximo foram obtidos usando um espectrofotômetro CARY UV/VIS/NIR 5G na região de 1000 a 2500 nm, com uma resolução de 4,4 nm. As amostras de solos foram obtidas no Instituto Agrônomo de Campinas e distribuídas em quatro classes. Os modelos de classificação foram construídos utilizando redes neurais artificiais de "counter-propagation" e redes de função de base radial. Os modelos para determinar o teor de matéria orgânica e nitrogênio total foram construídos usando mínimos quadrados parciais, redes neurais artificiais com perceptrons em multicamadas e redes de função de base radial. Na classificação dos solos, a rede neural artificial de "counter-propagation" foi a que melhor classificou as amostras. Na avaliação do teor de matéria orgânica, a rede de função de base radial foi a que melhor modelou os dados e forneceu um menor valor de erro de previsão, com erros da ordem de 0,25 mg/g. Na determinação de nitrogênio total, os melhores resultados também foram obtidos utilizando a rede de função de base radial, com erros de 0,64 mg/g.

ABSTRACT

Title : “Analysis of Soils for near infrared spectroscopy and application of chemometrics methods”

Author : Paulo Henrique Fidêncio

Advisor : Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi

Keywords : chemometrics methods; near infrared spectroscopy; classification; multivariate calibration; soil.

In this work it was determined the content of organic matter and total nitrogen in soils from São Paulo state collected at different regions, based on the near infrared spectroscopy and chemometrics methods based on neural networks. The diffuse reflectance spectra were obtained using a spectrophotometer CARY UV/VIS/NIR 5G in the range of 1000 to 2500 nm with 4.4 nm resolution. The soils samples were obtained from the Instituto Agronômico de Campinas-Brazil and they were distributed in four classes. The models of classification were constructed utilizing counter-propagation artificial neural networks and radial basis function network. The models to determine the content of organic matter and total nitrogen were constructed using partial least squares, multilayer perceptrons networks and radial basis function networks. In the classification of the soils, the best result were obtained using counter-propagation. In the evaluation of the content of organic matter, the radial basis function networks present the best model and provided the minor value of error of prediction, with errors on the order of 0.25% (w/w). In the determination of total nitrogen the best results were also were obtained using the radial basis function networks, with error of 0.64% (w/w).

Paulo Henrique Fidêncio

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Casado

FORMAÇÃO

DOUTORADO EM CIÊNCIAS - QUÍMICA ANALÍTICA

Local: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) 08/1997 a 09/2001

MESTRADO EM AGROQUÍMICA - QUÍMICA ANALÍTICA

Local: Universidade Federal de Viçosa (UFV) 03/1995 a 07/1997

BACHAREL E LICENCIATURA EM QUÍMICA

Local: Universidade Federal de Viçosa (UFV) 03/1990 a 08/1994

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Estágio na Universitat Rovira i Virgili

Unidade: Departamento de Química Analítica e Química Orgânica

Local e Data: De 01/2001 a 04/2001 Tarragona - Espanha

Auxiliar Didático no Instituto de Química - UNICAMP

Disciplina: QA – 111 – Química Analítica Experimental I

Local e Data: De 03/2000 a 07/2000 Campinas - SP

Auxiliar Didático no Instituto de Química - UNICAMP

Disciplina: QA – 415 – Química Analítica Instrumental Experimental

Local e Data: De 08/1999 a 12/1999 Campinas - SP

TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTAS INTERNACIONAIS

Determination of Organic Matter in Soils using Radial Basis Function Networks and Near Infrared Spectroscopy, *Analytica Chimica Acta* (Submetido).

Determination of Organic Matter using Near Infrared Spectroscopy and Partial Least Squares, *Communication Soil Science. Plant Analysis* (Submetido).

Application of Artificial Neural Networks for the Classification of Soils from São Paulo State using Near Infrared Spectroscopy, *Analyst* (Aceito).

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS E CONGRESSOS

Aplicação da técnica de Infravermelho Próximo na Determinação de Matéria Orgânica em Solos do Estado de São Paulo". 4^o Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, Livro de Trabalhos, T-64 (2001).

Uso de Espectroscopia NIR e Calibração Multivariada para Determinação de Matéria Orgânica em Solos". 1^a Escola de Verão em Quimiometria na PUC-Rio, Livro de Trabalhos, 8 (1999).

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E ENCONTROS CIENTÍFICOS INTERNACIONAL

Determination of Organic Matter in Soils using Radial Basis Function Networks and Near Infrared Spectroscopy". Seventh International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry (2000).

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E ENCONTROS CIENTÍFICOS NACIONAL

Aplicação de Redes Neurais na Classificação de Solos do Estado de São Paulo usando Infravermelho Próximo". 11^o Encontro Nacional de Química Analítica, Livro de Resumos, QM-02 (2001).

Determinação de Nitrogênio em Solos com Redes Neurais de Funções de Base Radiais e Infravermelho Próximo". 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de Resumos, QA-066 (2001).

A Utilização do Infravermelho Próximo e de Calibração Multivariada na determinação de Nitrogênio Total em Solos". 23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de Resumos, QA-98 (2000).

Comparação entre Redes Neurais e PLS na Determinação do Teor de Matéria Orgânica em Solos Utilizando Infravermelho Próximo". 10^o Encontro Nacional de Química Analítica, Livro de Resumos, QM-24 (1999).

Uso de Espectroscopia NIR e Calibração Multivariada para Determinação de Matéria Orgânica em Solos". 1^a Escola de Verão em Quimiometria na PUC-Rio, Livro de Trabalhos, 8 (1999). **Trabalho apresentado de forma oral.**

SUMÁRIO

Introdução	1
CAPÍTULO 1. Parâmetros de Qualidade dos Solos	9
1.1. Parâmetros de Classificação dos Solos	10
1.2. Elementos Químicos Nutrientes	10
1.2.1. A Matéria Orgânica no Solo	12
1.2.2. Nitrogênio no Solo	14
CAPÍTULO 2. Espectroscopia no Infravermelho Próximo	17
2.1. Espectroscopia no Infravermelho Próximo	18
2.1.1. Refletância Difusa	19
2.2. Instrumentos de Leituras no Infravermelho Próximo	22
CAPÍTULO 3. Análise Multivariada	25
3.1. Métodos Baseados em Componentes Principais	26
3.1.1. Análise de Componentes Principais	26
3.1.2. Mínimos Quadrados Parciais	28
3.2. Redes Neurais Artificiais	31
3.2.1. Redes Neurais com Multicamadas de Neurônios	31

SUMÁRIO

3.2.1.1. Sinapses e Pesos	33
3.2.1.2. Funções de Transferência	35
3.2.1.3. Arquitetura da Rede com Multicamadas de Neurônios	36
3.2.2. Redes de Função de Base Radial	39
3.2.3. Redes Neurais Artificiais de Kohonen	48
3.2.3.1. Arquitetura da Rede de Kohonen	48
3.2.3.2. Aprendizagem Competitiva	51
3.2.4. Redes Neurais Artificiais de Counter-Propagation	55
3.2.4.1. Arquitetura da Rede de Counter-Propagation	55
3.2.4.2. Aprendizagem Competitiva Supervisionada	56
CAPÍTULO 4. Parte Experimental	59
4.1. Preparação das amostras de solos	60
4.2. Determinação via úmida de Matéria Orgânica	61
4.2.1. Método do Bloco de Digestão	61
4.2.1.1. Reagentes	61
4.2.1.2. Procedimento	62
4.2.1.3. Cálculo do Teor de Matéria Orgânica	62
4.2.2. Método Walkley-Black	64
4.2.2.1. Reagentes	64
4.2.2.2. Procedimento	64
4.3. Determinação Kjeldahl	66

SUMÁRIO

4.3.1. Reagentes	66
4.3.2. Procedimento	67
4.4. Leituras Espectrofotométricas	68
4.4.1. Leituras no Instrumento modelo CARY UV/VIS/NIR 5G	68
4.4.2. Leituras no Instrumento modelo BOMEM DA8 FT	69
4.5. Processamento dos Dados	70
CAPÍTULO 5. Classificação dos Solos	71
5.1. Classificação dos Solos	72
5.1.1. Distribuição das Amostras de Solos feitas pelo IAC	72
5.1.2. Pré-processamento dos Espectros	73
5.1.3. Disposição das Amostras no PCA	74
5.1.4. Disposição das Classes no Mapa de Kohonen	76
5.1.5. Classificação dos Solos usando rede de "Counter-Propagation"	80
5.1.5.1. Arquitetura da rede de "Counter-Propagation"	80
5.1.6. Informações de Variáveis nos Mapas de Contorno	83
5.1.7. Classificação dos Solos usando "Counter-propagation"	89
5.1.8. Classificação dos Solos usando RBFN	90
5.1.9. Classificação das Amostras não Distribuídas	92

SUMÁRIO

CAPÍTULO 6. Determinação do Teor de Matéria Orgânica em Solos	93
6.1. Comparando os Métodos via úmida	94
6.2. Comparando os Espectros do CARY 5G e BOMEM DA8	96
6.3. Determinação do Teor de Matéria Orgânica em dois tipos de Solos	100
6.4. Determinação do Teor de Matéria Orgânica em quatro tipos de Solos	103
6.4.1. Avaliação do Teor de Matéria Orgânica usando PLS	104
6.4.2. Avaliação do Teor de Matéria Orgânica usando MLPN	105
6.4.3. Avaliação do Teor de Matéria Orgânica usando RBFN	108
CAPÍTULO 7. Determinação do Teor de Nitrogênio Total em Solos	111
7.1. Determinação do Teor de Nitrogênio Total	112
7.1.1. Avaliação do modelo por PLS (N_T -RD)	113
7.1.2. Avaliação do modelo por MLPN (N_T -RD)	114
7.1.3. Avaliação do modelo por RBFN (N_T -RD)	115
7.1.4. Avaliação do modelo por PLS (N_T -KS)	116
7.1.4. Avaliação do modelo por PLS (N_T -KS)	117
7.1.6. Avaliação do modelo por RBFN (N_T -KS)	118
CONCLUSÕES	121
Classificação dos Solos	122

SUMÁRIO

Matéria Orgânica	122
Nitrogênio Total	124
PERSPECTIVAS FUTURAS	125
REFERÊNCIAS	127

Introdução

INTRODUÇÃO

Com o constante aumento populacional que o mundo vem sofrendo nos últimos anos, tornou-se necessário lançar mão de novas técnicas de análises de amostras oriundas da agricultura, com o objetivo de atender a crescente demanda, melhorar a qualidade dos produtos consumidos a cada dia e diminuir o impacto ambiental melhorando a qualidade de vida. Neste contexto, a espectroscopia no infravermelho próximo [1,2] vem sendo utilizada, para análises de amostras de interesse agrícola. A possibilidade da utilização da espectroscopia no infravermelho próximo nestes tipos de amostras, está relacionado com a vantagem que esta técnica analítica tem de ser simples, rápida, não destrutiva (o que é importante quando se quer preservar a amostra ou se trabalhar com quantidades pequenas), de não necessitar de pré-tratamento e o fato de ser não poluente. A espectroscopia no infravermelho próximo preenche praticamente todos os quesitos citados e vem sendo utilizada cada vez mais como uma ferramenta analítica.

A região do infravermelho próximo compreende o intervalo entre a região do visível e do infravermelho médio, sendo este intervalo de 770 a 3000 nm. Esta região tem sido usada na análise de frutos [3-14] com o objetivo de avaliar principalmente os teores de açúcares, ácidos, sólidos solúveis, proteínas, dentre outros. Um exemplo, de análises de frutos pode ser observado no trabalho feito por Bellon et al. [12], em que utilizou-se a região no infravermelho próximo para avaliação de Brix em amostras de pêssegos. Também Throop et al. [5] utilizou a espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar maçãs, depois de diversos

tempos de armazenagem. Além disso, Izadyar [7] avaliou o teor de proteína em dois tipos de maçãs (Golden Delicious e Redspur Delicious), utilizando espectroscopia no infravermelho próximo.

Grãos e sementes tem sido muito analisados pela espectroscopia no infravermelho próximo [15-41]. Sementes de algodão foram analisadas por Parrish et al. [29], com o objetivo de avaliar o teor de ácido fítico usando a espectroscopia no infravermelho próximo e análise padrão por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC). Daun et al. [30] analisaram óleo, proteína, clorofila e glicosinolatos em sementes de canola, sendo encontrados pequenos erros de análises para óleo, proteína, e glicosinolatos. A espectroscopia Infravermelho próximo também foi aplicada por Sato et al. [31] para determinação da composição de ácidos graxos em girassol, sendo que foram obtidas boas correlações nas análises. Amostras de plantas também tem sido frequentemente analisadas com a utilização da espectroscopia no infravermelho próximo [42-53]. Neste caso, a espectroscopia no infravermelho próximo é utilizada para avaliar as propriedades químicas, biológicas e bioquímicas das plantas. Everitt et al. [49] utilizou o infravermelho próximo para monitoramento da infestação da mosca preta em folhas de citrus. Já Nilsson et al. [48] usaram espectroscopia no infravermelho próximo para desenvolver um método para detectar a presença de fungos patogênicos em plantas. Phelan et al. [47] avaliaram os teores de nutrientes na planta do milho, após fazer tratamentos diferenciados em solos usando fertilizantes orgânicos, fertilizantes convencionais e nitrato de amônio. Teores de sólidos solúveis (Brix) e medida do desvio da luz polarizada (pol) foram avaliados em amostras cana de açúcar por Meyer [50]. Carboidratos não estrutural teve o

seu teor avaliado por Batten et al. [53] em plantas de trigo e arroz, e além disso, batatas tem sido analisadas para determinação de teores de nitrogênio, açúcares redutores e umidade [54,55].

Por outro lado, a análise de solos [56-68] vem sendo ao longo do tempo objeto de constante estudo, principalmente visando substituir métodos via úmida convencionais demorados e que utilizam reagentes químicos tóxicos. No solo são apenas 16 os constituintes químicos considerados como essenciais para as plantas, dentre os mais de 100 existentes na natureza. Ben-Dor e Banin [56,58] fizeram uma avaliação de dezesseis propriedades de solos, dentre elas o teor de matéria orgânica, argila, alumínio, fósforo, ferro, etc. Esta avaliação foi feita usando espectroscopia no infravermelho próximo e os resultados obtidos apresentam um bom coeficiente de regressão. Morra et al. [59] utilizaram este mesmo tipo de espectroscopia para avaliar os teores de carbono e nitrogênio em diferentes frações de lodo e argila grossa isoladas de amostras de solos, em que, correlações boas foram obtidas entre os métodos padrões de análises e os dados espectroscópicos. Já Stenberg et al. [57] analisaram o conteúdo de argila, matéria orgânica, capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por base e pH. Neste trabalho eles concluem que o pH não é uma medida que se pode fazer usando o infravermelho próximo. Rahnan et al. [60] avaliou nutrientes em solos através de espectros na região do infravermelho próximo, obtidos de imagem de satélites, sendo que foi possível avaliar os teores de CTC, sódio, cálcio, magnésio, manganês e zinco. Zwanziger e Forster [62] avaliaram os teores de contaminantes no solo, areia e humus, provocados pelas indústrias químicas, petroleiras e bélicas. Os parâmetros analisados pela espectroscopia no infravermelho próximos

foram óleo de motor, gasolina, óleo diesel e misturas de hidrocarbonetos sintéticos (BTEX).

O principal problema, que se tem com dados da espectroscopia no infravermelho próximo é o processamento e a interpretação dos dados. No entanto, hoje em dia é bem conhecido que métodos quimiométricos vem sendo utilizados para processamento e auxiliando na interpretação de dados. Dependendo do problema a ser resolvido, ou da informação que se queira obter das amostras em questão, diferentes métodos podem ser empregados nos tratamentos dos dados. Desta forma é possível estabelecer uma relação entre os espectros de infravermelho próximo de solos, com os teores de matéria orgânica e nitrogênio total, como propriedades dos solos.

Recentemente redes neurais artificiais de Kohonen tem sido empregadas na identificação de amostras, dispostas em um plano bidimensional usado para sua visualização. Esta técnica baseia-se na auto-organização de objetos numa aprendizagem competitiva, onde o principal objetivo é a obtenção do neurônio central e a partir dele iniciar a correção dos respectivos pesos dos neurônios vizinhos a este neurônio central da rede numa rede com uma única camada ativa. As redes neurais artificiais de "Counter-propagation", que tem o objetivo de classificação de objetos é uma extensão das redes de Kohonen. Nesta rede além da camada de Kohonen, existe uma camada de classes que é o alvo no treinamento da rede.

Além de métodos para classificação, métodos para quantificação de constituintes de solos também são bastante empregados. Hoje em dia, um método de calibração multivariada para quantificação de constituintes em amostras,

bastante conhecido e empregado é o método dos mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês "Partial Least Squares"). Redes neurais artificiais com perceptrons em multicamadas, também são muito utilizadas para quantificação de constituintes em amostras, sendo este método geralmente empregado quando o sistema é complexo ou não linear. Porém, este não é um método rígido no que se refere aos resultados obtidos. Para resolver esta questão de rigidez nas respostas e modelar dados não lineares, as redes de funções de base radial atualmente vem sendo empregadas no tratamento de dados. Este tipo de rede pode ser usada tanto na quantificação como na classificação de objetos.

Nos capítulos que seguem neste trabalho, será apresentado todo estudo desenvolvido. No capítulo 1, será mostrado os parâmetros que tem influência na qualidade de solos, ou seja, parâmetros que refletem a qualidade dos solos e que mostram os elementos mais importantes que um solo fértil deve conter. No capítulo 2, será descrita a teoria sobre a espectroscopia no infravermelho próximo, demonstrando a região de leitura das amostras em questão neste trabalho, bem como enfatizando a técnica utilizada para a leitura espectral. No capítulo 3, descrever-se-á de forma teórica os métodos de análise multivariada, que foram utilizados no processamento dos dados obtidos das leituras espectrais e dos métodos de referência de análises. Este capítulo mostra a teoria dos métodos de análise multivariada, que são de classificação de amostras através dos espectros obtidos e métodos usados na determinação do teor de matéria orgânica e nitrogênio total nos solos. No capítulo 4, será tratada toda a parte experimental, onde tem-se a descrição dos métodos via úmida utilizados na determinação do teor de matéria orgânica e nitrogênio total nas amostras de solos. Também neste

capítulo será descrito como foi realizada a leitura espectral das respectivas amostras. No capítulo 5, serão mostrados os resultados obtidos na classificação das amostras de solos, feitas por rede de "counter-propagation" e redes de funções de base radial, além disso, será estabelecida uma comparação entre estes dois tipos de rede na classificação das amostras de solos. Nos capítulos 6 e 7, serão apresentados os resultados da determinação dos teores de matéria orgânica e nitrogênio total nos solos, obtidos na determinação feita pelos métodos via úmida e pelos métodos de análise multivariada, como os mínimos quadrados parciais, redes neurais artificiais com "perceptrons" em multicamadas e redes de função de base radial.

1

Parâmetros de Qualidade dos Solos

1.1. Parâmetros de Classificação dos Solos

Para a classificação dos solos alguns parâmetros são considerados: como a cor (que reflete a quantidade de matéria orgânica e óxido de ferro), a textura (que constitui a fase mineral sólida do solo e mede em porcentagem as proporções de argila, silte e areia), a estrutura do solo (sendo estas laminar, prismática, blocos ou granular), a consistência (no estado seco, no estado úmido e no estado molhado), a cerosidade (são filmes de material inorgânico muito fino, de natureza diversa, orientados ou não, constituindo revestimentos ou superfícies brilhantes na superfície dos elementos estruturais.), a transição entre horizontes (refere-se à nitidez na separação entre os horizontes, podendo ser abrupta, clara, gradual ou difusa), ao caráter abrupto (refere-se ao considerável aumento do teor de argila a curta distância entre os horizontes), a plintita e petroplintita, a superfície de estriamento, a contatos lítico e litóide, a saturação por bases, a capacidade de troca catiônica, a teores de sais, a saturação por sódio, a materiais minerais e orgânicos, a óxidos de silício, alumínio e ferro, ao teor de carbonato de cálcio, ao teor de enxofre e a atributos mineralógicos [69].

1.2. Elementos Químicos Nutrientes

No solo são apenas dezesseis, os elementos químicos considerados como essenciais para as plantas, dentre os mais de 100 existentes na natureza. Para ser considerado essencial, o elemento deve atender a alguns critérios:

- a) em sua ausência a planta não completa o seu ciclo de vida (semente a semente), ou seja, germina, mas não chega a se desenvolver e reproduzir;
- b) o elemento químico faz parte de uma substância ou reação bioquímica essencial para a vida da planta;
- c) é insubstituível, ou seja, a carência do elemento somente pode ser suprida mediante o fornecimento dele próprio.

Os elementos cuja essencialidade já foi comprovada são: ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), cloro (Cl), boro (B), molibdênio (Mo), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), hidrogênio (H), oxigênio (O), carbono (C) e nitrogênio (N). O nitrogênio, por exemplo, é utilizado pela planta para sintetizar aminoácidos e, a partir desses, proteínas, enzimas e diversos compostos secundários. Como praticamente todos os processos metabólicos das plantas são realizados por enzimas, a deficiência de N afetará todo o metabolismo do vegetal. O fósforo é utilizado em processos de produção, transferência e armazenamento de energia metabólica. O cálcio tem importantes funções na estruturação e funcionamento de membranas, já o magnésio é utilizado para compor a molécula de clorofila. Não há diferenças quanto à importância do elemento para o metabolismo vegetal e para a produtividade das culturas. Todos são igualmente necessários, pois a produtividade será limitada pelo nutriente que estiver em menor disponibilidade, mesmo que todos os demais estejam presentes em quantidade adequadas [70].

1.2.1. A Matéria Orgânica no Solo

A matéria orgânica é um dos mais importantes constituintes do solo. Sua quantidade no solo varia de acordo com a região, topografia, clima e vegetação. Um solo com baixo teor de matéria orgânica é encontrado em regiões arenosas de pouca vegetação, já os solos que possuem maiores teores de matéria orgânica são comumente encontrados em locais denominados "várzea", que tem uma boa fertilidade. A matéria orgânica é considerada como um reservatório de nutrientes e de energia potencialmente disponível para as plantas. Assim, a quantidade de matéria orgânica tem influência nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo [71-74]. O teor de matéria orgânica também tem influência: na formação de quelatos com íons metálicos como Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} (micronutrientes), no pH, na capacidade de troca, na capacidade de suprir nitrogênio, fósforo e enxofre, na infiltração e retenção de água, no grau de agregação, na cor do solo e na razão de mineralização. É também um fator na bioatividade e torna possível a degradação de moléculas orgânicas, como pesticidas [75].

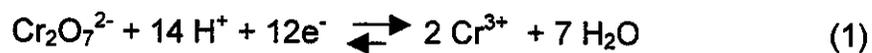
Na determinação do teor de matéria orgânica no solo, são empregados vários procedimentos, destacando-se como mais comumente usados, o método Walkley-Black [71,76-79], métodos baseados na oxidação com peróxido de hidrogênio [80], combustão a seco usando alta temperatura, bem como métodos espectrofotométricos na região do visível (350-700 nm) [71]. A aplicação de diferentes métodos está em muitos casos, relacionado com o tipo de solo em questão. Em solos com baixos teores de matéria orgânica, porém ricos em

carbonatos, não é aconselhado aplicar uma metodologia que faz uso de altas temperaturas ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) [73] para evitar a decomposição de carbonatos.

O método de combustão a alta temperatura, tem como objetivo a transformação da matéria orgânica em gases voláteis (CO_2) e medir a diferença de peso da amostra. Neste método alguns inconvenientes podem aparecer, causando erros experimentais. É comum neste método ocorrer decomposição de aluminossilicatos hidratados, água estrutural, minerais carbonatados e sais hidratados. Isto ocorre principalmente em solos com teores baixos de matéria orgânica [73,76,81].

O método em que se emprega o peróxido de hidrogênio, tem como objetivo introduzir grupos de oxigênio no interior das moléculas orgânicas formando CO_2 . Este método apresenta o inconveniente de não promover uma oxidação completa do carbono orgânico e o grau de oxidação varia de um solo para outro. Mas este método é empregado como fator de comparação em relação a outros métodos [76,80].

A metodologia descrita por Walkley-Black, tem como objetivo realizar a oxidação do carbono orgânico com uma solução de dicromato de potássio. Esta oxidação é auxiliada com a adição de ácido sulfúrico concentrado e adição de ácido fosfórico concentrado para facilitar a visualização do ponto final da titulação, realizada com o titulante que é uma solução de sulfato ferroso amoniacal [76,77]. O ácido fosfórico impede que a coloração amarelada, obtida da oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} na titulação, dificulte a visualização do ponto final da titulação, quando a solução assume uma cor verde proveniente da redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} , como mostra a equação 1:



Já o método espectrofotométrico, consiste em tratar a amostra de solo com uma solução de dicromato de potássio, reduzindo o Cr^{6+} a Cr^{3+} e medida num comprimento de onda em 535 nm [71].

Métodos automatizados como titulação potenciométrica e uso de estação robótica, também foram empregados na determinação de matéria orgânica, baseados na oxidação com dicromato de potássio [71].

Recentemente, Miyazawa et al. [82] desenvolveram uma metodologia para determinação do teor de matéria orgânica, baseada na combustão de solos a 300 °C. Neste caso, foi obtido uma boa correlação com o método Walkley-Black.

Alguns autores empregam o dicromato de potássio, para oxidação da matéria orgânica do solo. Este reagente apresenta duas características fundamentais que leva ao seu extensivo uso: é um bom oxidante, e é um padrão primário.

1.2.2. Nitrogênio no Solo

O nitrogênio é o nutriente de maior dinâmica no solo, ou seja, converte-se rapidamente de uma forma para outra. Para exemplificar, basta lembrar que é o único nutriente que pode apresentar-se tanto na forma catiônica, como na forma aniônica, sendo ambas disponíveis à nutrição da planta. Além disso, o nitrogênio é o nutriente exigido em maior quantidade pelas plantas que, na sua deficiência,

apresentam-se amareladas e com crescimento reduzido [83]. O nitrogênio ocorre nas formas orgânica e inorgânica [84,85] nos solos e é fixado a este através das bactérias fixadoras de N_2 de vida livre ou que realizam simbiose com plantas, como as bactérias do gênero *Rhizobium* utilizadas na cultura de soja. A fixação de nitrogênio também pode ocorrer pela água da chuva, devido à ação das descargas elétricas de tempestades. O solo pode receber nitrogênio transformado da forma molecular (N_2 , que é inerte) ou de nitratos (NO_3^-). A aplicação de fertilizantes é a maneira mais fácil e rápida de ganho de nitrogênio e outros elementos aproveitáveis pela planta. O nitrogênio total do solo apresenta-se nas formas não disponíveis e nas formas disponíveis para as plantas. Dentre as formas não disponíveis estão o nitrogênio molecular (N_2), o óxido nitroso (N_2O), o óxido nítrico (NO), as proteínas, os aminoaçúcares e outros complexos pouco conhecidos. Uma pequena parte do nitrogênio total do solo encontra-se na forma iônica, como amônio (NH_4^+), que em solos arejados podem se transformar rapidamente em nitrato pela ação de bactérias nitrificadoras ou pode permanecer no solo em forma trocável, adsorvido pelas cargas negativas do solo.

Também é encontrado na forma iônica, como nitrato (NO_3^-), que praticamente não é adsorvido pelas cargas positivas do solo, perdendo-se facilmente por lixiviação ou sendo transformado em formas gasosas de nitrogênio. Na forma molecular, encontra-se como uréia ($CO(NH_2)_2$), aminoácidos solúveis e outros compostos nitrogenados solúveis de fácil decomposição microbiana [70]. Essas são as formas aproveitáveis pelas plantas, ou seja, que estão imediatamente disponíveis para a planta, sendo de maior interesse para a nutrição vegetal. Estas formas de nitrogênio disponíveis, também se originam de

transformações intensas e rápidas, influenciadas por grande número de fatores como temperatura, umidade, aeração, ciclos de umedecimento e secagem do solo, tipo de material orgânico, microorganismos, pH, preparo e fertilidade do solo, etc. Além disso, o nitrito (NO_2^-) também se encontra disponível para a planta e sendo em geral de existência efêmera no solo, é rapidamente oxidado a nitrato. Isso é importante, pois o nitrito é tóxico para as plantas e para animais que delas se alimentam [70].

2

Espectroscopia no Infravermelho Próximo

2.1. Espectroscopia no Infravermelho Próximo

A espectroscopia no infravermelho próximo, tem sido freqüentemente aplicada como um método analítico que fornece resultados eficientes na determinação de moléculas orgânicas (como por exemplo: proteína, gordura) e parâmetros qualitativos de produtos da agricultura e de alimentos. Recentes aplicações tem sido realizadas nas indústrias de petróleo, têxtil, carvão, cosméticos, polímeros, química, tintas, farmacêuticas, sendo aplicada também na restauração de imagens decorativas de pinturas históricas [86]. Sua aplicação está sendo recentemente bastante explorada, devido a sua rapidez nas análises, aplicação de métodos quimiométricos, possibilidade de realizar análises não destrutivas e sem pré-tratamento das amostras. Quanto mais tratamento a amostra sofrer, antes que se chegue a uma medida ou resposta final maior será a introdução de erros. Outras vantagens são que medidas na região do infravermelho próximo exigem sistemas ópticos e detectores facilmente disponíveis, simplicidade relativa na instrumentação e quase todos compostos orgânicos absorvem nessa região espectral [87-89].

O infravermelho próximo compreende o intervalo de 770 a 3000 nm e bandas de absorção nesta região são harmônicas ou combinações das bandas fundamentais de vibração por estiramento, sendo que, as ligações envolvidas como C-H, O-H, N-H, possuem comprimentos de onda característicos, como mostrado na tabela 1. Estas absorções não são muito fortes, e muitas vezes são sobrepostas, havendo assim a necessidade da aplicação de métodos de calibração multivariada para determinações quantitativas.

Tabela 1. Comprimentos de onda, para absorção de grupos funcionais na região do infravermelho próximo em solo [90].

Grupo Funcional	Comprimento de Onda (nm)
C-H _{alifático}	1212, 1414, 1725, 1760 e 2308
C-H _{aromático}	1077, 1111 e 1615 a 1665
O-H _{água}	1440 e 1940
O-H _{fenóis}	1500 a 1800 e 2000 a 2200
N-H _{aminas}	1534, 2000 e 2100
N-H _{amidas}	1980, 2050 e 2180

Além dessas absorções características para amostras de solos, alguns minerais em solos apresentam distintas absorções nesta região, como grupos OH, SO₄ e CO₃. Outros constituintes que são espectralmente caracterizados de maneira indireta na região do infravermelho próximo são ferro, alumínio, magnésio e sílica, isto porque estes parâmetros estão fortemente relacionados com o teor de argila e com a área de superfície específica [56,58].

2.1.1. Refletância Difusa

Entre os mecanismos de medida na região do infravermelho próximo, a refletância tornou-se uma importante ferramenta para a determinação de constituintes de amostras na forma de pequenas partículas sólidas. Medidas por refletância são obtidas a partir da radiação espalhada na superfície da amostra [42]. Elas são utilizadas quando a amostra não pode ser destruída, ou é extremamente difícil obter os espectros por técnicas de absorção.

Na refletância, a referência tomada é um corpo branco que reflete praticamente toda a radiação incidente. No entanto o caminho percorrido pela luz não pode ser controlado e ele varia de acordo com o tamanho da partícula e o índice de refração.

Refletância é definida como sendo a razão das potências ou fluxos (luminosos) da radiação refletida (I_R) e da radiação de referência (I_0) numa superfície.

$$R = I_R / I_0 \quad (2)$$

As medidas absolutas da refletância dependem das condições experimentais, do ângulo de incidência e de reflexão, da espessura da amostra, da temperatura, do estado da superfície da amostra, etc. A refletância é, portanto, medida comparando-se a quantidade medida com uma referência, tal como Brometo de potássio (KBr), Sulfato de bário ($BaSO_4$), Óxido de magnésio etc.

A refletância, de acordo com o tipo de reflexão, pode ser:

- a. Regular ou Especular, onde a reflexão segue as leis da óptica de reflexão e a razão R é dada pela radiação regularmente refletida em relação ao fluxo incidente;
- b. Difusa;
- c. Total: quando a reflexão é do tipo especular e difusa.

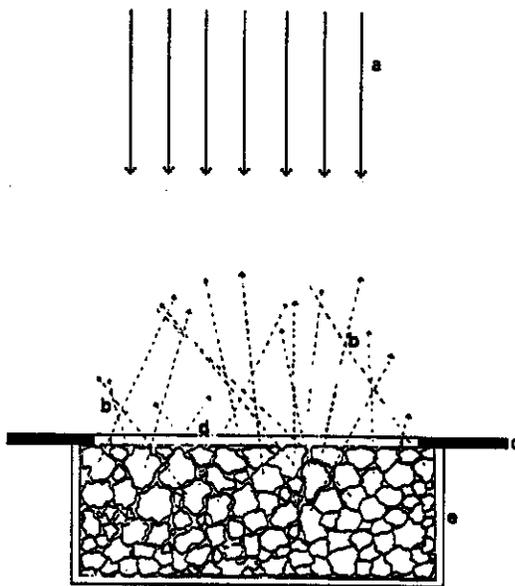


Figura 1. Refletância difusa: a = radiação incidente, b = radiação refletida difusamente, c = capa da cela de plástico, d = janela e e = cela de armazenamento da amostra.

A refletância difusa ocorre quando a radiação penetra na camada superficial das partículas (Figura 1), excitando de modo vibracional a molécula a ser analisada e então, tem-se um espalhamento em todas as direções.

Este tipo de reflexão foi escolhida por ser aplicada em amostras opacas (como solos), que possuem um alto grau de espalhamento da radiação, em que utiliza-se um feixe de radiação de baixa energia espalhada pela amostra sólida no ponto de reflexão.

A refletância difusa descreve uma parte da energia que escapa da superfície de uma amostra. A energia refletida emerge aleatoriamente da amostra em todas as direções. Esta energia refletida difusamente é que carrega a informação suficiente contida na amostra, para obtenção do espectro na região do infravermelho próximo [42].

2.2. Instrumentos de Leitura no Infravermelho Próximo

Os sinais obtidos na leitura desta energia na região do infravermelho próximo podem sofrer ruídos, provenientes de equipamentos e da constituição da amostra, pelo fato que muitos compostos possuem sinais baixos nessa região espectral. Equipamentos dispersivos são os normalmente utilizados, no entanto, alguns equipamentos baseados na transformada de Fourier [91], tem sido mais recentemente empregados para minimizar esses possíveis efeitos de ruídos e baixa absorção.

Os instrumentos dispersivos consistem do uso de grades para dispersão da radiação. Eles são geralmente espectrofotômetros de simples feixe ou duplo feixe. Nos espectrofotômetros de simples feixe, a referência é lida primeiramente e posteriormente a amostra é lida em relação à referência. Nos espectrofotômetros de duplo feixe a amostra e a referência são lidas simultaneamente e o espectro da amostra é obtido ao final da varredura [91].

Geralmente, espectrofotômetros de infravermelho próximo dispersivos incorporam uma baixa frequência no modulador que permite ao detetor diferenciar entre o sinal da fonte e sinais de radiações estranhas, assim como emissão infravermelho de vários corpos ao redor do detetor. Instrumentos dispersivos não diferem grandemente dos espectrômetros para a região do ultravioleta/visível. Com o advento da espectroscopia por transformada de Fourier, o infravermelho tomou um grande impulso, uma vez que, neste caso, a razão sinal/ruído é maior que para os espectrômetros dispersivos. Esta técnica tem sido constantemente aplicada para a determinação de proteína, umidade, amido, óleos, lipídeos e

celulose em produtos provenientes da agricultura, tais como, grãos e óleos vegetais [42]. A espectroscopia com transformada de Fourier difere da espectroscopia convencional dispersiva, em que todos elementos de resolução para um espectro são medidos simultaneamente, reduzindo assim enormemente o ruído nos dados [42,92-94].

A transformada de Fourier, teve sua aplicação limitada pelo alto custo dos instrumentos e pela complexidade que envolvia a obtenção e processamento dos dados quando de uma leitura espectrofotométrica. No entanto, hoje encontram-se muitos equipamentos comerciais com transformada de Fourier. Isto se deve a queda de preço e o grau de sofisticação dos computadores, que facilitou a obtenção e processamento de dados, em sistemas capazes de fornecer respostas num tempo muito curto.

3

Análise Multivariada

3.1. Métodos Baseados em Componentes Principais

3.1.1. Análise das Componentes Principais

A Análise das Componentes Principais (PCA, do inglês "Principal Component Analysis") [95] é uma ferramenta quimiométrica utilizada na redução de dados e visualização de amostras. Comumente é empregada, para identificação de grupos distintos e na seleção de amostras na construção de modelos para calibração multivariada. O objetivo da PCA é reduzir o número de variáveis envolvidas no modelamento, através de combinações lineares estabelecidas entre os dados.

A PCA é um método para decompor uma matriz de dados X de posto r ou "rank" r , como uma soma de matrizes de posto igual a 1, como pode ser visto na equação 3.

$$X = M_1 + M_2 + M_3 + \dots + M_h \quad (3)$$

sendo o posto um número que expressa a verdadeira dimensão de uma matriz.

Assim essas novas matrizes de posto igual a 1, são produtos de vetores chamados escores t_h e pesos p_h como mostrado na equação 4. Uma definição desses vetores será mais adiante esclarecidas, possibilitando uma melhor compreensão. Os escores e os pesos podem ser calculados par a par por um processo iterativo.

$$X = t_1 p_1 + t_2 p_2 + \dots + t_h p_h \quad (4)$$

Esta equação pode ser representada de uma maneira geral para expressar a somatória dos vetores em matrizes, como mostra a equação 5.

$$X = TP' \quad (5)$$

De uma forma mais clara, esta soma de vetores pode ser vista por uma representação gráfica de matrizes dos vetores. Como mostra a figura 2.

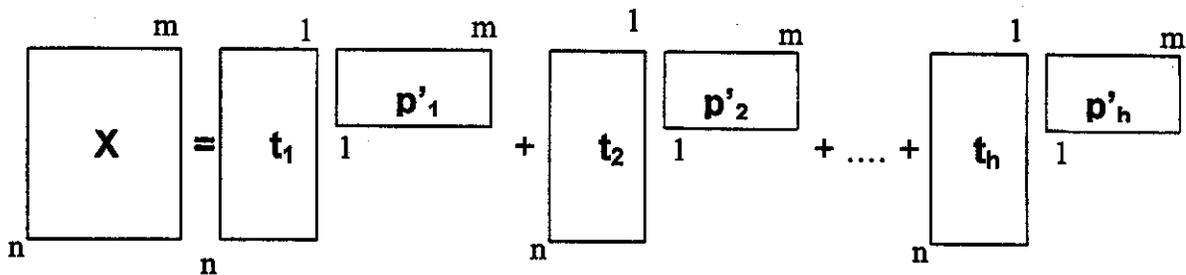


Figura 2. Uma representação matricial da somatória de produtos dos vetores escores e pesos.

Uma melhor exemplificação da PCA, pode ser vista na figura 3. Onde os vetores t_h e p'_h estão representados no plano de duas variáveis x_1 e x_2 . A figura 3A mostra uma componente principal que é a reta que aponta para a direção de maior variabilidade das amostras da figura 3B, aqui numeradas de 1a 6. Na figura 3A, estão representados os pesos (p_1 e p_2) que são os cossenos dos ângulos do vetor de direção, na figura 3B estão representados os escores (t_1 e t_2) que são as projeções das amostras na direção da componente principal.

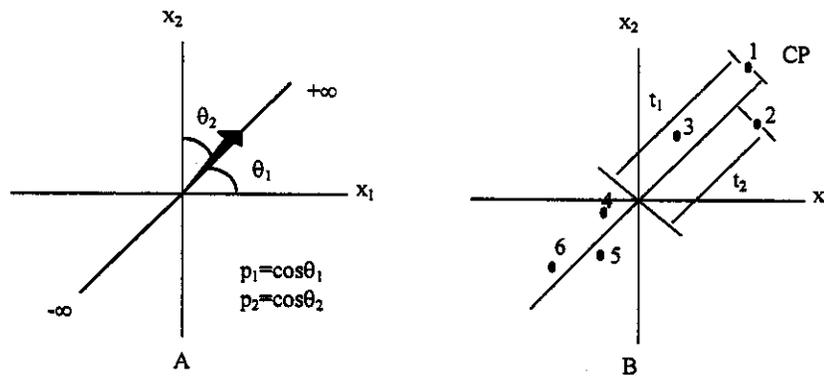


Figura 3. Representação de uma componente principal para as variáveis x_1 e x_2 .

3.1.2. Mínimos Quadrados Parciais

O método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês "Partial Least Squares") [96] vem sendo constantemente utilizado no modelamento de dados. O PLS pode ser usado na modelagem de sistemas que possuem comportamento linear (PLS-linear) ou não (neste caso PLS-polinomial). O método PLS pode ser dividido em três etapas básicas. A primeira consiste em montar as matrizes de dados X a partir dos dados espectrais (variáveis independentes) e Y a partir das propriedades de interesse (variáveis dependentes). A segunda etapa consiste em eliminar informações que não são relevantes ao sistema, através de combinações lineares das colunas da matriz X feita pela análise das componentes principais. A terceira e última etapa consiste em obter-se a relação entre as matrizes X (reduzida pela PCA) e a matriz Y que possui a propriedade de interesse.

Os dados mais comumente tratados por este método de calibração são os obtidos instrumentalmente. O uso do PLS é muito empregado a dados químicos por ser um método de resposta rápida e a facilidade de entrada dos dados, para que sejam processados e a resposta desejada obtida.

No PLS a informação da matriz Y (variáveis dependentes) é usada no cálculo das chamadas variáveis latentes (equivalentes às componentes principais) [95]. As matrizes X (variáveis independentes) e Y são decompostas simultaneamente em uma soma de "h" variáveis latentes, como mostram as equações 6 e 7 a seguir:

$$X = TP' + E = \sum t_h p'_h + E \quad (6)$$

$$Y = UQ' + F = \sum u_h q'_h + F \quad (7)$$

onde T e U são as matrizes de escores das matrizes X e Y respectivamente, P e Q são as matrizes de pesos das matrizes X e Y respectivamente, e E e F são os resíduos. A correlação entre os dois blocos X e Y é simplesmente uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão, como mostra a equação 8 a seguir:

$$u_h = b t_h \quad (8)$$

em que b é o vetor de coeficientes de regressão entre a matriz de escores U de Y e a matriz de escores T de X .

Este algoritmo geralmente converge muito rápido, realizando pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos de X e Y , para que se obtenha a melhor relação linear possível entre os escores desses dois blocos.

A matriz Y pode ser calculada de u_h , como demonstra a equação 9, a seguir:

$$Y = TBQ' + F \quad (9)$$

sendo que , a concentração de novas amostras podem ser previstas a partir dos novos escores, T^* , substituídos na equação 9 como mostra a equação 10:

$$Y = T^*BQ \quad (10)$$

Nesse processo o ideal é encontrar o número ideal de variáveis latentes, que irá fornecer uma melhor previsão das novas amostras, e que forneça um menor erro de previsão.

3.2. Redes Neurais Artificiais

3.2.1. Redes Neurais Artificiais com Multicamadas de Neurônios

Recentemente as Redes Neurais Artificiais com Multicamadas de neurônios (MLPN, "Multilayer Perceptrons Network) tem ganhado aceitação em numerosas áreas da química [97,98]. Alguns trabalhos mostram aplicações deste método de calibração multivariada tanto na classificação de amostras como também na quantificação, baseado nas propriedades químicas, físicas ou biológicas [99-101].

O uso da rede neural para modelagem depende do comportamento de um determinado conjunto de dados. A rede neural deve ser primeiramente usada quando o conjunto de dados é conhecido ou suspeita-se ser não linear [98], ou seja, de uma maneira geral é aplicada no modelamento de sistemas analíticos complexos. Em se tratando de um comportamento linear, o método de calibração multivariada mais comumente empregado é o PLS, isto por ser um método rápido e ter algoritmo menos complexo, ou seja, que proporciona um melhor entendimento.

Uma definição que se tem mais aproximada das redes neurais artificiais, é que as "redes neurais é o nome dado a um conjunto de métodos matemáticos e algoritmos computacionais especialmente projetados para simular o processamento de informações e aquisição de conhecimento do cérebro humano" [97]. Para facilitar um melhor entendimento da definição apresentada anteriormente, será inicialmente descrito o funcionamento de um neurônio e em seguida uma rede contendo vários neurônios. Será descrito um neurônio biológico,

que pode ser representado como um corpo celular contendo duas ramificações, sendo uma os dendritos e a outra o axônio. Os dendritos representam as entradas dos sinais, o corpo celular é o lugar de processamento do sinal de entrada e o axônio a saída do sinal processado, como pode ser visto na figura 4.

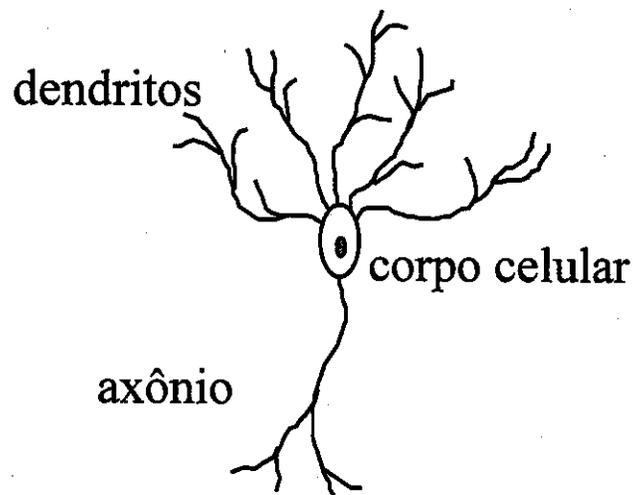


Figura 4. Representação do neurônio biológico.

Um neurônio artificial é projetado para ser similar ao biológico, e possui as mesmas características, como pode ser visto na figura 4, onde se tem os dendritos, o corpo celular de processamento da informação e o axônio. No neurônio artificial da figura 5, as entradas são geralmente dados instrumentais, dados de observações, valores de escores, etc. Após o processamento no corpo celular dos dados de entrada, a saída será a propriedade que está sendo medida.

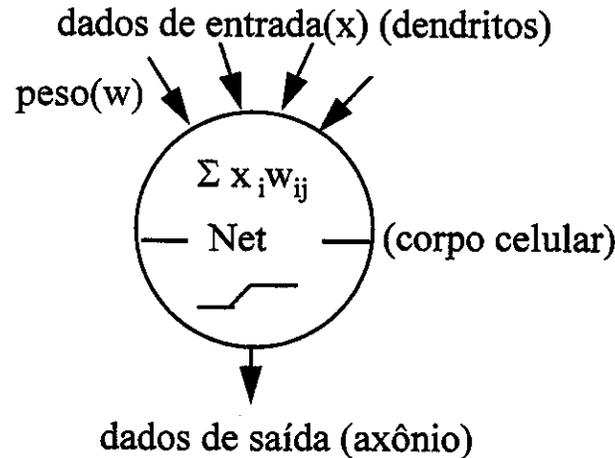


Figura 5. Representação de um neurônio artificial, com suas respectivas partes: dendritos, corpo celular e axônio.

3.2.1.1. Sinapses e Pesos

A transmissão de sinais entre neurônios pode ser entendida do seguinte modo: O sinal entra no neurônio pelos dendritos, passa pelo corpo celular e em seguida é transmitido para outros neurônios através do axônio. A passagem do sinal de um neurônio para os dendritos de outro neurônio é chamado de sinapse. Sinapses representam barreiras que modulam o sinal que é trocado através delas e a quantidade de sinal trocado depende de um parâmetro chamado de intensidade de sinapse. Em um neurônio artificial a intensidade da sinapse é simulada por um fator de ponderação chamado peso da sinapse ou simplesmente peso, como mostra a figura 6.

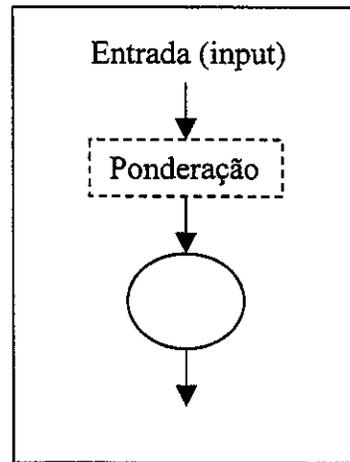


Figura 6. Representação da sinapse artificial.

O sinal total de entrada no corpo de processamento de um neurônio artificial é costumeiramente chamado de **Net**. O valor do net é calculado pela simples multiplicação do sinal que chega ao neurônio com o peso da sinapse em questão, como é mostrado a seguir pela equação 11:

$$\mathbf{Net} = \sum \text{sinal de entrada} \times \text{peso} \quad (11)$$

que pode se melhor expressada por:

$$Net = \sum_{i=1}^n x_i w_{ij} \quad (11a)$$

em que x_i é o sinal de entrada e w_{ij} é o seu peso correspondente.

3.2.1.2. Funções de Transferência

Como descrito anteriormente, a saída de um neurônio será obtida em função do sinal de entrada, isto é, a saída será em função do *net*.

$$\text{Saída} = f(\text{net})$$

A função de transferência é responsável pela transformação do sinal de entrada em sinal de saída. Esta saída é entendida como sendo a propriedade que está sendo medida. Neste processamento, a função de transferência envolvida depende da complexidade do sistema. A função de transferência pode ser linear e não linear. Numa rede com várias camadas, em muitos casos nos neurônios das camadas intermediárias (escondidas) usa-se uma função de transferência não-linear, já na camada de saída a função de transferência nos neurônios mais usada é a linear, porém, pode-se em alguns casos usar uma função não-linear [102]. As funções de transferência não lineares normalmente empregadas são a sigmoidal, hiperbólica ou tangente sigmoidal. Um exemplo da função tangente sigmoidal é mostrado pela equação 12 e uma linear é mostrada na equação 13. Dependendo do tipo de função de transferência usada, o sinal de entrada e saída da rede pode ter seu valor entre 0 e 1 ou -1 e +1.

$$f(\text{Net}, b) = \frac{1}{1 + \exp[-(\text{Net} + b)]} \quad (12)$$

$$f(\text{Net}, b) = A(\text{Net}) + b \quad (13)$$

3.2.1.3. Arquitetura da Rede com Multicamadas de Neurônios

Uma rede com multicamadas de "perceptrons", normalmente é constituída de uma camada de entrada e uma camada de saída. Porém, entre a camada de entrada e saída, existe um número variável de camadas intermediárias. A esta disposição das camadas e número de neurônios por camada dá-se o nome de arquitetura da rede. A arquitetura de uma rede, com três camadas é apresentada na figura 7. O número de neurônios na camada de entrada geralmente é o número de variáveis no espectro ou número de escores. Na camada intermediária (escondida) o número de neurônios é um parâmetro a ser otimizado e quanto menor for o número de neurônios nesta camada menos interações serão feitas pela rede. O número de neurônios na camada de saída depende de quantas propriedades estão sendo monitoradas. Na figura 7 é mostrada uma arquitetura de rede com x_i valores de entrada, um "bias" (que é uma constante adicionada à função de transferência de cada camada, deslocando esta função para um melhor ajuste dos pesos), três neurônios na camada intermediária e um neurônio na camada de saída.

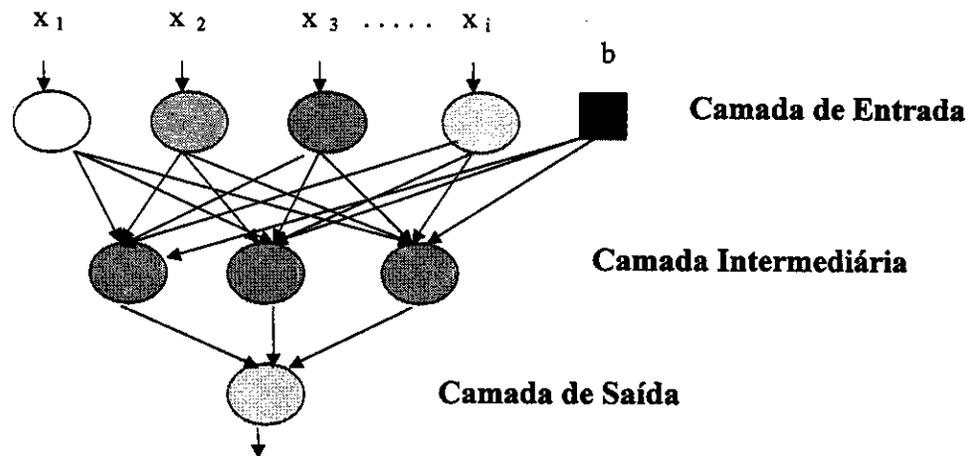


Figura 7. Esquema de entrada, processamento e saída dos dados numa rede neural com cinco neurônios na camada de entrada, três neurônios na camada intermediária e um neurônio na camada de saída.

Numa rede neural antes de iniciar o treinamento, deve-se definir alguns parâmetros como função de treinamento. A função de treinamento como o próprio nome diz, tem por finalidade treinar a rede de maneira que ela possa fazer uma previsão adequada de novas amostras. O treinamento é processado pela correção dos pesos, feito através de métodos de otimização usados como a retropropagação de pesos e o método de Marquardt Levenberg [102]. Nesses métodos procura-se minimizar a função erro dada por $E = \sum (y_r - y_p)^2$, onde y_r é o valor real e y_p é o valor previsto pela rede neural.

O método de Marquardt Levenberg tem como característica ser mais rápido na convergência e apresentar uma maior robustez. Este método está baseado na modificação do algoritmo de Gauss Newton, no qual, usa-se uma expansão da série de Taylor da função erro. Neste caso, é feita uma truncagem nos termos de segunda ordem. Considerando w_{i-1} o peso estimado anteriormente, na iteração $i-1$ a função erro pode ser aproximada por:

$$E(w) = E(w_{i-1}) + \delta E(w_{i-1}) \Delta w + \frac{H}{2} (\Delta w)^2 \quad (14)$$

em que $\Delta w = w - w_{i-1}$, $\delta E(w_{i-1})$ é o gradiente da função erro, H (Hessiana) é a derivada segunda da função erro sendo dada por $\frac{\delta^2 E(w_{i-1})}{\delta w^2}$.

O mínimo da função erro, ignorando os termos de ordem superior é dado através da derivada primeira da série de Taylor igualada a zero, pela seguinte condição:

$$\frac{\delta E(w)}{\delta w} = 0 \quad \delta E(w) = 0 \quad (15)$$

e

$$\delta E(w_{i-1}) \Delta w + H(\Delta w) = 0 \quad (16)$$

sendo que o valor de Δw é dado por:

$$\Delta w = -H^{-1} \delta E(w_{i-1}) \quad (17)$$

Esta equação é usada iterativamente até que seja encontrado um valor de erro satisfatório. Este método é chamado de método de Gauss Newton, e requer o cálculo da inversa da matriz Hessiana, o qual pode introduzir problemas numéricos.

A Hessiana pode ser alterada por adição de uma matriz positiva definida por P para que H possa ser encontrado. Quando esta modificação é realizada de forma que $P = \lambda I$, e é adicionado no cálculo do peso e esta é a modificação de Maquardt Levenberg. Tem-se a equação 18:

$$\Delta w = -(H + \lambda I)^{-1} (w_{i-1}) \delta E(w_{i-1}) \quad (18)$$

onde I é a matriz identidade e λ é um escalar não negativo. Este termo é um escalar que ajusta o tamanho do passo na superfície de erro.

Caso o escalar λ seja muito grande, a expressão acima aproxima-se do gradiente descendente [103], enquanto se o escalar é pequeno a expressão acima aproxima-se do método de Gauss-Newton, que é baseado na segunda derivada da função erro. O escalar λ decresce depois de cada passo e aumenta apenas quando um passo aumenta o erro. O treinamento da rede continua até que um erro mínimo seja encontrado, ou ainda, que o erro desejado seja encontrado.

3.2.2. Redes de Função de Base Radial

Um outro tipo de rede, que vem ganhando destaque e está sendo a cada dia mais aplicada na classificação e quantificação [104] de amostras de interesse químico, são as redes de função de base radial (RBFN, "Radial Basis Function Networks") [105,106].

Neste tipo de rede os neurônios contém funções de base radiais. Funções de base radiais são uma classe especial de funções, com a característica que a resposta decresce ou cresce monotonicamente a partir de um ponto central, como mostra a figura 8, em que o ponto central é dado pelo par h e x . Uma função de base radial típica é a Gaussiana (g), representada na equação 19 para um escalar. No entanto, além da Gaussiana pode-se utilizar as funções multiquádrica (m) (eq. 20), multiquádrica inversa (i) (eq. 21) e "Cauchy" (c) (eq. 22) [106]. Uma RBFN é comumente constituída de três camadas, uma camada de entrada de dados, uma camada onde tem-se a função radial, também chamada de camada oculta (escondida) e a camada de saída, como mostra a figura 9. A camada de entrada não processa a informação, somente distribui as variáveis de entrada para a camada escondida. Cada neurônio na camada escondida representa uma função radial e o número de funções radiais depende do problema a ser resolvido, e é um parâmetro a ser otimizado.

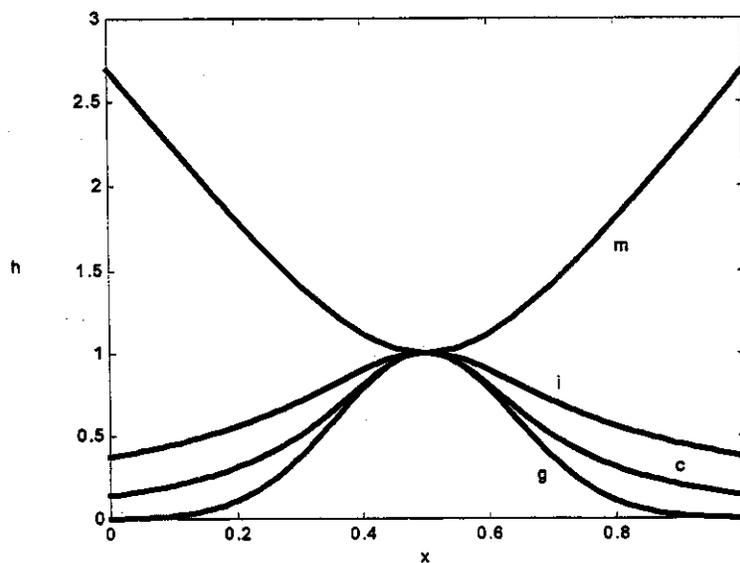


Figura 8. Comportamento das diferentes funções de base radial.

Assim, as equações das funções de base são:

$$\phi(z) = e^{-z} \quad (19)$$

$$\phi(z) = (1+z)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

$$\phi(z) = (1+z)^{-\frac{1}{2}} \quad (21)$$

$$\phi(z) = (1+z)^{-1} \quad (22)$$

$$z = ((x-c)^t R^{-1} (x-c)) \quad (23)$$

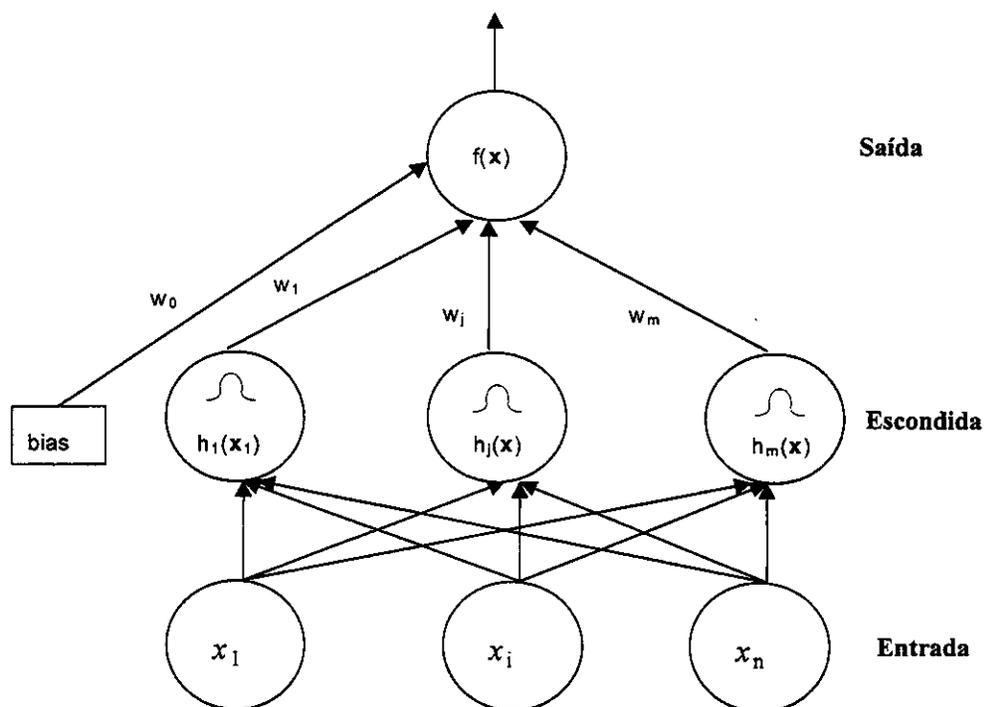


Figura 9. Representação de uma RBFN tradicional com três camadas: camada de entrada, camada escondida e camada de saída.

Na equação 23, tem-se uma definição de z , no qual se tem a distância Euclidiana que é calculada entre o vetor de variáveis de entrada x e o vetor c definido na métrica de R , onde cada variável de entrada tem uma função radial correspondente, e cada entrada tem um centro e um raio. Neste caso c é o vetor de centros e $R = r^2 I$, onde r é o raio (dispersão) da RBF utilizada e I é a matriz identidade de ordem igual ao tamanho de x .

Na figura 9, temos que cada n componente do vetor de entrada x alimenta diretamente as m funções de base, cujas saídas são linearmente combinadas com os pesos "w" na saída da rede $f(x)$. Devido a linearidade das RBFNs com apenas uma camada oculta, uma vez fixados o número de neurônios, os raios (r) e os centros (c), os pesos "w" podem ser determinados pelo método dos mínimos quadrados.

Para um melhor entendimento do funcionamento de uma RBFN, baseado no princípio dos mínimos quadrados, os conjuntos de treinamento que contém os elementos consistem de valores pareados da variável de entrada (variável independente) e a variável de saída (variável dependente), sendo:

$$y = f(x) \quad (24)$$

onde x é um vetor de variáveis independentes e y é um escalar caracterizado como uma variável dependente. Um modelo linear para a equação 24, gera uma resposta do tipo,

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^m w_j h_j(\mathbf{x}) \quad (25)$$

em que, w_j são os j pesos e h_j são as j unidades escondidas da rede, para m funções fixadas.

Uma rede normalmente consiste de uma camada de entrada, n camadas escondidas e uma camada de saída. Se as redes têm mais que uma camada escondida ou as funções de base podem mover ou mudar de tamanho, então o modelo é não linear.

Nos estudos supervisionados com modelos lineares de RBFN, o problema de otimização pode ser resolvido com o princípio de mínimos quadrados. O princípio dos mínimos quadrados é minimizar a soma do erro quadrático, dado pela função custo, como mostra a equação 26,

$$S = \sum_{i=1}^p (\hat{y}_i - f(\mathbf{x}_i))^2 \quad (26)$$

Diferenciando o somatório quadrático em relação a cada parâmetro têm-se:

$$\frac{\partial S}{\partial w_j} = 2 \sum_{i=1}^p (f(\mathbf{x}_i) - \hat{y}_i) \frac{\partial f(\mathbf{x}_i)}{\partial w_j} \quad (27)$$

Devido à linearidade do sistema, as derivadas em relação a parâmetros distintos são independentes.

$$\frac{\partial f(\mathbf{x}_i)}{\partial w_j} = h_j(\mathbf{x}_i) \quad (28)$$

Substituindo na equação 27 e igualando a zero têm-se:

$$\sum_{i=1}^p f(\mathbf{x}_i)h_j(\mathbf{x}_i) = \sum_{i=1}^p \hat{y}_i h_j(\mathbf{x}_i) \quad (29)$$

Colocando em forma matricial, têm-se

$$\mathbf{h}'_j \mathbf{f}_j = \mathbf{h}'_j \hat{\mathbf{y}} \quad (30)$$

em que,

$$\mathbf{h}_j = \begin{bmatrix} h_j(\mathbf{x}_1) \\ h_j(\mathbf{x}_2) \\ \vdots \\ h_j(\mathbf{x}_p) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{f}_j = \begin{bmatrix} f(\mathbf{x}_1) \\ f(\mathbf{x}_2) \\ \vdots \\ f(\mathbf{x}_p) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{y} = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \vdots \\ \hat{y}_p \end{bmatrix} \quad (31)$$

ou seja,

$$\begin{bmatrix} \mathbf{h}'_1 \mathbf{f} \\ \mathbf{h}'_2 \mathbf{f} \\ \vdots \\ \mathbf{h}'_m \mathbf{f} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{h}'_1 \hat{\mathbf{y}} \\ \mathbf{h}'_2 \hat{\mathbf{y}} \\ \vdots \\ \mathbf{h}'_m \hat{\mathbf{y}} \end{bmatrix} \quad (32)$$

Utilizando as propriedades de multiplicação matricial,

$$\mathbf{H}' \mathbf{f} = \mathbf{H}' \hat{\mathbf{y}} \quad (33)$$

onde \mathbf{H} é a matriz de "design" com os vetores $\{\mathbf{h}_j\}_{j=1}^m$ em suas colunas

$$\mathbf{H} = [\mathbf{h}_1 \ \mathbf{h}_2 \ \dots \ \mathbf{h}_m] \quad (34)$$

e tem p linhas relativas às amostras do conjunto de treinamento

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} h_1(\mathbf{x}_1) & h_2(\mathbf{x}_1) & \dots & h_m(\mathbf{x}_1) \\ h_1(\mathbf{x}_2) & h_2(\mathbf{x}_2) & \dots & h_m(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_1(\mathbf{x}_p) & h_2(\mathbf{x}_p) & \dots & h_m(\mathbf{x}_p) \end{bmatrix} \quad (35)$$

O vetor \mathbf{f} pode ser decomposto no produto de dois termos: A matriz de design e o vetor de pesos:

$$\mathbf{f}_i = \mathbf{f}(\mathbf{x}_i) = \sum_{j=1}^m \hat{w}_j h_j(\mathbf{x}_i) = \bar{\mathbf{h}}_i' \hat{\mathbf{w}} \quad (36)$$

onde

$$\bar{\mathbf{h}}_i = \begin{bmatrix} h_1(\mathbf{x}_i) \\ h_2(\mathbf{x}_i) \\ \vdots \\ h_m(\mathbf{x}_i) \end{bmatrix} \quad (37)$$

É importante observar que enquanto \mathbf{h}_j é uma das colunas de \mathbf{H} , $\bar{\mathbf{h}}_i'$ é uma de suas linhas.

$$\mathbf{f} = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{h}}_1' \mathbf{w} \\ \bar{\mathbf{h}}_2' \mathbf{w} \\ \vdots \\ \bar{\mathbf{h}}_p' \mathbf{w} \end{bmatrix} = \mathbf{H} \hat{\mathbf{w}} \quad (38)$$

Quando substituindo na equação 33 tem-se:

$$\mathbf{H}' \hat{\mathbf{y}} = \mathbf{H}' \mathbf{H} \hat{\mathbf{w}} \quad (39)$$

Multiplicando a equação 39 em ambos lados pela inversa de $\mathbf{H}' \mathbf{H}$ têm-se:

$$\hat{\mathbf{w}} = (\mathbf{H}' \mathbf{H})^{-1} \mathbf{H}' \hat{\mathbf{y}} \quad (40)$$

Para adicionar o termo independente (bias) à rede em questão, basta adicionar um vetor coluna unitário na matriz de design (H), de modo a gerar uma RBF cuja resposta independe dos dados na matriz de “design”.

A fim de eliminar problemas numéricos no cálculo dos modelos de RBFN e acelerar os mesmos, usualmente utiliza-se um modelo de ortogonalização nos dados de entrada. Assim, elimina-se a correlação entre as variáveis de entrada e o número das mesmas. Esse processo condensa a informação relevante dos dados de entrada em uma matriz de menor tamanho, eliminando informações redundantes, facilitando assim, o cálculo com matrizes de menor tamanho.

Em uma rede com RBFs, expande-se o espaço de modelagem com uma base maior que o número de entradas (após a ortogonalização e consequente eliminação da correlação das variáveis de entrada). Nesse espaço com dimensão superior a separação dos padrões de informação é feita mais facilmente e posteriormente é feita uma regressão linear múltipla (método dos mínimos quadrados) entre os dados de entrada nessa nova base e a saída esperada (concentração do analito de interesse, por exemplo).

O principal problema em se trabalhar com RBFN, é definir o número, as posições, raios e tipos das RBFs utilizadas na rede, de modo otimizado, ou seja, definir a base de dimensão superior na qual será feita a separação dos padrões de informação. Não existe uma fórmula geral para definir esses parâmetros. Uma estratégia alternativa de otimização dos parâmetros da RBFN é comparar modelos construídos com diferentes subconjuntos dentre um grupo definido de possíveis RBFs. Encontrar o melhor conjunto, por “tentativa e erro” é praticamente inviável, visto que existem $2^n - 1$ sub-conjuntos distintos em um conjunto com n RBFs, de

modo que geralmente utiliza-se de métodos heurísticos para realizar essa tarefa. Um dos tipos mais simples dentre os métodos heurísticos de otimização é a "Forward Selection" [106,107].

O modelo de otimização por "forward selection" baseia-se em iniciar um sub-conjunto vazio de RBFs e ir adicionando RBFs de modo a diminuir (minimizar) o somatório do erro quadrático ou outro critério de minimização como a validação cruzada generalizada.

Outro método utilizado para a otimização das RBFs é o "Ridge Regression" [106,108]. "Ridge Regression" ou "decaimento de pesos" como é também chamado, é um método para encontrar um vetor peso mais robusto no conjunto de treinamento. Isto é feito adicionando um termo (λ) na função custo (eq. 41) que minimiza o erro quadrado da soma. O método "Ridge Regression" pode ser global ou local, quando é do tipo global temos que um λ é adicionado à função custo e quando é local m λ 's são adicionadas a função custo, dado pela equação:

$$C = \sum_{i=1}^p (\hat{y}_i - f(x_i))^2 + \lambda_j \sum w_j^2 \quad (41)$$

As vantagens da utilização de redes de função de base radial sobre as redes de várias camadas de "perceptrons" são que, geralmente apresentam uma arquitetura simples consistindo de duas camadas de pesos, em que a primeira camada contém os parâmetros das funções de base e a segunda camada forma

combinações lineares dessas funções de base para gerar as saídas. Ao contrário, “perceptrons” de várias camadas frequentemente tem algumas camadas de pesos e um padrão de conectividade, assim nem todos os possíveis pesos em algumas camadas estão presentes. Nas RBFN também uma variedade de diferentes funções de ativação podem ser usadas com a mesma rede, o tempo de treinamento é menor, os valores dos pesos não tem que ser atingidos para o treinamento chegar ao final, o coeficiente de momento não é necessário para RBFs não existe saturação durante o treinamento, e até mesmo um conjunto pequeno de amostras pode ser modelado. As desvantagens de RBFN comparadas à rede com várias camadas de “perceptrons” são que, mais memória é requerida por causa do maior número de neurônios na camada oculta, algumas RBFN requerem um segundo algoritmo para ser programada a desempenhar um crescimento e encontrar os centros das funções de base. Os centros e os parâmetros de propagação não são ótimos em todo sentido [109].

3.2.3. Redes Neurais Artificiais de Kohonen

3.2.3.1. Arquitetura da Rede de Kohonen

Rede neural artificial de Kohonen é um tipo de rede de auto-organização que é bastante eficaz para resolver problemas não-supervisionados e pode agrupar objetos multivariados em mapas de duas dimensões. O principal objetivo da aprendizagem de Kohonen é mapear sinais similares para posições de neurônios similares [97,110-113]. Como uma regra, este tipo de rede possui uma

única camada ativa que pode ser arranjada em um espaço de uma ou duas dimensões, tendo uma topologia bem definida.

Para entender-se melhor a rede de Kohonen pode-se considerar que m representa a dimensão do espaço de entrada de dados, ou o número de variáveis de entrada de um vetor \mathbf{x} , representado por:

$$\mathbf{x} = x_1, x_2, \dots, x_m .$$

O vetor peso sináptico associado a estas variáveis tem a mesma dimensão que o espaço de entrada. Considere que este vetor peso sináptico do neurônio j seja representado por:

$$\mathbf{w}_j = w_{j1}, w_{j2}, \dots, w_{jm}, \quad j = 1, 2, \dots, l$$

onde l é o número total de neurônios na arquitetura da rede. Definido estes dois parâmetros e considerando a disposição das variáveis x_m na rede de Kohonen, esta pode ser representada de duas maneiras. A primeira maneira é representá-la num plano unidimensional, como mostrado na figura 10, em que as setas indicam entradas de m variáveis no neurônio e uma única saída é processada. A outra maneira de representar a rede de Kohonen é através do bloco constituído de vários neurônios, sendo que cada coluna do bloco constitui um neurônio com um vetor de entrada com m variáveis, como mostra a figura 11. Nos dois casos os pesos estão associados a cada variável de entrada. Isso pode ser melhor visto na representação da figura 11, em que se tem o nível de pesos associados às variáveis do neurônio.

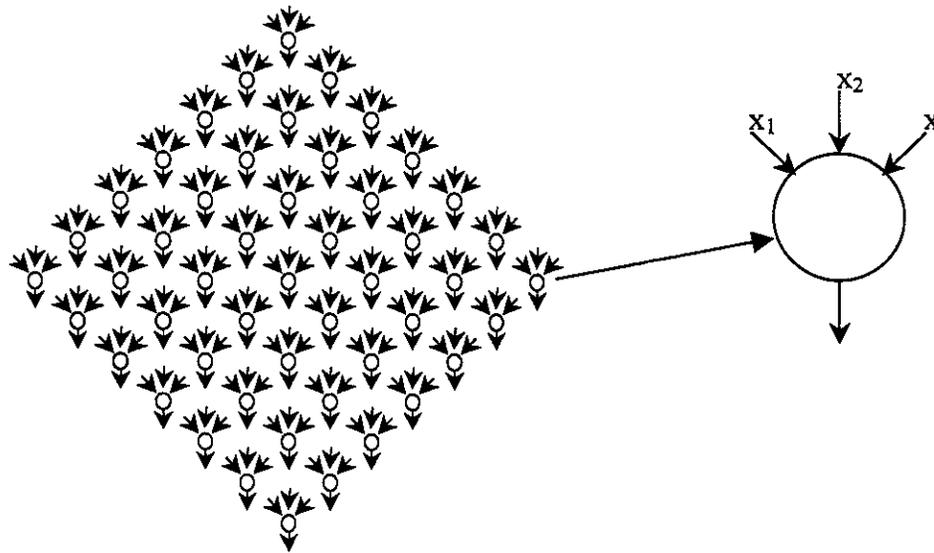


Figura 10. Representação de uma rede neural de Kohonen 7×7 , com m variáveis de entrada representada pelas setas acima do neurônio. Neste exemplo $m = 3$.

Entradas

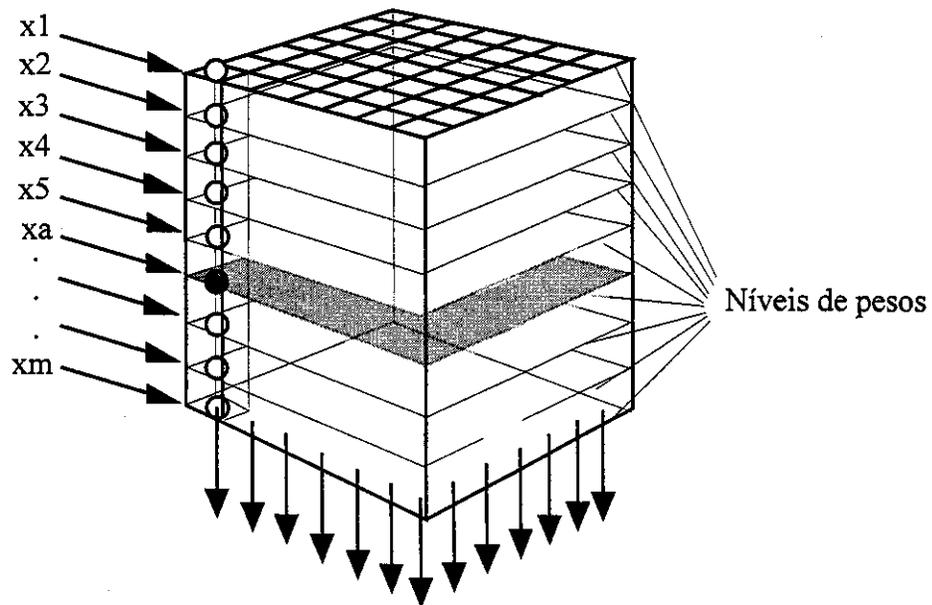


Figura 11. Representação da arquitetura da rede artificial de Kohonen 7×7 , disposta como bloco de neurônios. Cada neurônio está representado como uma coluna de pesos.

3.2.3.2. Aprendizagem Competitiva

Na aprendizagem competitiva, somente um neurônio na camada ativa é selecionado depois de ocorrer a entrada dos dados. Este neurônio selecionado recebe o nome de neurônio vencedor ou central. A rede seleciona o neurônio vencedor ou neurônio central, obedecendo dois critérios, mostrados nas equações 42 e 43 [97,113]. Os critérios de seleção são:

1. A máxima saída na rede inteira;

$$Saída_c \leftarrow \max(saída_j) = \max\left(\sum_{i=1}^m w_{ji} x_{si}\right) \quad (42)$$

2. Vetor peso $w_j = (w_{j1}, w_{j2}, \dots, w_{jm})$ mais similar ao sinal de entrada $x_s = (x_{s1}, x_{s2}, \dots, x_{sm})$:

$$Saída_c \leftarrow \min\left\{\sum_{i=1}^m (x_{si} - w_{ji})^2\right\} \quad (43)$$

onde, $j = 1, 2, \dots, l$ (j refere-se a um neurônio particular, l é o número de neurônios, m é o número de pesos por neurônio e s identifica uma entrada particular).

Em função do neurônio central selecionado são definidos os neurônios vizinhos, baseado na similaridade do valor de saída do neurônio com o neurônio central. Os primeiros vizinhos próximos ao neurônio central são os neurônios com

Índices $j = c - 1$ e $j = c + 1$, os neurônios da segunda vizinhança tem índices $j = c - 2$ e $j = c + 2$, e assim por diante, como mostrado na figura 12.

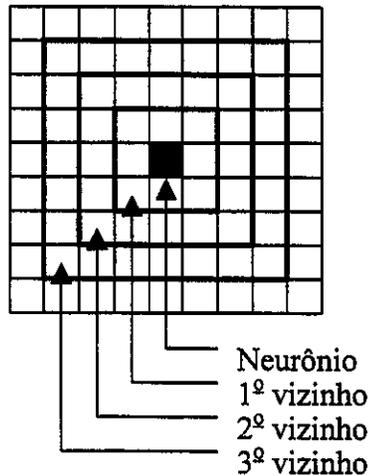


Figura 12. Representação da disposição de um neurônio central e seus vizinhos mais próximos.

Após encontrar o neurônio central ou vencedor (c), que melhor satisfaz o critério de seleção, os pesos w_{ci} são corrigidos para produzir uma resposta mais próxima da desejada. Por exemplo, se um certo sinal x_i tenha produzido um valor de saída maior ou menor, o peso deve ser diminuído ou vice-versa. Os pesos w_{ji} dos neurônios vizinhos são corrigidos, e estas correções são usualmente escaladas, dependendo da distância do neurônio central c . Por esta razão, a função de escalonamento é chamada de uma função de topologia dependente, dada pela equação 44.

$$a(\bullet) = a(d_c - d_j) \quad (44)$$

Onde $d_c - d_j$ é a distância topológica entre o neurônio central c e o corrente neurônio j , enquanto a extensão da correção depende da função $a(\cdot)$. Esta função pode assumir a forma de uma função mexicana, triangular ou de uma superfície plana.

Na rede de Kohonen a duração do treinamento é usualmente expressa em termos de épocas, medindo o número de vezes que todas as amostras são processadas pela rede. Assumindo que a rede esteja melhorando durante o processo de aprendizagem, a equação 44 é multiplicada por outra que decresce monotonicamente em função de $\eta(t)$, como mostra a equação 45:

$$f = \eta(t) a(d_c - d_j) \quad (45)$$

onde t é o número de objetos dentro do processo de treinamento ou o número de épocas. O parâmetro t pode facilmente ser associado com o tempo, visto que o tempo usado para o treinamento é proporcional a ambos, ou seja, ao número de objetos que estão entrando na rede ou ao número de épocas. $\eta(t)$ pode ser expresso como:

$$\eta(t) = (a_{max} - a_{min}) \frac{t_{max} - t}{t_{max} - 1} + a_{min} \quad (46)$$

onde t_{max} é o número máximo de épocas predefinido no início do treinamento. As duas constantes a_{max} e a_{min} definem os limites superiores e inferiores na qual a correção $\eta(t)$ seja decrescente do início ao fim do treinamento.

A correção do peso w_{ji} do j -th neurônio com a região definida pela função f dependem do critério usado para selecionar o neurônio central c . Quando este critério é baseado na similaridade entre o vetor peso e o sinal de entrada, os pesos são corrigidos de acordo com a equação 47:

$$w_{ji}^{(novo)} = w_{ji}^{(velho)} + \eta(t)a(d_c - d_j)(x_i - w_{ji}^{(velho)}) \quad (47)$$

Nesta equação, x_i é um componente do vetor de entrada x_s , o neurônio central é designado como c , e o que está sendo corrigido é j . Um peso particular do neurônio j é designado por i , t é o ciclo de iteração.

Se existe uma diferença entre $x_i - w_{ji}^{(velho)}$, ou seja, x_i é maior ou menor que o peso $w_{ji}^{(velho)}$, a correção nos pesos é realizada de modo que $w_{ji}^{(novo)}$ deverá ficar mais próximo de x_i .

Quando o critério usado para selecionar o neurônio central é dado pela função de sinal máximo, os pesos são corrigidos obedecendo a equação 48. Nesse caso, o produto da variável e do peso, obtidos inicialmente é considerado no processo de correção.

$$w_{ji}^{(novo)} = w_{ji}^{(velho)} + \eta(t)a(d_c - d_j)(1 - x_i w_{ji}^{(velho)}) \quad (48)$$

Neste processo de correção dos pesos, $\eta(t)$ e $a(d_c - d_j)$ são alterados dinamicamente durante a aprendizagem para obter melhores resultados.

3.2.4. Redes Neurais Artificiais de “Counter-Propagation”

3.2.4.1. Arquitetura da Rede de “Counter-Propagation”

A rede de “counter-propagation” é uma extensão da rede de Kohonen, e possui em sua arquitetura duas camadas ativas, sendo que, uma camada é a de Kohonen e a outra é uma camada de saída [111-113]. As entradas na camada de saída são conectadas à rede de Kohonen, onde é realizada a aprendizagem competitiva, como mostra a figura 13. Em princípio, a conexão entre a camada de Kohonen e a saída é completa. Na prática, entretanto, apenas uma certa vizinhança do neurônio vencedor ou central (neurônios excitados) é conectada aos neurônios de saída, e apenas os pesos ligados a estes neurônios sofrem correção.

Na figura 13, a seta indicando a saída de um neurônio na camada de Kohonen para a camada de saída, mostra que um neurônio com uma determinada coordenada tem o seu correspondente neurônio com as mesmas coordenadas na camada de saída. Sendo assim, a camada de saída possui o mesmo número de neurônios que a camada de Kohonen.

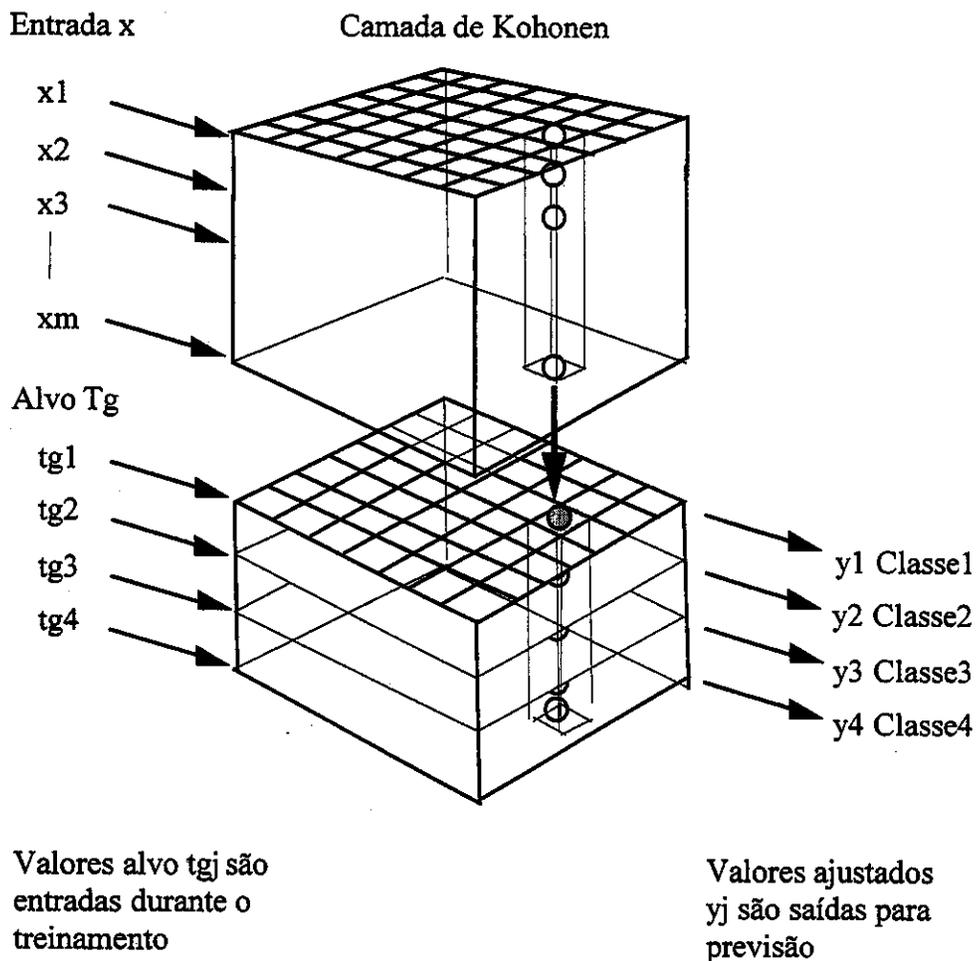


Figura 13. Representação de uma rede neural artificial de "counter-propagation", que consiste de duas camadas de neurônios: uma camada de Kohonen e uma camada de saída contendo o alvo, ou seja, as classes.

3.2.4.2. Aprendizagem Competitiva Supervisionada

Aprendizagem supervisionada requer conjuntos de pares (x_s, t_{gs}) para entrada. A entrada atual na rede é o vetor x_s e o correspondente alvo, ou resposta pré-especificada, indicada por $t_{gs} = (t_{g1}, t_{g2}, \dots, t_{gn})$. O objetivo da aprendizagem supervisionada é fornecer a resposta correta t_{gs} , para cada vetor x_s , do conjunto

de treinamento. Após o treinamento ter sido completado, espera-se que devam ser fornecidas predições de classes corretas para alguns novos objetos x [97,113].

O problema com rede de "counter-propagation" é que ela necessita de uma grande quantidade de dados cobrindo toda faixa de respostas possíveis. Também o número de diferentes respostas do método de "counter-propagation" pode ser limitado pelo tamanho da rede. A rede pode ser pequena, mas problemas que requerem um maior número de diferentes soluções não podem ser resolvidos satisfatoriamente.

Após cada entrada de uma variável x , um neurônio é selecionado como o vencedor exatamente como mostrado previamente na rede Kohonen, pela escolha do neurônio com o máximo sinal de saída ou com pesos mais similares à entrada, dado pelas equações 42 e 43 [97,111-113].

Considerando que o neurônio vencedor tenha sido selecionado pelo correspondente vetor peso mais similar à entrada, os pesos são corrigidos separadamente na camada de Kohonen e na camada de saída. Na camada de Kohonen os pesos são corrigidos obedecendo o critério descrito pela equação 47.

Após o ajuste na camada de Kohonen, os neurônios na camada de saída recebem o neurônio vencedor com seus respectivos vizinhos, e é iniciado o processo de aprendizagem na camada de saída. Os pesos do neurônio vencedor são agora corrigidos utilizando-se os valores de alvo t_g para cada uma das categorias de acordo com a equação 49:

Nesse caso, pelo critério de mínimo, procura-se encontrar pesos que minimizem a diferença $(t_{gj} - w_{ji})$

$$w_{ji}^{(novo)} = w_{ji}^{(velho)} + \eta(t) \alpha (d_c - d_j) (t_{gi} - w_{ji}^{(velho)}) \quad (49)$$

Para uma nova amostra x_s , são utilizados os pesos encontrados anteriormente para classificá-la em uma das classes conhecidas.

4

Parte Experimental

4.1. Preparação das Amostras de Solos

Foram obtidas 250 amostras de solos junto ao Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), divididas em 50 amostras de podzólico vermelho amarelo (PV), 50 latossolo vermelho amarelo (LV), 50 latossolo vermelho escuro (LE), 50 latossolo roxo e 50 amostras não classificadas. Estas amostras foram coletadas em diferentes profundidades variando de 0-10 cm, 0-15 cm, 0-20 cm, 0-25 cm, 0-30 cm, 10-20 cm, 10-30 cm, 20-40 cm, 30-40 cm, 30-60 cm, 40-60 cm, 40-70 cm, 60-80 cm, 60-90 cm e 80-100 cm. Os solos foram coletados nas cidades de Garça, Itararé, Pariquera-Açu, Assis, Araçatuba, Americana, Marília, Votoporanga, Adamantina, Jaú, Campinas, Piracicaba e Cosmópolis, como mostra o mapa da figura 14.



Figura 14. Mapa do Estado de São Paulo, indicando as localidades onde foram coletadas as amostras de solos.

As amostras de solo foram secas a 40 °C moídas e passadas em peneira com abertura menor que 2 mm. Em seguida, as amostras foram novamente moídas e passadas em uma peneira de abertura menor que 0,177 mm.

4.2. Determinação via úmida de Matéria Orgânica

4.2.1. Método do Bloco Digestor⁷⁶

4.2.1.1 Reagentes

1. Solução de dicromato de potássio 0,167 mol/L

Foram dissolvidas 49,03 g de $K_2Cr_2O_7$ (seco a 140 °C) em 800 mL de água deionizada e o volume foi completado para 1L num balão volumétrico.

2. Ácido sulfúrico concentrado (95-97% v/v) densidade específica 1,84 g/mL

3. Solução de sulfato ferroso amoniacal 0,2 mol/L

Foram dissolvidas 156,8 g de sulfato ferroso amoniacal $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado e diluído com água deionizada para um volume de 2 L num balão volumétrico.

4. Solução indicadora de difenilamina a 1% (m/v)

Foi dissolvida 1 g de difenilamina em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado.

4.2.1.2. Procedimento

Foi pesada uma massa de 0,1-0,5 g de solo seco a 40 °C por 24 horas, num tubo de digestão). Adicionou-se 5 mL da solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,167 mol/L e 7,5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. O tubo de ensaio foi então colocado no bloco de digestão pré-aquecido a 150 °C por exatamente 30 minutos. Em seguida, o tubo de ensaio foi removido do bloco de digestão e colocado para resfriar a temperatura ambiente por 30 minutos. Após este tempo, o volume contido no tubo de ensaio foi transferido quantitativamente para um frasco de erlenmeyer de 125 mL. A este frasco de erlenmeyer foram adicionadas três gotas de difenilamina, e em seguida foi realizada a titulação com uma solução de sulfato ferroso amoniacal 0,2 mol/L [76]. As titulações para cada amostra foram feitas em triplicata. A cada três amostras feitas em triplicata, foram obtidos dois brancos com aquecimento, e dois brancos sem aquecimento.

4.2.1.3. Cálculo do Teor de Matéria Orgânica

Os teores de matéria orgânica foram calculados através das seguintes expressões matemáticas:

$$A = (B_{Aq} - V_{am}) \times \left[\frac{B_F - B_{Aq}}{B_F} + 1 \right] \quad (50)$$

onde,

B_{Aq} é o volume gasto para titular o branco aquecido;

B_F é o volume gasto para titular o branco não aquecido;

V_{am} é o volume gasto para titular a amostra.

$$\text{Carbono Orgânico} = (A) (C_{Fe^{2+}}) (0,003) (1000) / m_{solo} (g) \quad (51)$$

onde,

$C_{Fe^{2+}}$ é a concentração em mol/L da solução de sulfato ferroso amoniacal;

$m_{solo}(g)$ é a massa de solo seco;

0,003 é a razão $0,001 \times$ massa molar do C/4, onde 4 é o número de elétrons na oxidação de C da M.O. (considerado como tendo número de oxidação zero - C^0) para CO_2 (C^{4+}).

O teor de matéria orgânica é estimado por:

$$\text{Matéria Orgânica} = \text{Carbono Orgânico} \times 1,72 \quad (52)$$

Onde,

1,72 é o fator de conversão do teor de carbono orgânico em teor de matéria orgânica.

4.2.2. Método Walkley-Black

4.2.2.1. Reagentes

1. Solução de dicromato de potássio 0,167 mol/L.

Foram dissolvidas 49,04 g de $K_2Cr_2O_7$ (seco a $105^\circ C$) em água deionizada, completando o volume a 1 litro em balão volumétrico e homogeneizando-se a solução.

2. Ácido sulfúrico concentrado (95-97 % v/v) densidade 1,84 g/mL.

3. Ácido fosfórico concentrado – H_3PO_4 p.a.

4. Solução de sulfato ferroso amoniacal 0,4 mol/L.

Foram dissolvidas 313,6 g de sulfato ferroso amoniacal [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$] em 200 mL de ácido sulfúrico concentrado e diluído com água deionizada para um volume de 2 L num balão volumétrico.

4.2.2.2. Procedimento

Foi medido 1 g de solo, transferindo-se para um frasco de erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, adicionou-se 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ e, rapidamente, 20 mL de

H₂SO₄ concentrado. Foi realizada a agitação mecânica por um minuto e a solução ficou em repouso por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 200 mL de água deionizada. Filtrou-se a solução com um papel de filtragem rápida em frasco de erlenmeyer de 500 mL. Adicionou-se 10 mL de H₃PO₄ concentrado e três gotas da solução de difenilamina. Titulou-se com Sulfato ferroso amoniacal 0,4 mol/L até viragem de azul para verde. Uma prova em branco foi titulada, para determinar a concentração do sulfato ferroso amoniacal.

Para o cálculo do teor de matéria orgânica, usa-se a expressão abaixo:

$$M.O. = (V_{br} - V_{am}) \times C_{Fe^{2+}} \times 0,003 \times 1000 \times 1,72 \times 1,33 / m_{solo} \quad (53)$$

onde,

V_{am} é o volume de sulfato ferroso amoniacal (mL) gasto na titulação da amostra com solo.

m_{solo} é a massa do solo medido em gramas;

$C_{Fe^{2+}}$ é a concentração em mol/L da solução de sulfato ferroso amoniacal;

0,003 é a razão $0,001 \times$ massa molar do C/4, onde 4 é o número de elétrons na oxidação de C da M.O. (considerado como tendo número de oxidação zero - C⁰) para CO₂ (C⁴⁺);

1,72 é o fator de conversão do teor de carbono orgânico em teor de matéria orgânica.

1,33 é o fator de correção para a oxidação parcial da matéria orgânica.

O método Walkley-Black descrito anteriormente é o utilizado pelo Instituto Agrônomo de Campinas [114].

4.3. Determinação por Kjeldahl

4.3.1. Reagentes

1. Mistura Digestora

Foram misturadas 1000 g de sulfato de potássio (K_2SO_4) p.a., 100 g de sulfato de cobre $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ p.a. e 10 g de selênio (Se) p.a. Estes reagentes foram previamente moídos, passados em peneira com malha $< 0,5$ mm e secos.

2. Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 10 mol/L

Foram dissolvidas 400 g de NaOH em água deionizada, completando o volume a 1 litro em balão volumétrico e homogeneizando a solução.

3. Solução de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 0,07 mol/L

Foi dissolvido 8 mL de ácido sulfúrico concentrado em 4 L de água deionizada.

4. Mistura indicadora de vermelho de metila e verde de bromocresol

Foi dissolvido 0,30 g de verde de bromocresol e 0,165 g de vermelho de metila em 500 mL de etanol.

5. Solução de ácido bórico 2 % + indicador

Foram dissolvidas 80 g de ácido bórico em 2 L de água deionizada aquecida a 60-70 °C. Esta solução foi esfriada e 80 mL da mistura indicadora (item 4) foi adicionada a solução. Em seguida o volume foi completado para 4 L.

4.3.2. Procedimento

Uma massa de 1g de solo seco a 40 °C por 24 horas foi pesada num tubo de ensaio (tubo de digestão). Foram adicionados 1g da mistura digestora (K_2SO_4 , $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e Se, todos reagentes sólidos) e 4 mL de H_2SO_4 concentrado. O tubo de ensaio então foi colocado no bloco de digestão e aquecido a 360 °C por 5 horas, e em seguida o tubo de ensaio foi removido do bloco de digestão e esfriado a temperatura ambiente. Adicionou-se 15 mL de NaOH 10 mol/L no tubo de ensaio contendo a amostra digerida e em seguida, a solução contida no tubo foi destilada e o produto da destilação foi recolhido num frasco de erlenmeyer contendo 20 mL de solução indicadora de ácido bórico. O volume de amostra destilada foi recolhido até que se completasse 20 mL do destilado. O conteúdo do frasco de erlenmeyer foi titulado com uma solução de H_2SO_4 0,07 mol/L até a mudança de cor de azul para rosa [76]. O mesmo foi feito para uma prova em branco sem a amostra de solo.

Para o cálculo do teor de matéria orgânica, usa-se a expressão abaixo:

$$N \text{ (mg/Kg)} = (V_{\text{ácido amostra}} - V_{\text{ácido branco}}) \times F_{\text{ácido}} \times 1000 / m_{\text{solo}} \quad (54)$$

$V_{\text{ácido amostra}}$ é o volume de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra;

$V_{\text{ácido branco}}$ é o volume de ácido sulfúrico gasto na titulação do branco;

$F_{\text{ácido}}$ é o fator do ácido sulfúrico;

m_{solo} é o volume de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra.

4.4. Leituras Espectrofotométricas

4.4.1. Leituras no Instrumento modelo CARY UV/VIS/NIR 5G

Foram obtidas leituras espectrofotométricas utilizando um espectrofotômetro modelo CARY UV/VIS/NIR 5G. Depois de secar as amostras a 40 °C por 24 horas, estas foram levadas ao equipamento para leitura espectrofotométrica, sendo obtidos espectros de reflectância difusa.

Antes de iniciar a leitura no espectrofotômetro, foram ajustadas as condições de trabalho. Os espectros foram obtidos no intervalo de 1000 a 2500 nm. Como branco foi utilizado o sulfato de bário (BaSO_4), usado inicialmente para estabelecer a linha base. O solo foi colocado na cela com o auxílio de uma espátula, de maneira que todo o seu volume ficasse preenchido o mais homogêneo possível. O mesmo procedimento foi feito antes com o BaSO_4 . Em

seguida os espectros das amostras foram obtidos em triplicatas, e a cada três amostras lidas repetia-se a leitura do branco.

A cela usada para conter a amostra de solo para a leitura neste espectrofotômetro, foi constituída de teflon grafitado e uma tampa de quartzo de modo que a luz incida diretamente na amostra passando pelo quartzo. Esta cela foi confeccionada no próprio Instituto de Química da UNICAMP.

4.4.2. Leituras no Instrumento modelo BOMEM DA8 FT

Foram obtidas leituras no espectrofotômetro baseado em Transformada de Fourier, modelo BOMEM DA8 FT usando o detetor "InSb IPH 5000 L, suporte para colocação da amostra DR – 81 "Diffuse Reflectance Attachment" e "Beam Splitter" de quartzo, utilizando uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos também na região de 1000 a 2500 nm. O branco utilizado neste equipamento foi o Brometo de Potássio (KBr). A cela onde foi colocada a amostra, era formada por cinco orifícios no qual era colocado no primeiro o branco de KBr e nos quatro restantes as amostras. A cada leitura de uma amostra, foi realizada também a leitura espectral de um branco, sendo que as repetições foram feitas colocando uma porção diferente da amostra em três orifícios da cela.

Antes de iniciar a leitura espectral da amostra e branco, a amostra foi moída, para que as partículas ficassem mais homogêneas. Em seguida o solo foi colocado na cela e prensado com o auxílio de uma espátula, retirando em seguida a parte que ficou na superfície da cela (raspagem superficial). Isso foi realizado para que ficasse completamente preenchida e mais homogênea possível, tendo

uma mesma quantidade em volume em todos os orifícios. O mesmo procedimento foi realizado com o KBr.

4.5. Processamento dos Dados

Os arquivos contendo os dados espectrais foram obtidos no formato ASCII (Código Padrão Americano para Troca de Informações). Depois de obtidos os espectros, estes foram dispostos numa matriz de dados, que continham os valores das leituras de reflectância a cada comprimento de onda (número de onda), usando o programa Origin 5.0, da firma Microcal. Em seguida, os dados foram transferidos para o ambiente MatLab 5.3 [115]. Neste ambiente, os pré-processamentos necessários para tornar os dados mais facilmente tratáveis foram realizados.

No ambiente MatLab, os cálculos usando RBFN e MLPN foram processados através do pacote de programas RBF2 [106] e Neural Network versão 3.0 [116] respectivamente. Para o PCA e PLS o processamento dos dados foram feitos no PLS-Toolbox 2.0 [117].

O processamento dos dados para classificação foi feito, usando redes de Kohonen e "Counter-propagation" e o programa utilizado foi desenvolvido e gentilmente cedido pelo Prof. Jure Zupan do Centro Nacional de Pesquisas - Eslovênia [118].

5

Classificação dos Solos

5.1 Classificação dos Solos

5.1.1. Distribuição das Amostras de Solos feita pelo IAC

As amostras de solos analisadas foram obtidas em diferentes localidades do Estado de São Paulo, como mostrado no mapa da figura 14 no capítulo 4. Como principais características estas amostras apresentam diferentes cores e foram coletadas em diferentes intervalos de profundidade entre 0-10 cm a 80-100 cm. Das 241 amostras analisadas, 50 amostras eram de classificação desconhecida. O restante das amostras foram previamente distribuídas pelo IAC em quatro classes. A primeira classe com quarenta e quatro amostras de latossolo vermelho escuro (LE) (classe 1), a segunda classe com cinquenta amostras de latossolo roxo (LR) (classe 2), a terceira classe com quarenta e oito amostras de latossolo vermelho amarelo (classe 3) e finalmente a quarta classe com quarenta e nove amostras de solos de podzólico vermelho amarelo (PV) (classe 4). Estas amostras foram numeradas para facilitar sua identificação, como mostrado na tabela 2.

Table 2. Identificação das diferentes classes de solos utilizadas no estudo com métodos quimiométricos.

Classe	Identificação	n ^o das amostras
1 (o)	Latossolo Vermelho Escuro	1-44
2 (+)	Latossolo Roxo	45-94
3 (*)	Latossolo Vermelho Amarelo	95-142
4 (Δ)	Podzólico Vermelho Amarelo	143-191

5.1.2. Pré-processamento dos Espectros

Depois de obtidos os espectros das amostras de solos no CARY UV/VIS/NIR 5G, como descrito na parte experimental, os espectros foram pré-processados para melhor análise. Vale a pena ressaltar que o pré-processamento de sinais é uma etapa importante, quando se trabalha com espectros de infravermelho próximo. Em alguns casos, esta é uma etapa que pode consumir um longo tempo, como no tratamento dos dados aqui considerados. Os espectros de reflectância dos solos foram inicialmente, convertidos em logaritmo da inversa da reflectância ($\log 1/R$), para que seja semelhante a absorbância e obedeça a lei de Beer. Além disso, depois de convertidos em $\log 1/R$ vários pré-processamentos de sinais foram testados, e os modelos obtidos com os pré-processamentos foram avaliados. Os pré-processamentos testados foram: primeira derivada, segunda derivada, variação normal padrão (SNV, "Standard Normal Variate") [119], correção do espalhamento multiplicativo (MSC, "Multiplicative Scatter Correction") [120] centrado na média e a média de cada 3 ou 4 pontos. O pré-processamento que apresentou melhores resultados foi feito com correção do espalhamento multiplicativo (MSC).

Os 241 espectros obtidos definidos pelos valores de $\log 1/R$ com 339 variáveis, foram inicialmente reduzidas à 85 variáveis. A redução de variáveis foi realizada tomando-se de cada quatro pontos no espectro um ponto, sendo os três pontos restantes desprezados. Além disso, as primeiras 34 variáveis dos espectros, depois de sofrerem a primeira redução, não apresentavam informações relevantes na classificação, sendo assim, estas variáveis também foram

desprezadas. Os espectros sem perda de informações foram assim constituídos de 51 variáveis. Depois da redução de dados dos espectros de reflectância difusa, os mesmos foram pré-processados com correção do espalhamento multiplicativo.

5.1.3. Disposição das Amostras na PCA

Como uma primeira tentativa de explorar o conjunto de dados, os espectros de reflectância estão representados em uma menor dimensão no gráfico de PCA, mostrado na figura 15. O PCA é um método bem conhecido e bem estabelecido, para redução de dados e visualização, porém seus resultados são difíceis de interpretar quando se tem não linearidades presentes ou quando a percentagem de variância explicada não é suficientemente alta, o que não é o caso dos dados

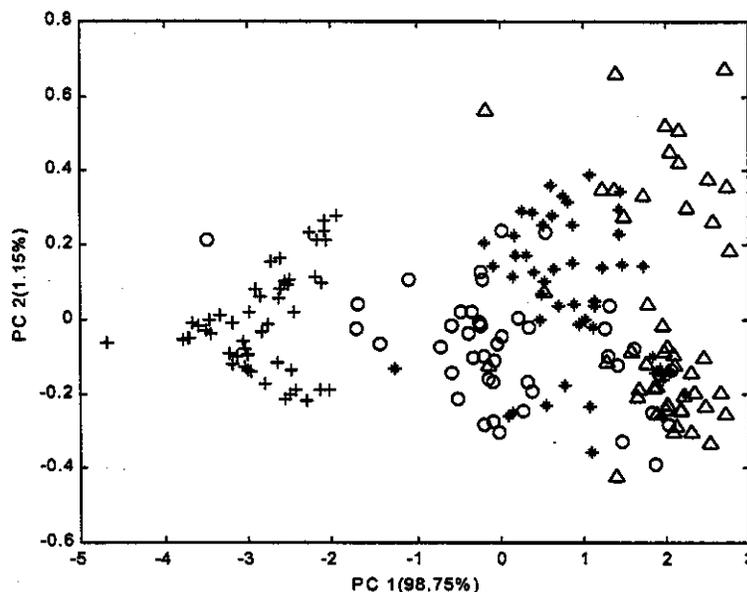


Figura 15. Disposição dos espectros reduzidos pela PCA, (o) latossolo vermelho amarelo, (+) latossolo roxo, (*) latossolo vermelho amarelo e (Δ) podzólico vermelho amarelo.

apresentados na figura 15, onde tem-se 99,9% de informação nas duas primeiras componentes principais.

Na disposição das amostras no gráfico de PCA é possível observar que a classe 2 encontra-se mais separada das demais, ou seja, o latossolo roxo possui algumas propriedades espectrais, que o diferencia dos demais solos. Já as classes 1,3,4 estão mais agrupadas e tem como características solos do tipo vermelho amarelo para classe 3 e 4 e latossolo vermelho escuro para a classe 1. Na classe 4 podemos visualizar uma separação dentro da própria classe, ou seja, uma subclasse dentro da classificação de podzólico vermelho amarelo. Baseado nesta constatação pode-se observar pelos espectros na figura 16, que há dois espectros diferentes pertencentes à classe 4. Neste caso, uma subclasse da classe 4 se assemelha com as classes 1 e 3, a outra subclasse é distinta de todas as demais.

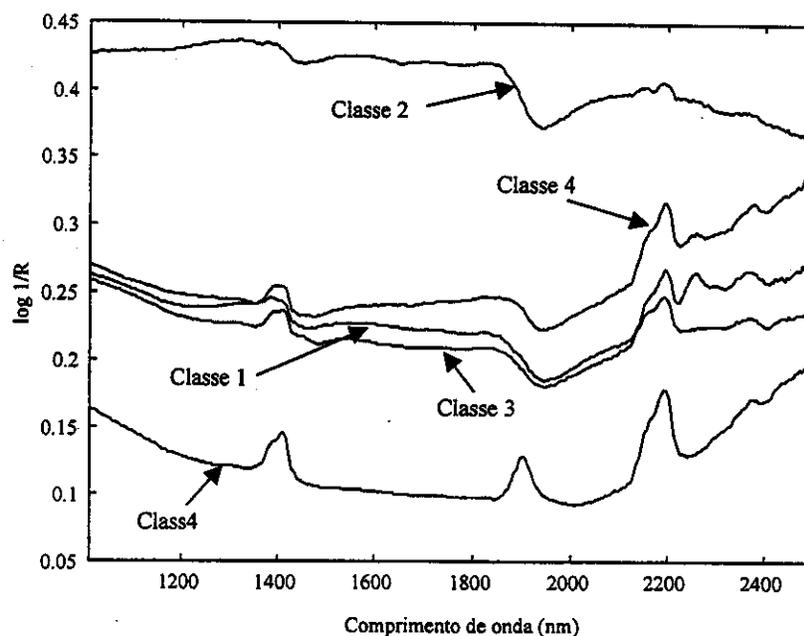


Figura 16. Espectros típicos das diferentes classes envolvidas no estudo. A classe 4 apresenta dois tipos de espectros diferentes caracterizando dois subgrupos.

Na realidade como as classes 1, 3 e 4 encontram-se mais agrupadas e praticamente as três classes formam um único grupo, o método de PCA não é capaz de classificar as amostras de maneira correta e torna a visualização das classes impossível. Assim, para realizar a classificação destas amostras é necessário lançar mão de ferramentas mais poderosas, capazes de distinguir uma classe de solo da outra.

Mapas originários de redes neurais de Kohonen tem sido frequentemente descritos para disposição de amostras baseados nas suas características químicas, físicas e biológicas. A vantagem que este método tem, em relação à análise de componentes principais, é de tornar a visualização de classes mais evidente e dispor melhor os objetos baseados nas características que são peculiares aos mesmos.

5.1.4. Disposição das Classes no Mapa de Kohonen

Uma das etapas importantes, para dispor as amostras no mapa de Kohonen é definir a arquitetura da rede neural artificial de Kohonen. Isto, muitas vezes é feito pelo método de tentativa e erro, sendo que, o ideal é ter a arquitetura mais enxuta possível, para diminuir o tempo de treinamento da rede e ter o menor número de neurônios não excitados ou vencedores. Em alguns casos, em sistemas não muito bem definidos, como neste estudo, faz-se necessário utilizar uma arquitetura de rede mais extensa, causando um aumento no tempo de treinamento, e aumentando o número de neurônios não excitados na rede.

Para avaliar a disposição das classes das amostras de solos, as cento e noventa e uma amostras que foram distribuídas pelo IAC em quatro classes distintas foram utilizadas, numa arquitetura de rede de $21 \times 21 \times 51$. Nesta arquitetura todos os neurônios têm 51 pesos resultantes das 51 variáveis de entrada transformadas. Além disso, as condições da rede para o treinamento, ou seja, os parâmetros foram otimizados, principalmente aqueles que tem influência na velocidade de convergência e que afeta o agrupamento das classes no mapa resultante.

A disposição das classes previamente estabelecidas pelo IAC, encontram-se no mapa de Kohonen na figura 17 que mostra o contorno para cada classe. Os respectivos símbolos das classes são mostrados designando a localização de cada objeto. Esta disposição foi observada após 5000 iterações que apresentou um RMS igual a 0,503.

Para uma melhor visualização das amostras que se encontram nos neurônios da rede de Kohonen $21 \times 21 \times 51$, podemos observar a figura 18 que contém os respectivos números das amostras. Além disso, os objetos que se encontram circulos foram usados como conjunto de treinamento e os objetos não circulos foram utilizados no conjunto teste. A seleção das amostras, para o conjunto de treinamento foi feita obedecendo ao critério de se ter um conjunto mais representativo das respectivas classes.

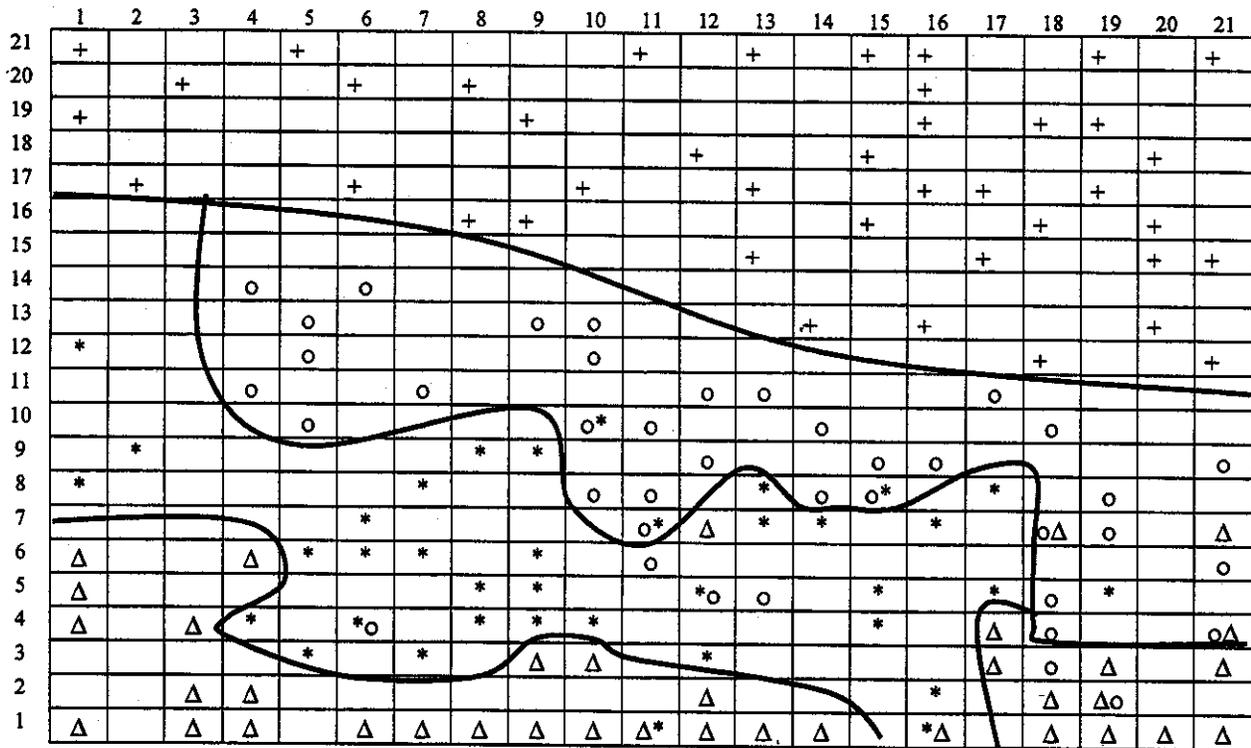


Figura 17. Mapa de Kohonen na arquitetura de 21x21 neurônios, mostrando a disposição das classes 1 (o), 2 (+), 3 (*) e 4 (Δ) representada pelos seus respectivos símbolos. Os neurônios que se encontram com dois símbolos, sendo um distinto do outro mostra que há semelhança de um objeto de outra classe.

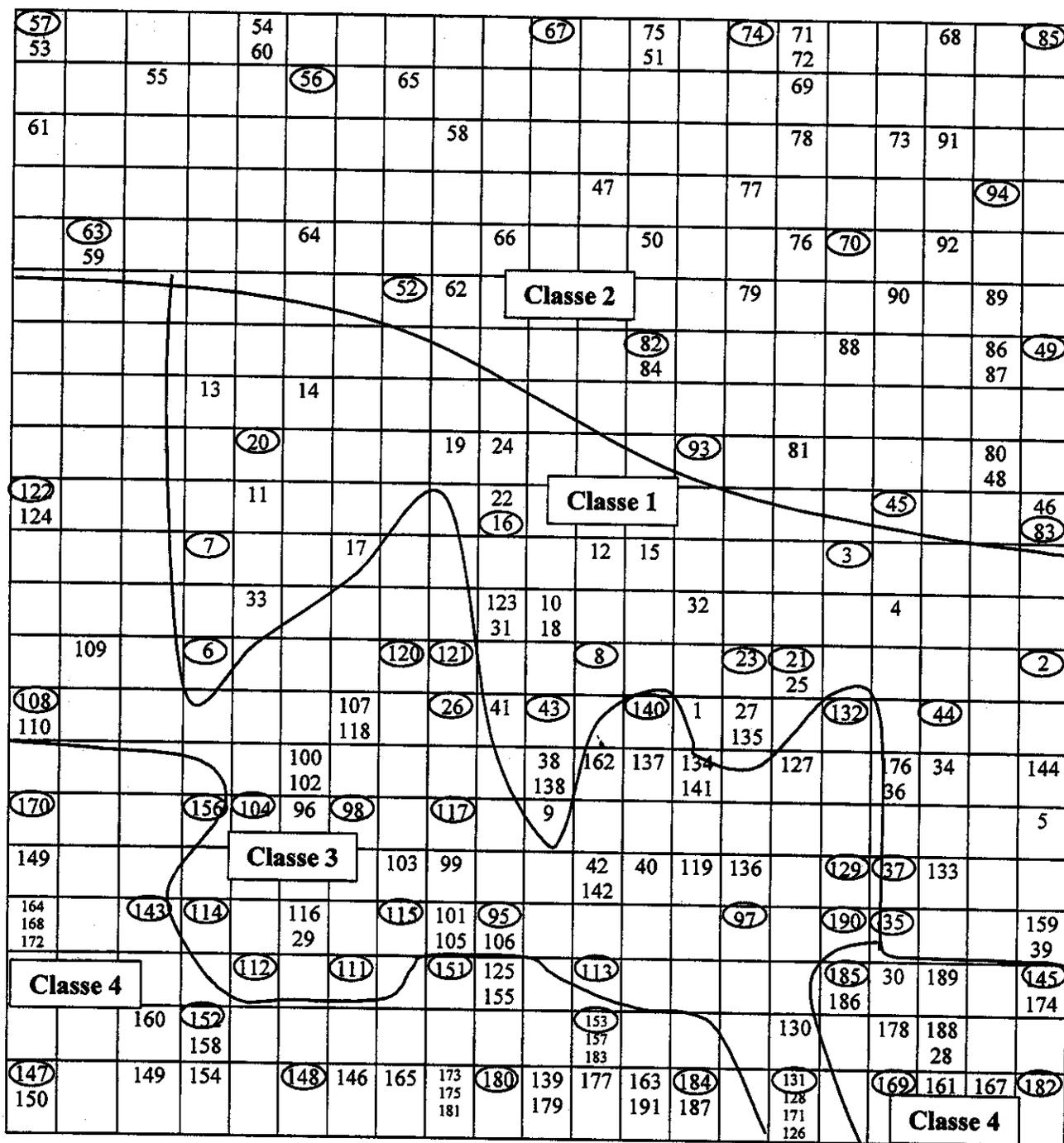


Figura 18. Representação no mapa de Kohonen das respectivas classes, através da numeração das amostras. As amostras que se encontram circuladas constituem o conjunto de treinamento e as amostras não circuladas o conjunto teste.

Observando as figuras 17 e 18, nota-se que a classe 2 possui uma separação bem evidente, além disso, todas as amostras pertencentes a esta

classe foram corretamente dispostas em uma mesma região no mapa, ou seja, 100% das amostras. Na classe 1, as amostras foram bem dispostas, no entanto, algumas amostras de outras classes (principalmente as da classe 3 e 4) ocuparam neurônios dessa primeira classe. Nas classes 3 e 4, também ocorreu o mesmo fato que da classe 1, ou seja, algumas amostras também ocuparam neurônios de outras classes. Este fenômeno ocorre porque estas amostras estão numa região de fronteira, onde existem amostras muito semelhantes mas pertencentes a diferentes classes.

5.1.5. Classificação dos Solos usando rede de "Counter-Propagation"

5.1.5.1. Arquitetura da rede de "Counter-Propagation"

Depois de obtido o mapa de Kohonen para as classes, e realizada a seleção de 63 amostras para o treinamento e 128 amostras para teste, estas amostras foram usadas na rede de "counter-propagation" (figura 18).

"Counter-propagation" é uma adaptação da rede de Kohonen que possui habilidade para resolver problemas supervisionados. Além dos neurônios da rede de Kohonen, a rede de counter-propagation possui neurônios na camada de saída que correspondem às respectivas classes. Sendo assim, a arquitetura da rede usada para o treinamento das respectivas amostras dentro das classes consistiu de $20 \times 20 \times 51 + 4$, onde se tem 51 pesos na camada de Kohonen correspondendo às variáveis de entrada e 4 pesos na camada de saída correspondendo às classes, como mostra a figura 19.

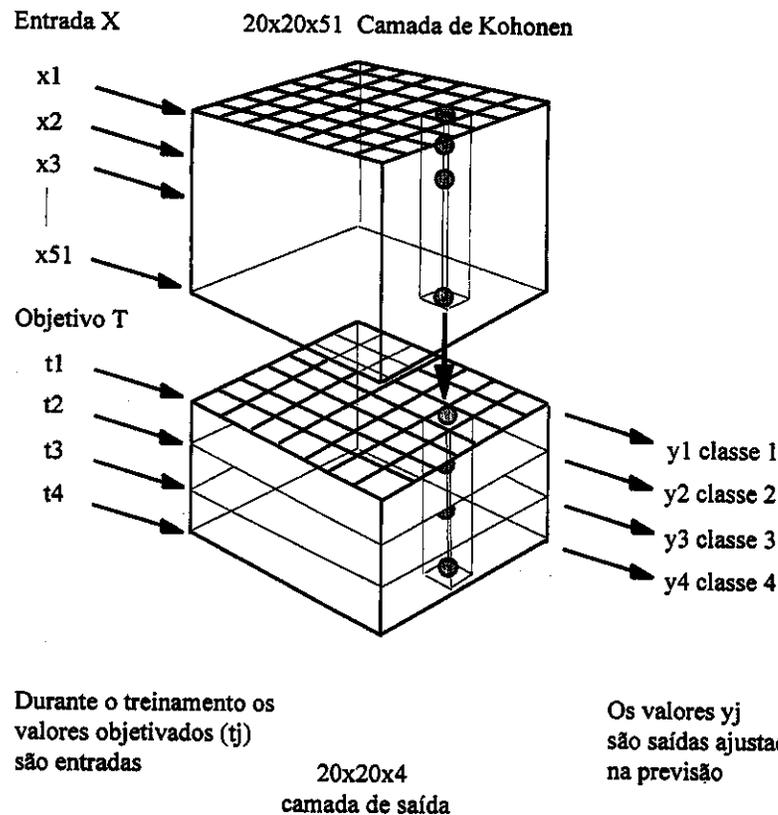


Figura 19. Representação da arquitetura da rede de "counter-propagation" com 20x20 neurônios no mapa de Kohonen, 51 pesos na camada de Kohonen correspondendo as variáveis de entrada e 4 pesos na camada de saída correspondendo as classes.

O mapa de Kohonen para a disposição das classes obtida, para as amostras do conjunto de treinamento (63 amostras) é mostrado na figura 20, onde podemos observar que a classe 2 é que se encontra novamente mais separada das demais, e que as outras classes (1,3 e 4) possuem amostras próximas umas das outras, caracterizando a semelhança dessas classes de solos. Neste treinamento o erro quadrado médio (RMS) foi igual a 0,094 e na previsão das 128 amostras o erro foi igual a 0,161.

O erro quadrático médio é calculado obedecendo a seguinte equação:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{s=1}^{n_i} \sum_{i=1}^n (y_{si} - y_{pi})^2}{n_i n}} \quad (55)$$

onde y_{si} é o i componente do alvo desejado y_s , y_{pi} é o i componente da saída produzida pela rede para o vetor de entrada, n_i é o número de entradas e n é o número de variáveis de saída.

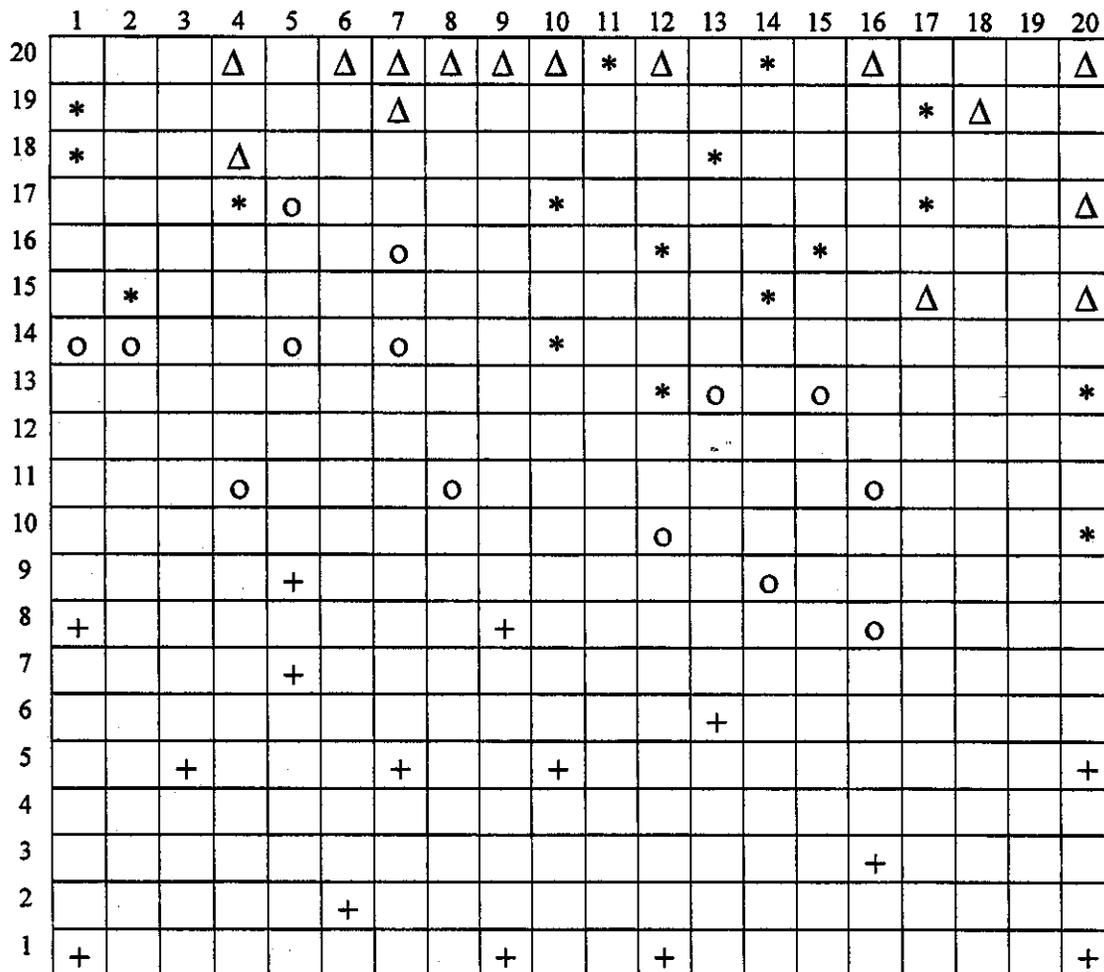


Figura 20. Mapa de Kohonen 20x20, obtido após o treinamento com 63 amostras para o conjunto de treinamento selecionadas do mapa de Kohonen 21x21 descrito anteriormente. Classes 1 (o), 2 (+), 3 (*) e 4 (Δ) representada pelos seus respectivos símbolos.

5.1.6. Informações de Variáveis nos Mapas de Contorno

Como mencionado previamente, redes neurais artificiais de Kohonen produzem um mapa de contorno para cada variável de entrada, em nosso caso a refletância em diferentes comprimentos de onda. O mapa de contorno tem sido usado para avaliar a importância das variáveis para separar e, conseqüentemente, definir cada uma das quatro classes. Das 85 variáveis reduzidas inicialmente, as primeiras 34 variáveis foram eliminadas como foi dito anteriormente, uma vez que elas não contribuem com informação significativa. A importância das 51 variáveis no contorno e posição das quatro classes no topo do mapa de Kohonen foi analisada. Isso foi feito, baseado na elaboração dos gráficos de contorno utilizando cada uma das variáveis independentemente. Aquelas variáveis que produziram contornos que identificavam uma determinada classe, foram consideradas importantes. As figuras 21-25 mostram uma sobreposição das camadas de saída obtidas após o treinamento com 63 amostras, e os mapas de contornos para as variáveis consideradas mais significantes. A classe 1 (figura 21) é caracterizada pelas variáveis 49, 50 e 51 que correspondem a valores de refletância em 2453, 2471 e 2488 nm, respectivamente, a classe 2 (figura 22) é caracterizada pelas variáveis 32, 33, 34 e 35 que correspondem a valores de refletância em 2154, 2172, 2189 e 2207 nm, respectivamente, a classe 2 também é caracterizada pelas variáveis 43, 44, 45 e 46 que correspondem a valores de reflectância em 2348, 2365, 2383 e 2400 nm, respectivamente. Já a classe 4 (figura 24) é caracterizada pelas variáveis 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 e 23 que correspondem a valores de reflectância em 1872, 1890, 1908, 1925, 1943, 1960,

1978 e 1996 nm, respectivamente. Finalmente, nenhuma variável específica foi observada como sendo importante para definir a classe 3 (figura 23). A figura 25 mostra uma sobreposição dos mapas de contorno anteriores (figura 21-24) e pode ser visto que a sua combinação permite diferenciar todas as quatro classes.

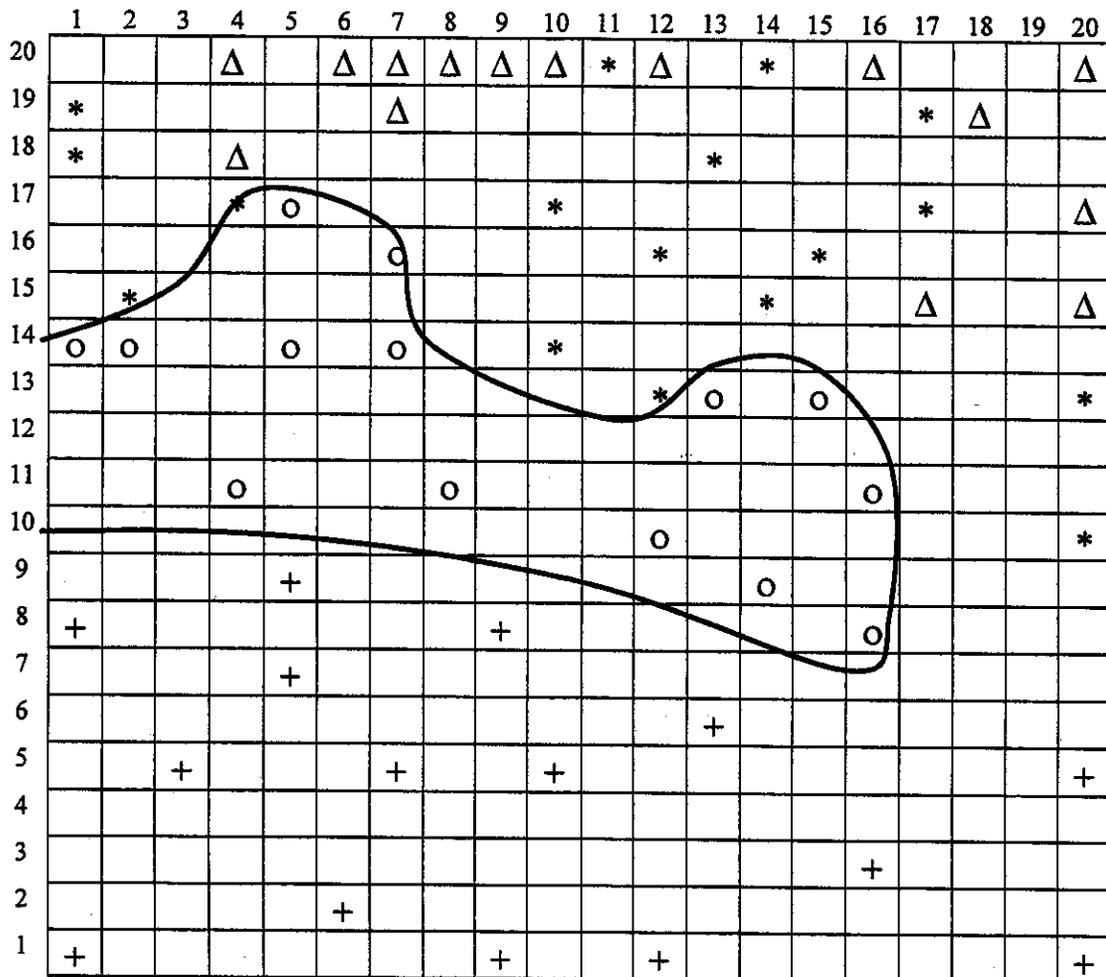


Figura 21. Mapa de contorno para a classe 1, identificada pelas variáveis 49, 50 e 51 que correspondem a valores de reflectância em 2453, 2471 e 2488 nm respectivamente. Classes 1 (○), 2 (+), 3 (*) e 4 (Δ) representada pelos seus respectivos símbolos.

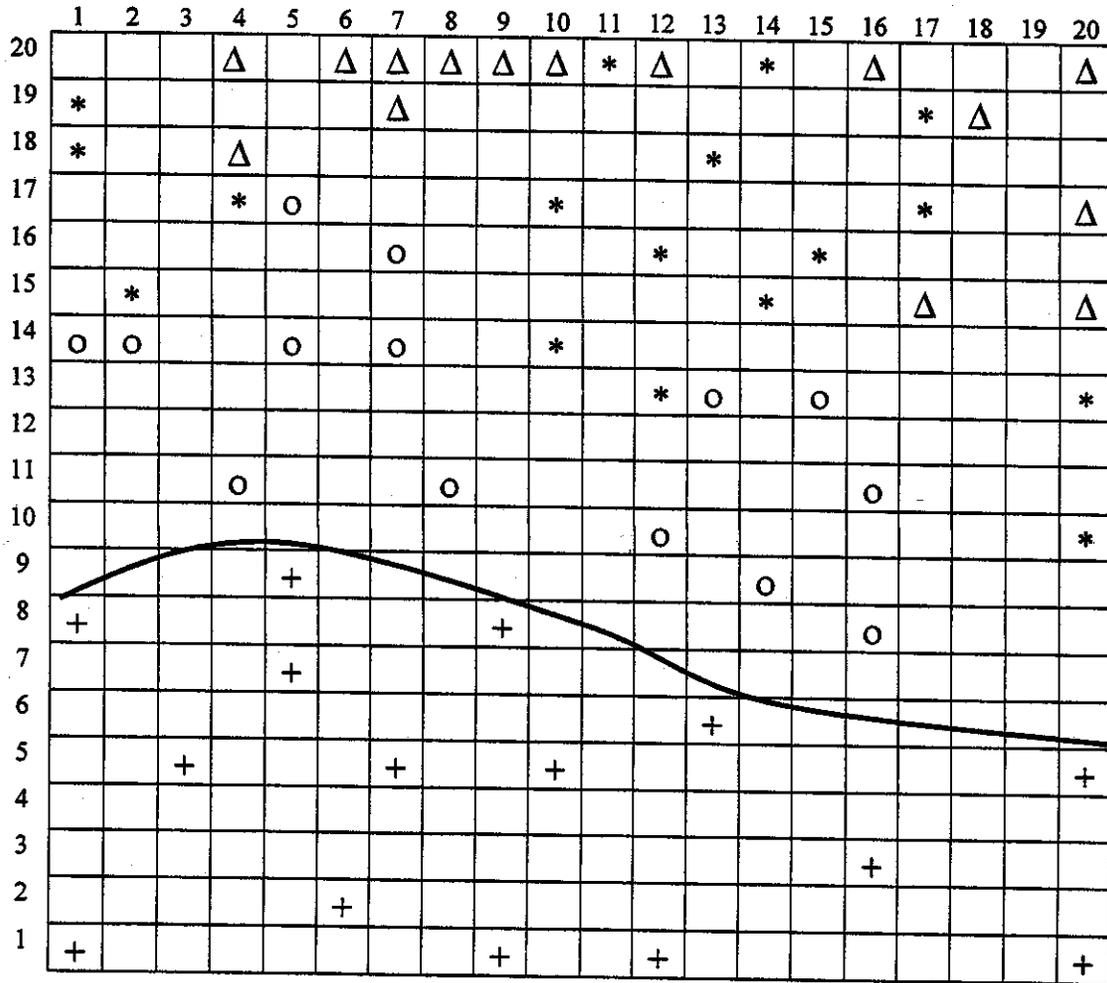


Figura 22. Mapa de contorno para a classe 2, identificada pelas variáveis 32, 33, 34 e 35 que correspondem a valores de refletância em 2154, 2172, 2189 e 2207 nm respectivamente e pelas variáveis 43, 44, 45 e 46 que correspondem a valores de refletância em 2348, 2365, 2383 e 2400 nm respectivamente. Classes 1 (o), 2 (+), 3 (*) e 4 (Δ) representada pelos seus respectivos símbolos.

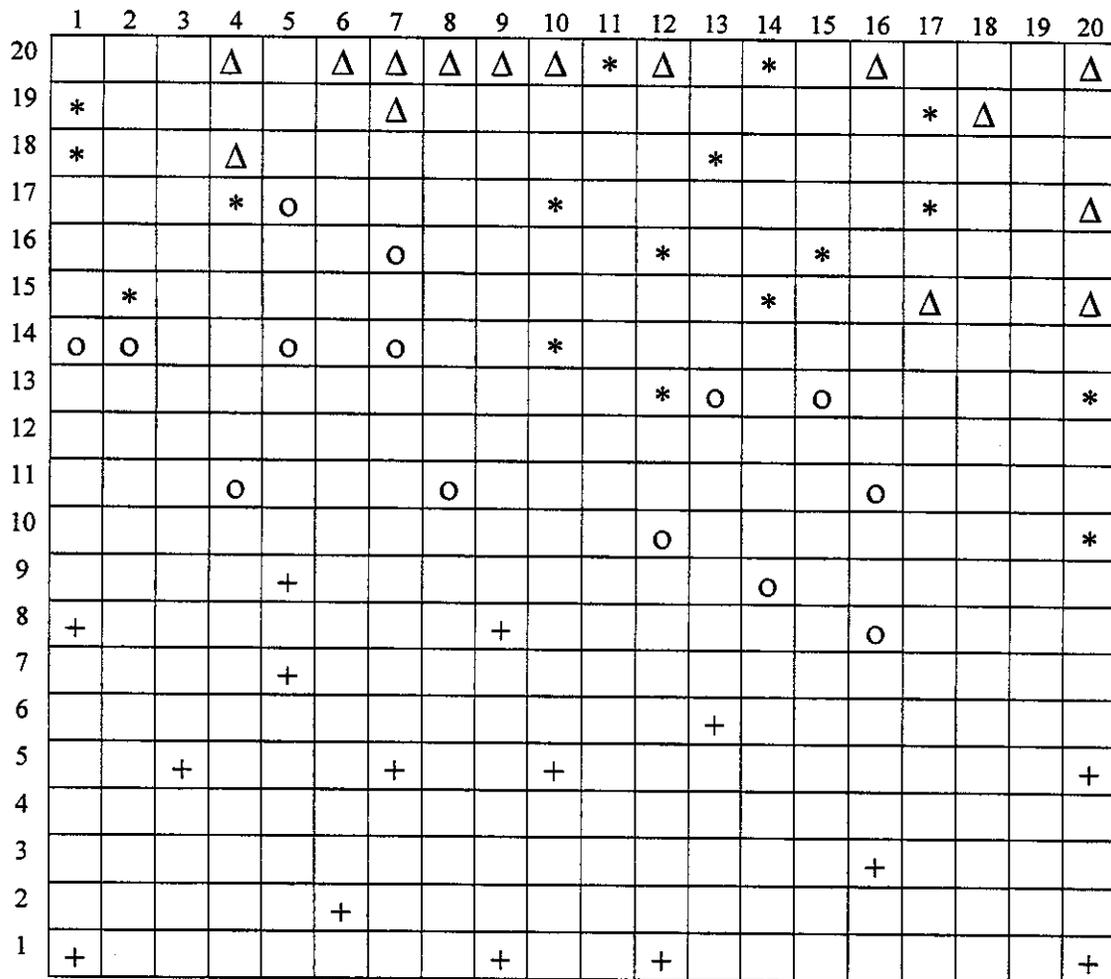


Figura 23. Mapa para a classe 3, que não foi caracterizada por nenhuma variável. Classes 1 (o), 2 (+), 3 (*) e 4 (Δ) representada pelos seus respectivos símbolos.

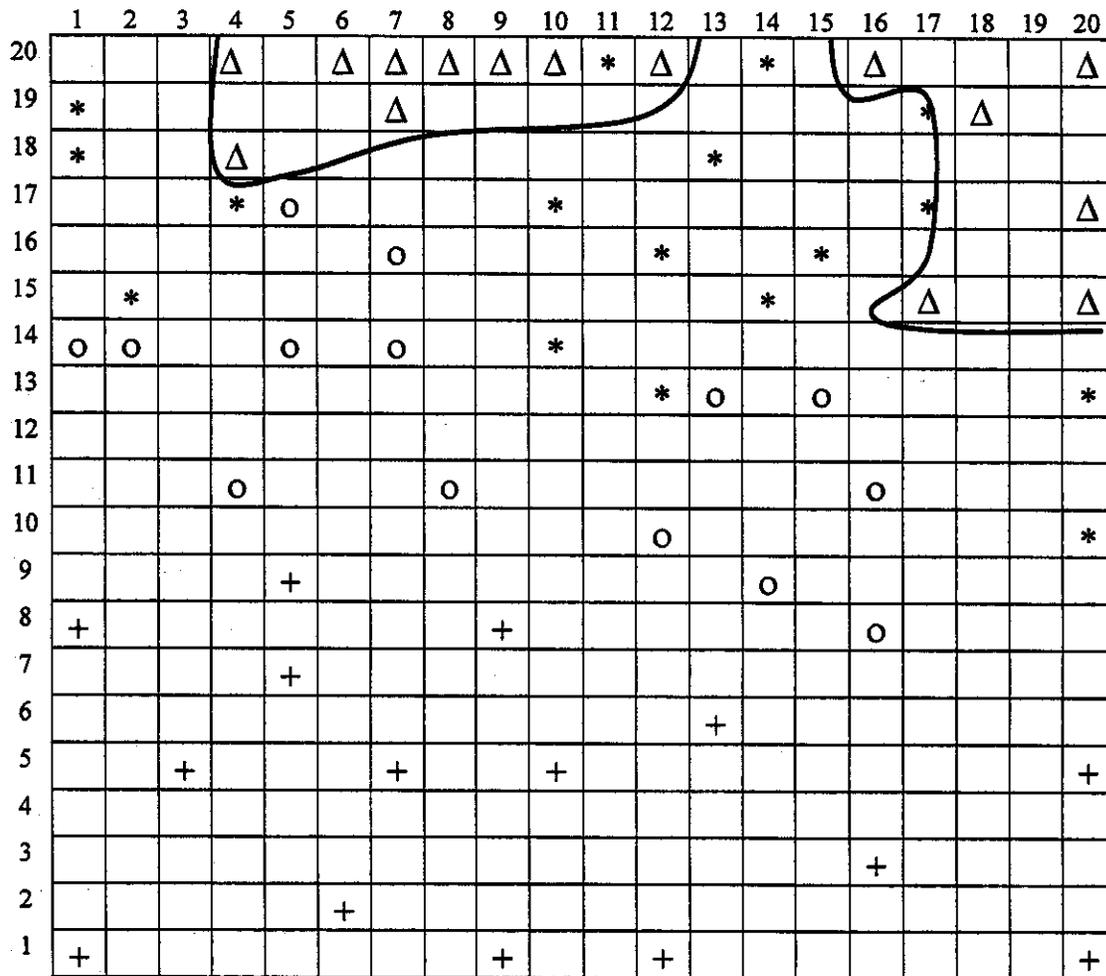


Figura 24. Mapa de contorno para a classe 4, identificada pelas variáveis 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 e 23 que correspondem a valores de reflectância em 1872, 1890, 1908, 1925, 1943, 1960, 1978 e 1996 nm respectivamente. Classes 1 (o), 2 (+), 3 (*) e 4 (Δ) representada pelos seus respectivos símbolos.

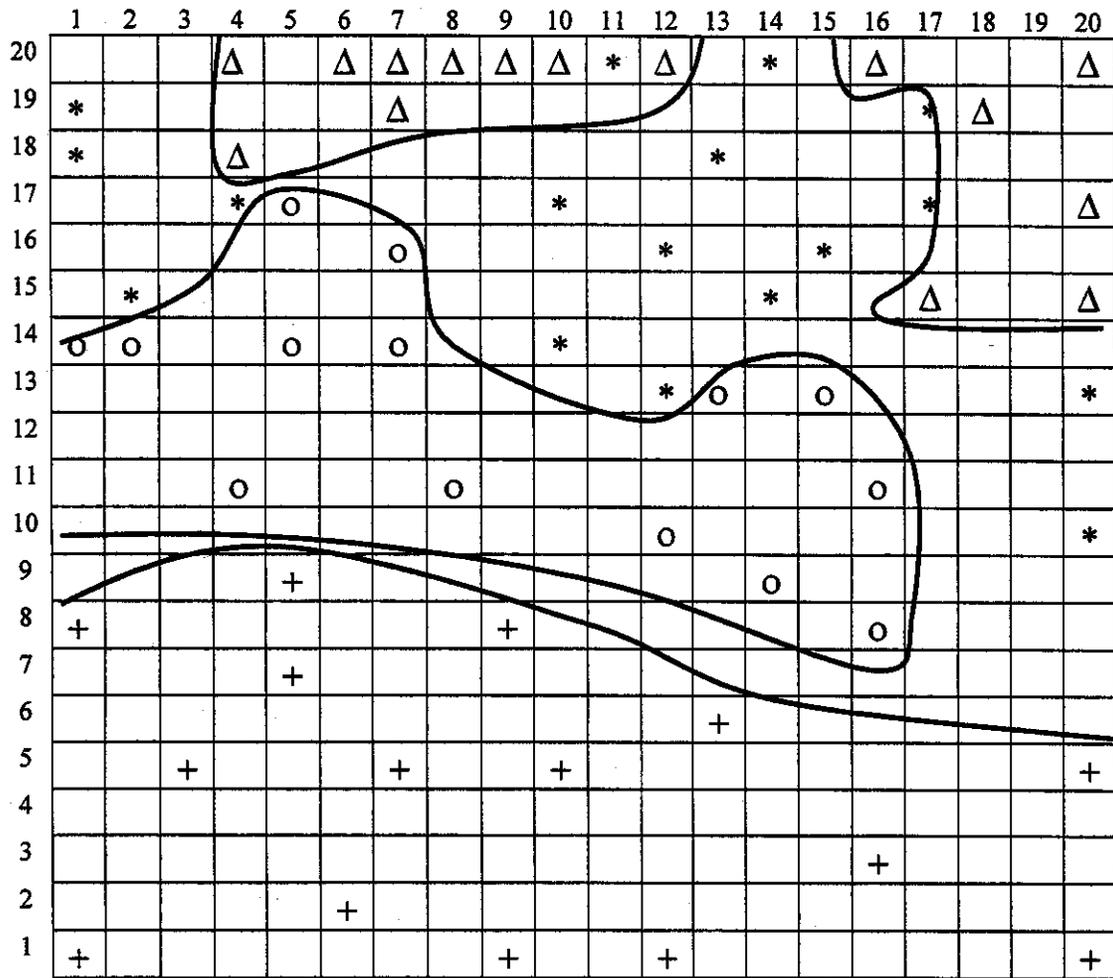


Figura 25. Mapa de contorno da sobreposição dos prévios mapas das quatro classes em que, pode ser visto que a combinação permite diferenciar todas as quatro classes. Classes 1 (o), 2 (+), 3 (*) e 4 (Δ) representada pelos seus respectivos símbolos.

5.1.7. Classificação dos Solos usando “Counter-propagation”

Na tabela 3 são mostrados os resultados obtidos da classificação com rede de “counter-propagation” de 128 amostras de solos usadas no conjunto teste. Inicialmente percebe-se que 25 amostras na classe 1 foram corretamente classificadas, correspondendo a 86% de amostras da classe 1 e as amostras 9, 29 e 41 dessa classe são classificadas como amostras da classe 3. Além disso, a amostra 27 pertencente a classe 1 não foi classificada. Na classe 2 todas amostras foram classificadas corretamente, ou seja, 100% das amostras foram classificadas dentro da classe verdadeira. Esta classe é a que está mais separada das demais classes, isto pode ser visto tanto na representação de PCA (figure 15) como na representação pelo mapa de Kohonen (figura 17).

Tabela 3. Resultados obtidos na classificação com “counter-propagation”, das 128 amostras selecionadas para o conjunto teste.

Classe real	Classe Prevista				não classificada
	1	2	3	4	
1	25	-	3	-	1
2	-	35	-	-	-
3	2	-	25	2	1
4	1	-	3	30	-

Na classe 3, 83% das amostras foram classificadas corretamente, as amostras 138 e 142 pertencentes a essa classe foram classificadas como sendo da classe 1, já as amostras 128 e 139 foram classificadas como sendo da classe 4. Dentro da classe 3, apenas a amostra 109 não foi classificada em nenhuma

classe. Na classe 4 foi obtido 88% de classificação correta, sendo que a amostra 144 foi classificada incorretamente como sendo da classe 1 e as amostras 146, 155 e 165 foram classificadas como sendo da classe 3. Das 128 amostras selecionadas como conjunto teste, apenas 11 amostras foram classificadas incorretamente, perfazendo-se um total de 8,60%. Em se tratando de amostras muito semelhantes, como é mostrado nas figuras 15 e 17, este erro para fins de classificação de solos é consideravelmente baixo. Além disso, apenas 2 amostras não foram classificadas em nenhuma das classes conhecidas usando as redes de "counter-propagation", o que representa 1,56% do total de amostras submetidas ao teste.

5.1.8. Classificação dos Solos usando RBFN

No treinamento feito usando RBFN para as 63 amostras, o número ótimo de neurônios na camada escondida foi igual a 35. Na classificação das 128 amostras de solos feita usando RBFN mostrado na tabela 4, pode-se observar que a classificação ficou um pouco diferente da classificação feita usando redes de "counter-propagation". O erro quadrático médio obtido para o treinamento da rede foi igual a 0,164 e para previsão das 128 amostras foi igual a 0,640. Na a classe 1, 72% das amostras desta classe foram corretamente classificadas. No entanto, quatro amostras 14, 25, 29 e 31 foram classificadas como sendo da classe 3 e quatro amostras 27,28,30 e 36 não foram classificadas. Já na classe 2, nem todas amostras foram corretamente classificadas como ocorreu com a rede de "counter-propagation". Um total de 88% das amostras desta classe foram classificadas

corretamente, sendo que, a amostra 51 foi classificada como sendo da classe 1 e a amostra 64 foi classificada como sendo da classe 3 e duas amostras 53 e 91 não foram classificadas. Na classe 3, um total de 73% das amostras foram corretamente classificadas, cinco amostras 136, 137, 138, 141 e 142 foram classificadas como sendo da classe 1, as amostras 126 e 139 foram classificadas como sendo da classe 4 e apenas a amostra 135 não foi classificada. A classe 4 foi a que teve uma melhor classificação das amostras usando RBFN, onde cerca de 91% das amostras foram classificadas corretamente. No entanto, a amostra 144 foi classificada como sendo da classe 3 e as amostras 155 e 176 não foram classificadas. Para a classificação com RBFN das 128 amostras selecionadas como conjunto teste, quatorze amostras foram classificadas incorretamente, perfazendo um total de 10,94%. Além disso, nove amostras não foram classificadas em nenhuma das classes conhecidas usando RBFN, o que representa 7,03% do total de amostras submetidas ao teste.

Tabela 4. Resultados obtidos na classificação com RBFN, das 128 amostras selecionadas para o conjunto teste.

Classe real	Classe prevista				não classificada
	1	2	3	4	
1	21	-	4	-	4
2	1	31	1	-	2
3	5	-	22	2	1
4	-	-	1	31	2

5.1.9. Classificação das Amostras não Distribuídas

Utilizando os modelos desenvolvidos para “counter-propagation” e RBFN, uma classificação das cinquenta amostras desconhecidas foi realizada. Neste caso, a RBFN treinada anteriormente com os seus respectivos pesos, não classificou nenhuma das amostras desconhecidas, sendo que, a rede de “counter-propagation” pode classificar as amostras nas classes 1, 3 e 4. Além disso, cinco amostras não foram classificadas e o erro quadrático médio obtido na previsão das amostras foi igual a 0,801. Nenhuma amostra foi classificada como pertencente à classe 2, como mostra a tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos na classificação com “counter-propagation” (CP) e RBFN, para as 50 amostras não distribuídas nas quatro classes.

Método	Classe prevista				não classificada
	1	2	3	4	
CP	4	-	6	35	5
RBFN	A classificação não foi possível				

6

Determinação do teor de Matéria Orgânica em Solos

6.1. Comparando os Métodos via úmida

Para testar o método simplificado de Bloco de Digestor proposto, doze amostras de solos de diferentes localidades do estado de São Paulo, com o teor de matéria orgânica variando entre 0,84 a 10,65 mg/g tiveram suas determinações realizadas pelo método Walkley-Black e pelo método do Bloco Digestor. Na tabela 6, tem-se os valores das concentrações de matéria orgânica obtidos pelos dois métodos. Comparando os dois métodos via úmida, Walkley-Black e o método do Bloco Digestor, nas determinações do teor de matéria orgânica nas 12 amostras de solos, obteve-se um bom coeficiente de correlação com valor de 0,99, quando é correlacionado o teor de MO obtido pelo método Walkley-Black de referência contra o método do Bloco Digestor (figura 26). Um desvio médio em torno de 6% entre os métodos foi obtido mostrando que o método de Bloco Digestor pode ser comparável ao método Walkley-Black. Além disso, vale ressaltar que o método de Bloco Digestor apresenta pelo menos três vantagens em relação ao método Walkley-Black. A primeira está em possibilitar a realização de um maior número de análises em tempo menor, já que o bloco de aquecimento dos tubos de digestão tem capacidade para quarenta amostras. A segunda é a oxidação total do carbono orgânico, o que no método Walkley-Black não ocorre, devido ao não aquecimento, o que causa uma oxidação incompleta do carbono orgânico. A terceira é o uso de menor quantidade de reagentes.

Tabela 6. Valores dos teores de matéria orgânica, obtidos pelos dois métodos via úmida para doze amostras de solos de diferentes localidades do estado de São Paulo.

Amostra	Walkley-Black (mg/g)	Bloco digestor (mg/g)	Erro Relativo (%)
1	0,89 ± 0,00	0,84 ± 0,03	-5,95
2	1,74 ± 0,51	1,74 ± 0,12	0,0
3	2,24 ± 0,17	2,63 ± 0,23	14,83
4	2,50 ± 0,30	2,64 ± 0,19	5,30
5	2,21 ± 0,00	2,66 ± 0,23	16,92
6	3,35 ± 0,10	3,42 ± 0,24	2,05
7	3,17 ± 0,23	3,62 ± 0,09	12,43
8	4,21 ± 0,30	4,73 ± 0,10	10,99
9	6,78 ± 0,35	6,13 ± 0,04	-10,60
10	8,39 ± 0,63	8,44 ± 0,84	0,59
11	9,61 ± 0,51	9,36 ± 0,20	-2,67
12	10,15 ± 0,20	10,65 ± 0,85	4,69

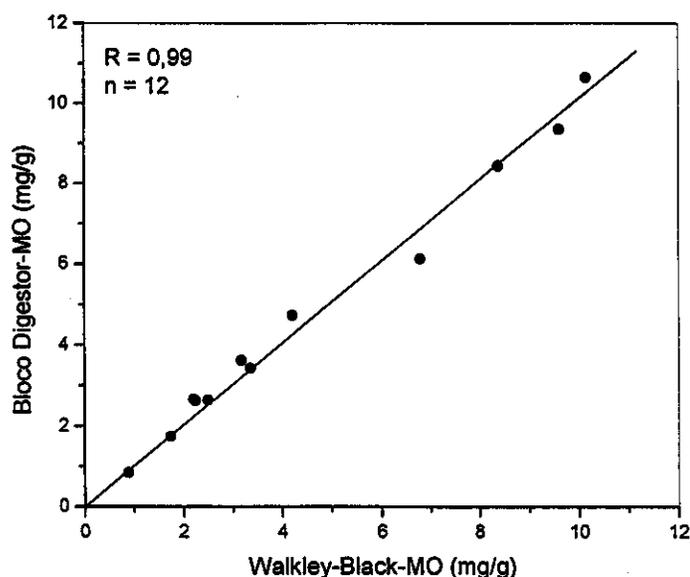


Figura 26. Correlação obtida entre os métodos de Bloco Digestor e Walkley-Black, para 12 amostras de solos.

6.2. Comparando os Espectros do CARY 5G e BOMEM DA8

Foi realizada uma comparação entre os espectros obtidos nos instrumentos Cary 5G e BOMEM DA8 mostrados nas figuras 27 e 28. Vale a pena justificar o uso do instrumento dispersivo modelo CARY UV/VIS/NIR 5G para obtenção das leituras espectrais, ao invés do instrumento baseado na transformada de Fourier modelo BOMEM DA8 FT SPECTROMETER que também foi testado inicialmente para a obtenção dos espectros de solos. Os espectros obtidos no CARY UV/VIS/NIR 5G em comparação ao instrumento baseado em transformada de Fourier apresentam as seguintes características: os sinais são mais sobrepostos,

os espectros são mais repetitivos, o tempo para obtenção do espectro é menor. Além disso, nesse equipamento o alinhamento da cela é facilitado, pelo fato dele ter uma capacidade para comportar uma maior quantidade da amostra e sempre ser colocada numa mesma posição. No instrumento BOMEM DA8 FT SPECTROMETER o espectro dos solos tem uma melhor resolução, e menos ruído. Além disso, o número de pontos obtidos no espectro é maior, 3113 pontos no espectro. No entanto, este equipamento apresentou alguns fatores que inviabilizaram seu uso. Um desses fatores foi a dificuldade em conseguir o alinhamento de cela no instrumento, para obtenção dos espectros em dias diferentes. Outro fator foi o grau de compactação das amostras. Além disso, com o maior número de pontos obtidos no espectro, o processamento dos dados fica mais lento, no entanto, este problema poderia ser resolvido com o descarte de alguns pontos, mas só aumentaria o tempo de processamento dos espectros.

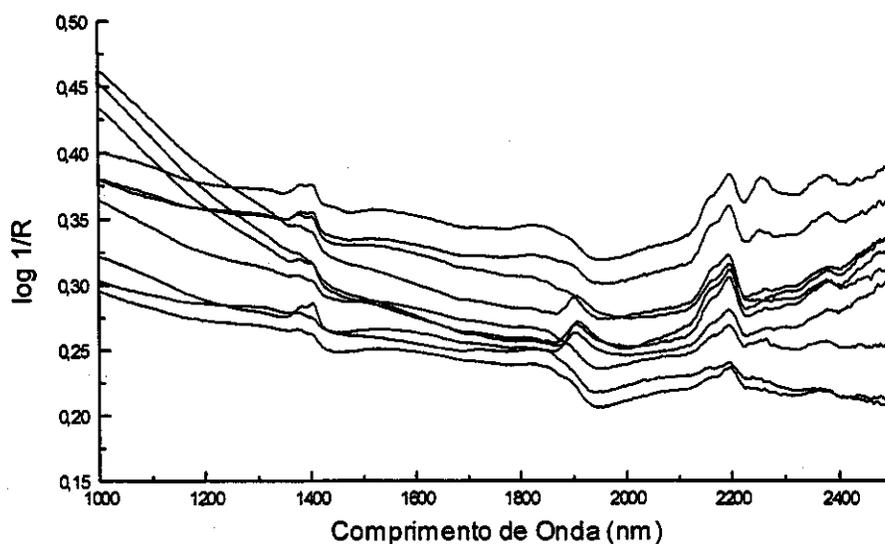


Figura 27. Espectros obtidos no instrumento Cary 5G, para as diferentes amostras de solos.

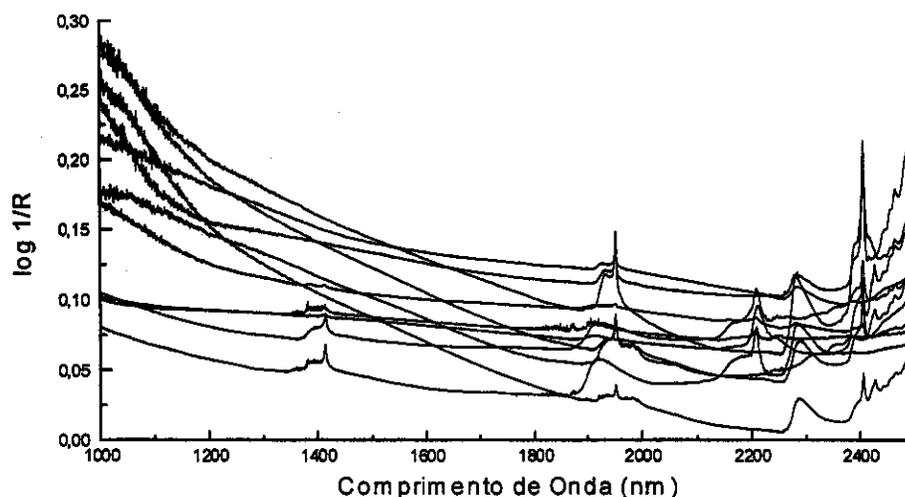


Figura 28. Espectros obtidos no instrumento BOMEM DA8, para diferentes amostras.

Através dos gráficos dos desvios padrão obtidos de 10 repetições (alíquotas diferentes) de leituras espectrais de uma mesma amostra para cada uma das variáveis, mostrados nas figuras 29 e 30, pode-se observar que nas regiões em que se tem uma maior concentração dos grupos funcionais, próximo de 1400, 1800, 1900 e 2200 nm o desvio sofre uma maior variação. Estas variações causadas pelas absorções maiores ou menores dos grupos funcionais em 1400 nm podem ser devido à: C-H de alifático (1414 nm), O-H de água (1440 nm). Na região próxima de 1800-1900 nm tem-se grupos como O-H de água, C-H de alifático (1760 nm), O-H de fenóis (1500 a 1800 nm) e N-H de amidas (1980 nm). Na região próxima de 2000 a 2400 nm tem-se grupos como O-H de fenóis (2000 a 2200 nm), N-H de amina (2000 a 2100 nm), C-H de alifático (2308 nm) e N-H de amidas (2050 e 2180 nm).

Um fator relevante, que deve ser considerado nesta discussão é o tempo de preparação das amostras para leitura espectrofotométrica. No Cary 5G, as

amostras foram obtidas em espaço de tempo de 30 segundos, sendo que, esta cela é para leitura de uma amostra por vez. No BOMEM DA8 as amostras foram inicialmente moídas e colocadas na cela (prensadas), sendo que, para encher os orifícios da cela demora-se cerca de 5 a 10 minutos.

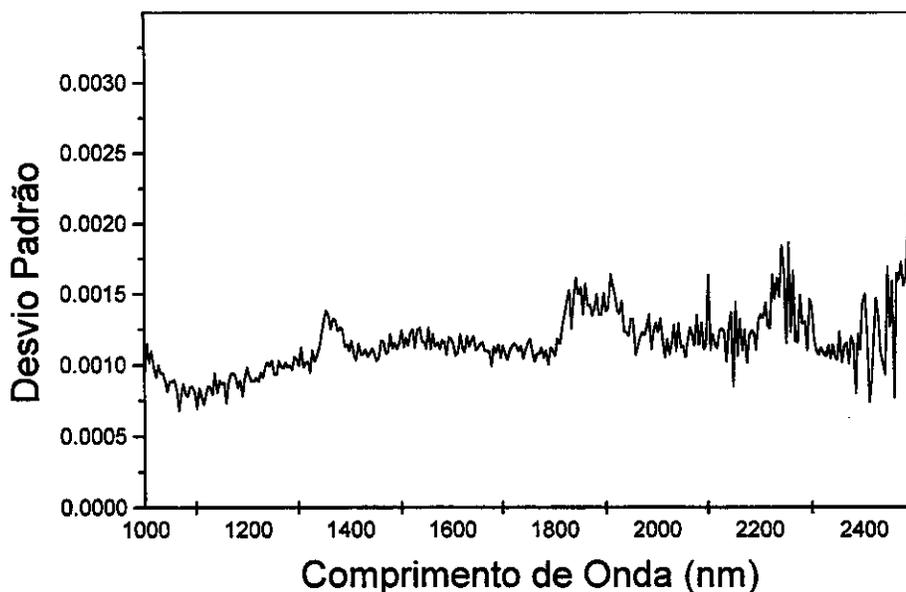


Figura 29. Desvio padrão de repetição de espectros no CARY 5G para 10 alíquotas de uma mesma amostra de solos.

Com os resultados obtidos nas análises espectrais foi possível avaliar qual tipo de instrumento deveria ser utilizado, para que o trabalho tivesse um bom andamento. O instrumento CARY 5G foi utilizado para as leituras espectrais das amostras de solo, pois apresenta a vantagem de ter um menor desvio padrão entre as repetições dos espectros e menor tempo para obtenção dos espectros.

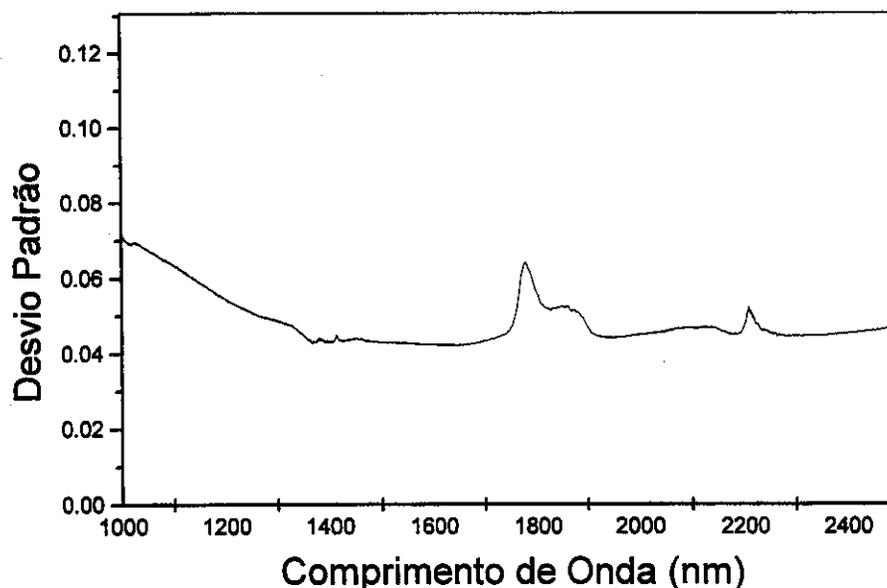


Figura 30. Desvio padrão de repetição de espectros no BOMEN DA8 para 10 alíquotas de uma mesma amostra de solos.

6.3. Determinação do Teor de Matéria Orgânica em dois tipos de Solos

Dois tipos de solos foram usados inicialmente para determinação do teor de matéria orgânica: podzólico vermelho amarelo e latossolo vermelho amarelo. Um total de 100 amostras foram envolvidas no estudo, sendo cinquenta amostras de cada tipo de solo. A análise de referência do teor de matéria orgânica foi realizada, usando o método de Bloco Digestor. As amostras de solos apresentaram teores de matéria orgânica entre 0,40 a 4,83 mg/g. As leituras espectrais das amostras de solos foram obtidas, usando o espectrofotômetro CARY 5G na região do infravermelho próximo (1000 a 2500 nm). Os espectros de refletância difusa foram convertidos em unidades de $\log 1/R$ e pré-processados obtendo a segunda

derivada usando o algoritmo de Savitsky-Golay [121] com janela de nove pontos e polinômio de terceiro grau. Após o pré-processamento, os espectros foram correlacionados com os teores de matéria orgânica obtidos pelo método de referência de Bloco Digestor. Um modelo foi desenvolvido usando mínimos quadrados parciais (PLS), em que, as amostras foram modeladas da seguinte forma: o conjunto de dados foi dividido em setenta amostras para a realização da fase de calibração, que consistiu na construção do modelo e trinta amostras para a fase de teste, que foi usada para testar a habilidade de previsão do modelo desenvolvido. As amostras selecionadas para o conjunto teste apresentaram teores de matéria orgânica entre 0,89 a 3,78 mg/g. A validação cruzada [96] foi utilizada para a escolha do número de variáveis latentes necessárias para a construção do modelo de calibração. Foi determinado que 10 variáveis latentes produziam um menor erro de previsão e por isso esse número foi utilizado nos cálculos. Depois de construído o modelo, as amostras do conjunto teste foram previstas usando o modelo previamente construído. Foi possível obter uma correlação igual a 0,95 entre os valores dos teores de matéria orgânica, obtidos pelo método de referência e pelo método espectrofotométrico, como mostra a figura 31.

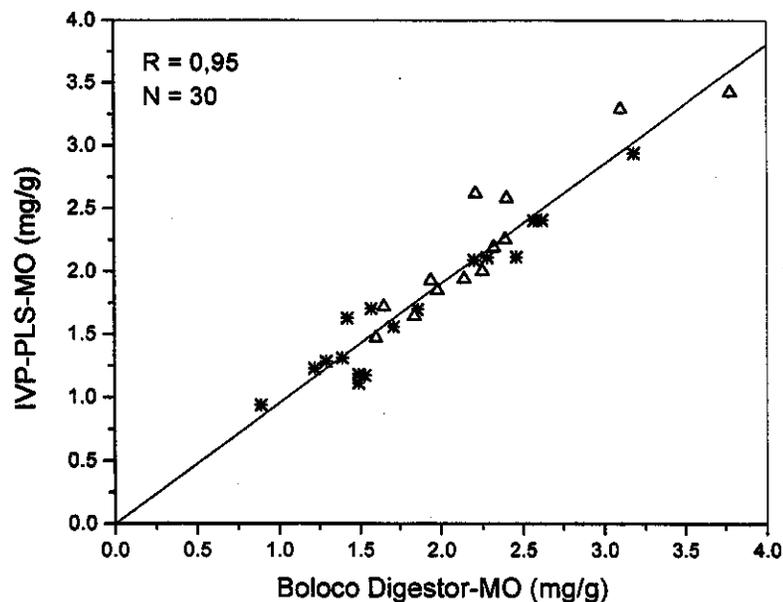


Figura 31. Correlação obtida entre o método de Bloco Digestor e infravermelho próximo (IVP) estabelecida pelo método de mínimos quadrados parciais, para trinta amostras de solo. (*) latossolo vermelho amarelo e (Δ) podzólico vermelho amarelo.

O valor do erro quadrático médio de previsão (RMSEP), obtido entre o método espectrofotométrico e o método de Bloco Digestor foi igual a 0,20 mg/g, a forma de obtenção deste erro é dada pela equação 56.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum (y_r - y_p)^2}{n}} \quad (56)$$

em que, y_r são os valores de concentração determinados pelo método via úmida de referência, y_p são os valores de concentração previstos na calibração multivariada e n é o número de amostras testadas.

6.4. Determinação do Teor de Matéria Orgânica em quatro tipos de Solos

Na determinação do teor de matéria orgânica, 200 amostras com teores de MO entre 0,40 a 4,88 mg/g de quatro tipos diferentes de solos, foram usados para construção do modelo de calibração. Pelo gráfico dos escores da primeira componente principal contra a segunda componente (figura 32), que explica cerca de 90% da variância, pode-se observar que as amostras não apresentam grupos separados, apesar de se ter os quatro tipos de solos: podzólico vermelho amarelo, latossolo vermelho escuro, latossolo roxo e latossolo vermelho amarelo.

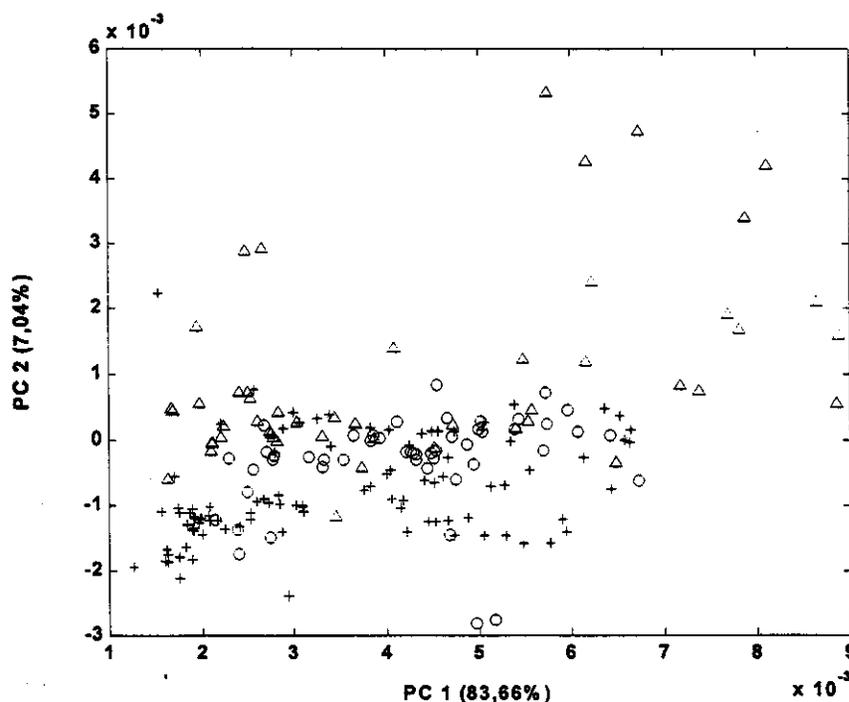


Figura 32. Disposição dos quatro tipos de solos no gráfico de Análise de Componentes Principais (PCA); (o) latossolo vermelho amarelo, (+) latossolo roxo, (*) latossolo vermelho amarelo e (Δ) podzólico vermelho amarelo.

As 200 amostras foram divididas em 140 amostras para o conjunto de calibração e 60 amostras para o conjunto teste. As amostras foram selecionadas

de maneira aleatória baseando-se na disposição das mesmas no gráfico da análise de componentes principais (PCA), sendo que, cada classe de solo continha quinze amostras no conjunto teste e trinta e cinco amostras no conjunto de calibração. As amostras selecionadas para o conjunto de calibração tiveram os teores de matéria orgânica, variando entre 0,40 a 4,30 mg/g e para o conjunto teste o teor de matéria orgânica variou de 0,83 a 4,88 mg/g.

6.4.1. Avaliação do Teor de Matéria Orgânica usando PLS

Na modelagem com o PLS, o número ótimo de fatores (variáveis latentes) foi obtido usando o método de validação cruzada [96], sendo que, este número foi igual a 8. Neste modelo foi obtido um valor de RMSEP igual a 0,43 mg/g e um valor de coeficiente de correlação obtido entre os métodos de referência via úmida e espectrofotométrico igual a 0,88, como mostra a figura 33. Nesta figura, pode-se observar que há um maior espalhamento dos pontos em torno da linha, ou seja, nota-se uma maior dispersão nos pontos. Isso demonstra que há problemas no modelo, sendo também que o alto número de variáveis latentes usadas, indica uma não linearidade presente no conjunto de dados. Uma alternativa para o modelamento de dados não lineares é o uso de redes neurais, que tem como princípio básico atribuir diferentes pesos para as diferentes variáveis envolvidas no modelamento de dados. Além disso, o uso de funções que permitem o tratamento de dados que não apresentam linearidade.

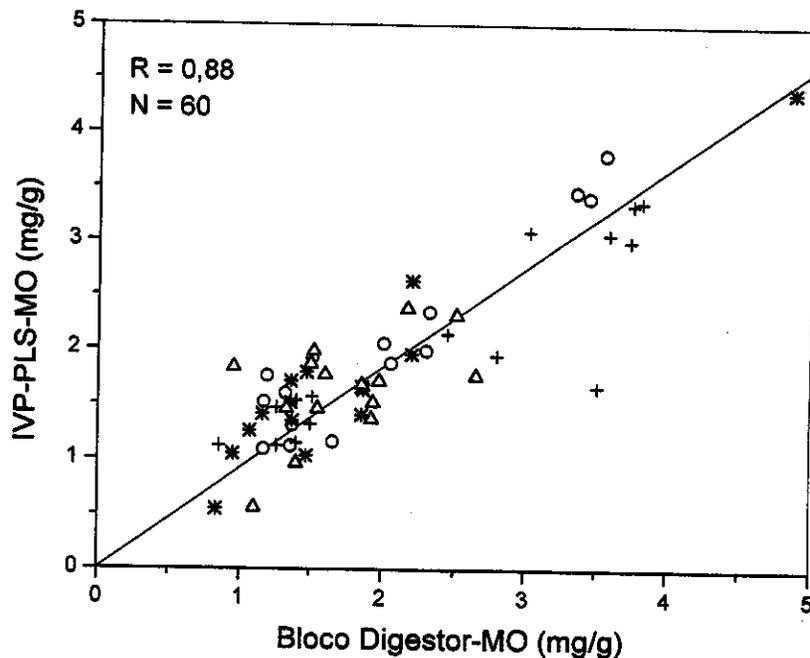


Figura 33. Correlação entre os métodos de Bloco Digestor e Infravermelho Próximo (IVP)-PLS. Classes 1 (o), 2 (+), 3 (*) e 4 (Δ) representada pelos seus respectivos símbolos.

O PLS é um considerado um método que apresenta uma certa rigidez no tratamento dos dados. Pois aplica-se basicamente a sistemas lineares. Certa flexibilidade pode ser obtida pela seleção de conjuntos de amostras diferentes para calibração e previsão, ou alterando o número de variáveis latentes.

6.4.2. Avaliação do Teor de Matéria Orgânica usando MLPN

Para o treinamento das redes com neurônios em multicamadas, as entradas da rede foram os escores dos primeiros 8 componentes principais normalizados entre -1 e +1. Neste caso, foi usada uma rede com 8 neurônios na

camada de entrada, 4 neurônios na camada intermediária (escondida) e 1 neurônio na camada de saída. Nas camadas escondidas e de saída foram usadas funções de transferência tangente sigmoidal e linear, respectivamente. O número de épocas para o treinamento da rede foi igual a 2000 e valor do erro predefinido foi igual a 0,01. Um RMSEP igual a 0,32 mg/g e coeficiente de correlação entre os métodos, igual a 0,94 foi obtido, como mostra a figura 34.

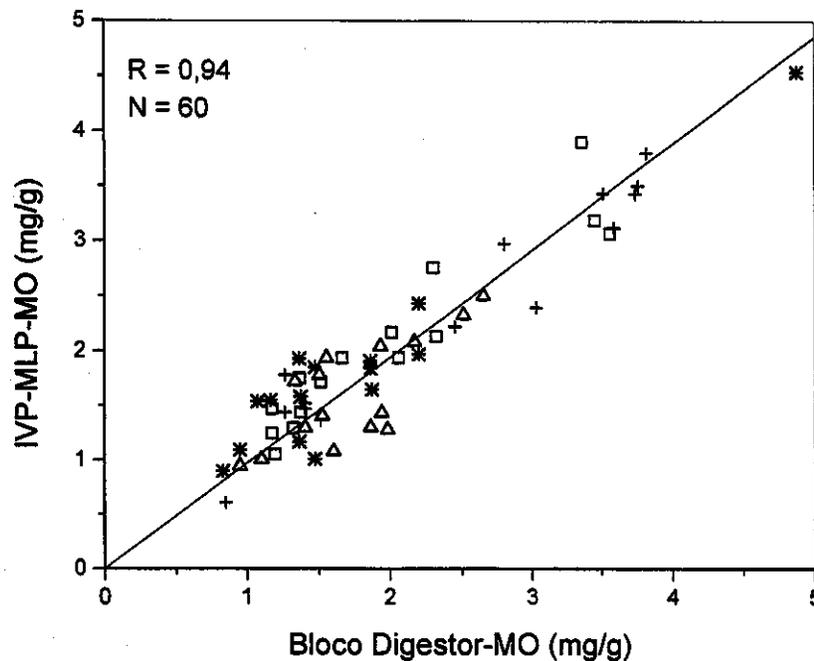


Figura 34. Correlação entre os métodos de Bloco Digestor e Infravermelho Próximo (IVP)-MLPN. Classes 1 (o), 2 (+), 3 (*) e 4 (Δ) representada pelos seus respectivos símbolos.

A rede neural com neurônios em multicamadas, apresenta a possibilidade de variar o número de neurônios na camada de entrada e na camada escondida, o que a torna uma rede mais flexível, como mostra a figura 35. Na figura 35, tem-se

uma variação da camada de entrada e da camada escondida, em que o mínimo obtido está abaixo do valor de RMSEP igual a 0,35 mg/g.

Nesse tipo de rede pode haver diferentes resultados na modelagem dos dados devido a diferentes pesos iniciais utilizados. Assim mesmo, quando o número de neurônios na camada escondida e na camada de entrada não varia, ou seja, a mesma arquitetura é mantida e a rede é treinada várias vezes, os valores de previsão variam demonstrando que diferentes pesos foram treinados na rede, como mostra a figura 36.

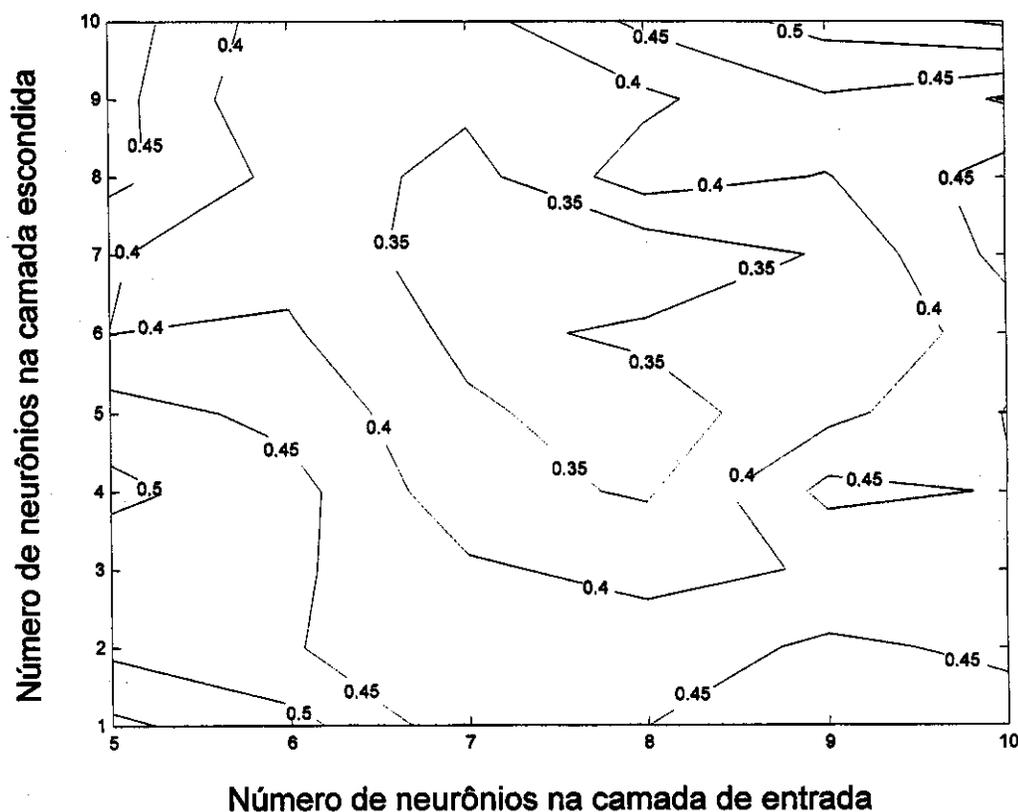


Figura 35. Gráfico de contorno para a variação dos valores de RMSEP, obtidos para diferentes número de neurônios na camada de entrada e na camada escondida.

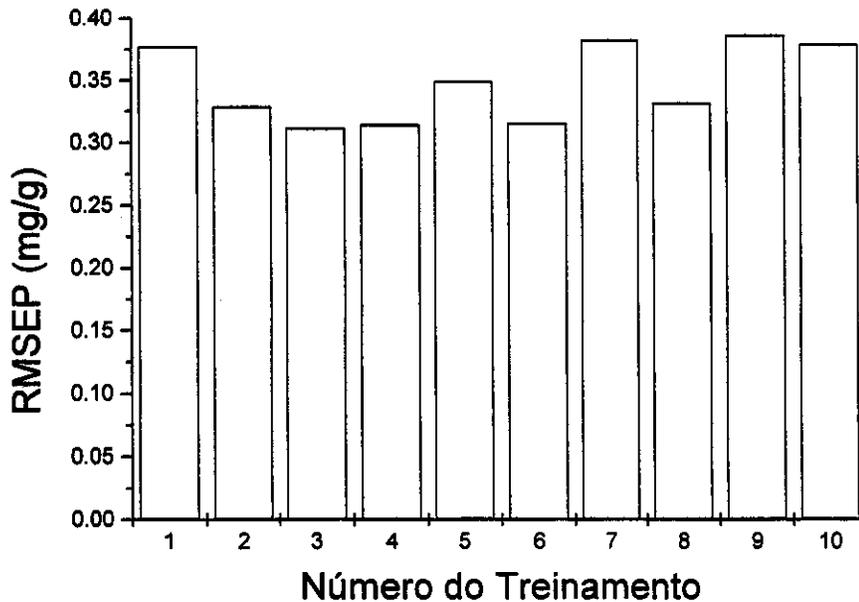


Figura 36. Gráfico representativo dos valores de RMSEP obtidos usando redes com neurônios em multicamadas, com cinco neurônios na camada escondida e oito neurônios na camada de entrada, mas treinada com diferentes pesos de inicialização.

6.4.3. Avaliação do Teor de Matéria Orgânica usando RBFN

Na RBFN as entradas desta rede foram os escores dos primeiros 8 componentes principais, porém, não normalizados. Um RMSEP igual a 0,25 foi obtido. Um coeficiente de correlação igual a 0,96 foi estabelecido entre os métodos, como pode ser visto na figura 37. Neste tipo de rede, a camada escondida, ou seja, o número de funções de base foi determinada por "forward selection", que resultou em 13 neurônios. Uma das vantagens deste tipo de rede é que ela modela os dados que apresentam não linearidade e é rígida no que se refere aos resultados obtidos de previsão, ou seja, se uma mesma arquitetura de

rede com o mesmo conjunto de entrada for treinada várias vezes, o valor obtido sempre será o mesmo ao contrário das redes com neurônios em multicamadas.

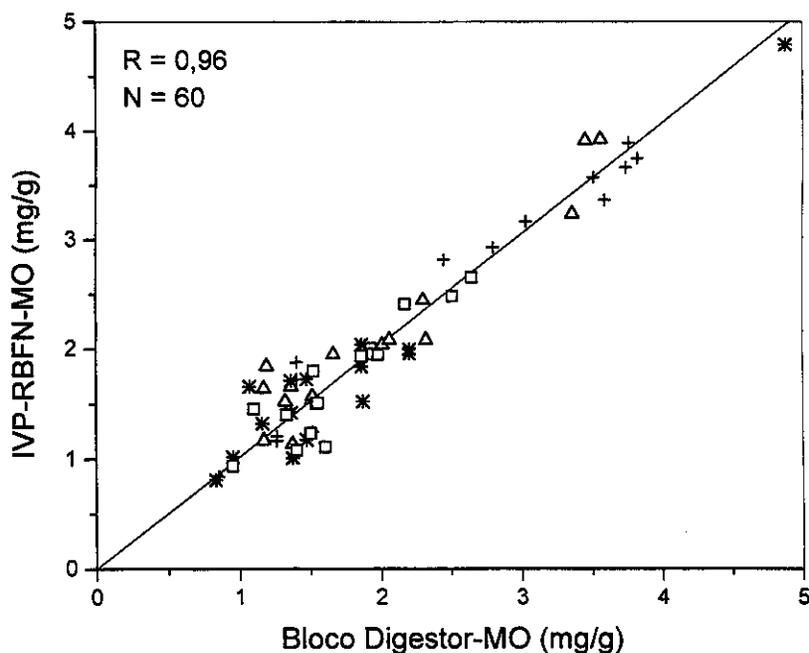


Figura 37. Correlação entre os métodos de Bloco Digestor e Infravermelho Próximo (IVP)-RBFN. Classes 1 (o), 2 (+), 3 (*) e 4 (Δ) representada pelos seus respectivos símbolos.

Pode-se notar pelos resultados apresentados que os obtidos, usando RBFN, foram os melhores e, além disso, com esse tipo de rede neural as amostras com menores teores de matéria orgânica foram melhores ajustadas que em relação ao PLS e redes com multicamadas de neurônios.

7

Determinação do Teor de Nitrogênio Total em Solos

7.1. Determinação do Teor de Nitrogênio Total

Na avaliação do teor de nitrogênio total nos solos, 244 amostras foram divididas em 177 amostras para o conjunto de calibração e 67 amostras para o conjunto teste. As amostras foram selecionadas aleatoriamente (RD), baseado no método da análise de componentes principais (PCA). As amostras selecionadas para o conjunto de calibração, tiveram os teores de nitrogênio total variando entre 0,20 a 13,60 mg/g e para o conjunto teste o teor de nitrogênio total variou de 0,30 a 10,30 mg/g. Também foi utilizado o algoritmo de Kennard e Stone (KS) [122] para a seleção das amostras. O algoritmo de Kennard e Stone inicia encontrando duas amostras, baseado nas suas variáveis, que tem a maior distância entre si. Estas amostras são removidas do grupo original e colocadas num subconjunto. O procedimento é feito até que o número de amostras desejada encontra-se no subconjunto. O algoritmo de Kennard e Stone apresenta algumas vantagens como: o número de experimentos é o número que o analista está disposto a executar, os experimentos sempre mapeam regiões completamente e eficientemente para aumentar a informação obtida. As amostras selecionadas para o conjunto de calibração, tiveram os teores de nitrogênio total variando entre 0,20 a 13,60 mg/g e para o conjunto teste o teor de nitrogênio total variou de 0,30 a 10,60 mg/g. A disposição das amostras no gráfico das duas primeiras componentes principais, que explicam cerca de 88% da variância, é mostrado na figura 38.

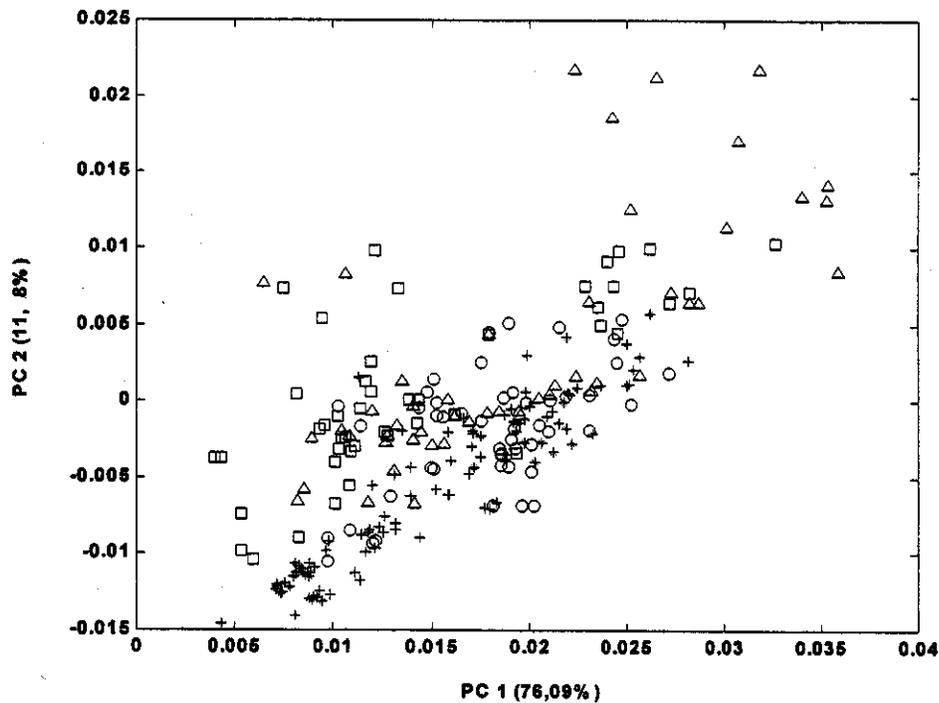


Figura 38. Análise de Componentes Principais (PCA), para todos os tipos de solos envolvidos na determinação do teor de nitrogênio total, (o) latossolo vermelho amarelo, (+) latossolo roxo, (*) latossolo vermelho amarelo, (Δ) podzólico vermelho amarelo e (\square) amostras desconhecidas.

7.1.1. Avaliação do modelo por PLS (N_t -RD)

Na modelagem com o PLS, o número ótimo de fatores (variáveis latentes) foi obtido usando o método de validação cruzada. Este número foi igual a 7. Um valor de coeficiente de correlação, obtido entre o método de Kjeldahl e a metodologia espectrofotométrica proposta foi igual a 0,89, como mostra a figura 39, e o valor de RMSEP foi de 0,95 mg/g.

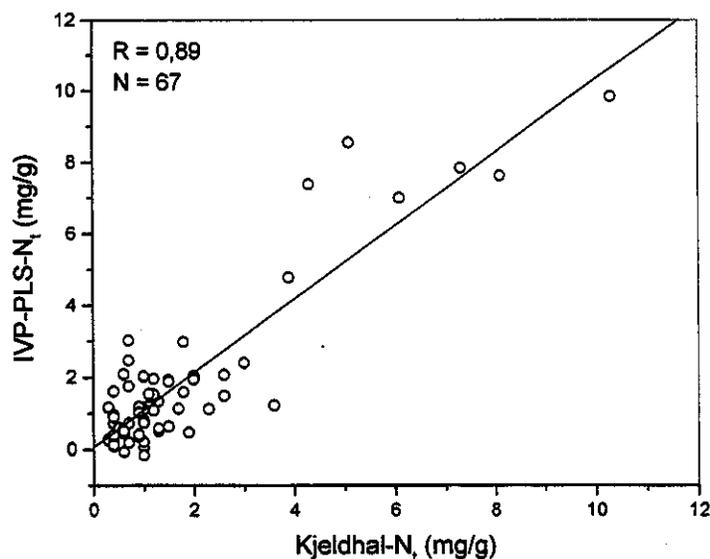


Figura 39. Correlação entre os métodos de Kjeldahl e Infravermelho Próximo (IVP)-PLS, para nitrogênio total.

7.1.2. Avaliação do modelo por MLPN (N_t-RD)

Para o treinamento das redes com neurônios em multicamadas, as entradas foram os escores das 11 primeiras componentes principais normalizados entre -1 e +1. O número de épocas para o treinamento da rede foi igual a 2000 e valor do erro predefinido foi igual a 0,01. Uma rede com 11 neurônios na camada de entrada, 9 neurônios na camada intermediária (escondida) e 1 neurônio na camada de saída, foi o que melhor preveu as amostras do conjunto teste, fornecendo um RMSEP igual a 1,06 mg/g. O coeficiente de correlação entre os

dados obtidos pelo método de referência e espectrofotométrico foi de 0,92, como mostra na figura 40.

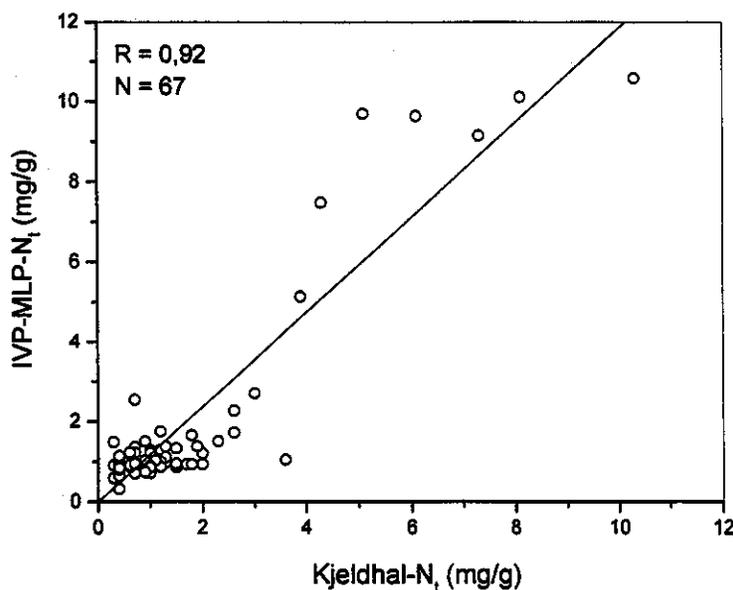


Figura 40. Correlação entre os métodos de Kjeldahl e Infravermelho Próximo (IVP)-MLPN, para nitrogênio total.

7.1.3. Avaliação do modelo por RBFN (N_t -RD)

Na RBFN, as entradas desta rede foram os escores das 11 primeiras componentes principais, porém, não normalizados. Na previsão feita com o uso de RBFN, o RMSEP obtido foi igual a 0,78 mg/g. Para as análises de nitrogênio total nos solos usando a RBFN, o coeficiente de correlação entre o método padrão e o método espectrofotométrico foi igual a 0,94, como pode ser visto na figura 41.

A melhora na previsão das amostras utilizando a RBFN de nitrogênio total, para o conjunto teste pode ser observada pela análise dos respectivos valores dos erros de previsões.

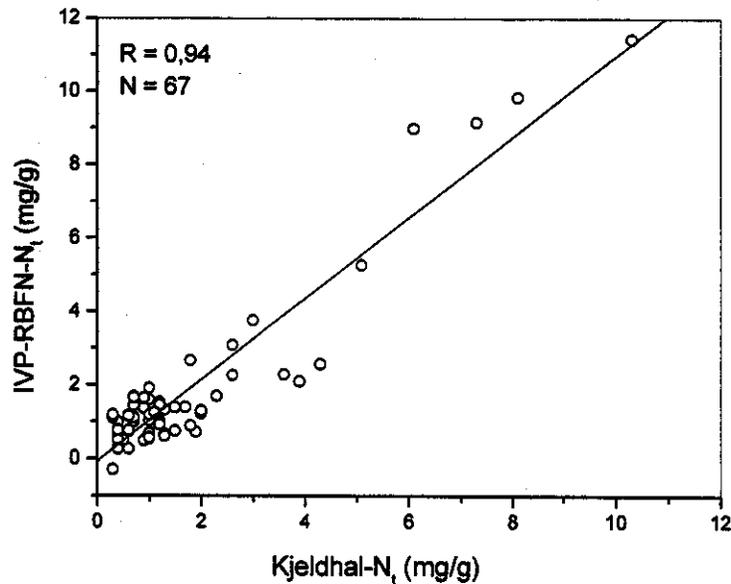


Figura 41. Correlação entre os métodos de Kjeldahl e Infravermelho Próximo (IVP)-RBFN, para nitrogênio total.

7.1.4. Avaliação do modelo por PLS (N_t-KS)

No modelamento com o PLS utilizando algoritmo KS, o número ótimo de fatores (variáveis latentes) foi obtido usando o método de validação cruzada, sendo que este número foi igual a 7. O RMSEP obtido entre os métodos espectrofotométrico e o método padrão foi igual a 1,15 mg/g. O valor de coeficiente de correlação obtido entre o método de referência (Kjeldahl) e a metodologia espectrofotométrica proposta foi igual a 0,88, como mostra a figura 42.

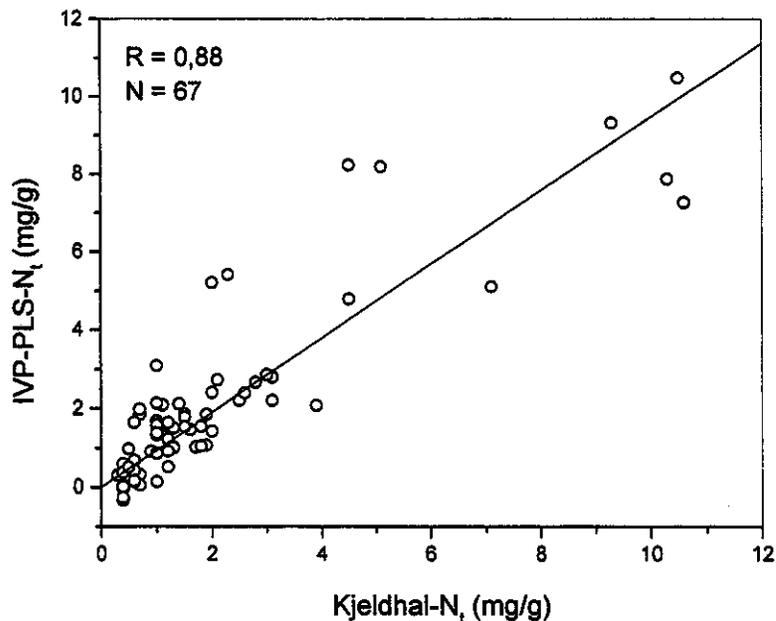


Figura 42. Correlação entre os métodos de Kjeldahl e Infravermelho Próximo(IVP)-PLS, para nitrogênio total.

7.1.5. Avaliação do modelo por MLPN (N_t -KS)

Para o treinamento das redes com neurônios em multicamadas, as entradas foram os escores das 11 primeiras componentes principais normalizados entre -1 e +1. A arquitetura da rede foi constituída de 11 neurônios na camada de entrada, 9 neurônios na camada intermediária (escondida) e 1 neurônio na camada de saída. O RMSEP obtido neste caso para os métodos espectrofotométrico e de referência foi igual a 1,02 mg/g. Um coeficiente de correlação igual a 0,92 foi obtido pelo gráfico do teor de nitrogênio dado pelo método de referência contra o método espectrofotométrico, como mostrado na figura 43.

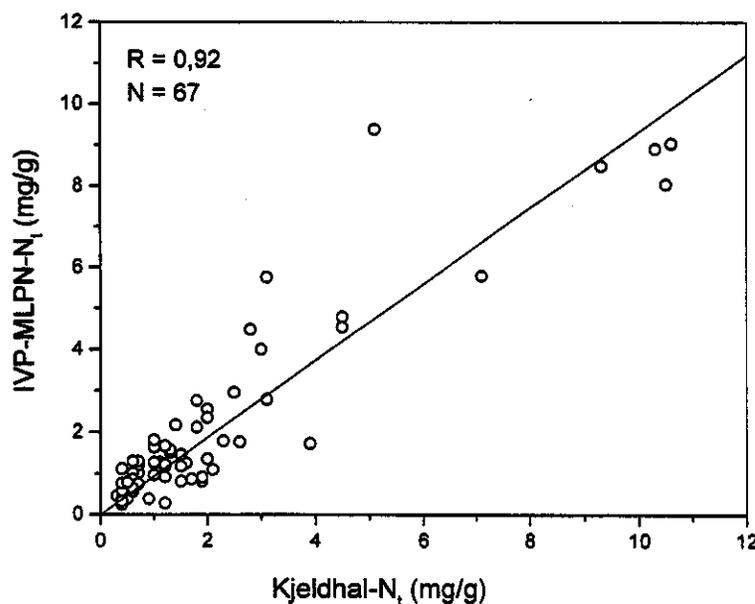


Figura 43. Correlação entre os métodos de Kjeldahl e Infravermelho Próximo (IVP)-MLPN, para nitrogênio total.

7.1.6. Avaliação do modelo por RBFN (N_t-KS)

No modelo para RBFN as entradas desta rede foram os escores das 11 primeiras componentes principais, porém, não normalizados. Para as análises de nitrogênio total nos solos, neste modelo foi obtido um coeficiente de correlação igual a 0,96, estabelecido pela relação entre os métodos de referência e espectrofotométrico para as amostras do conjunto teste, como pode ser visto na figura 44. Neste caso o melhor valor de RMSEP igual a 0,64 mg/g foi obtido entre o método espectrofotométrico e o método padrão.

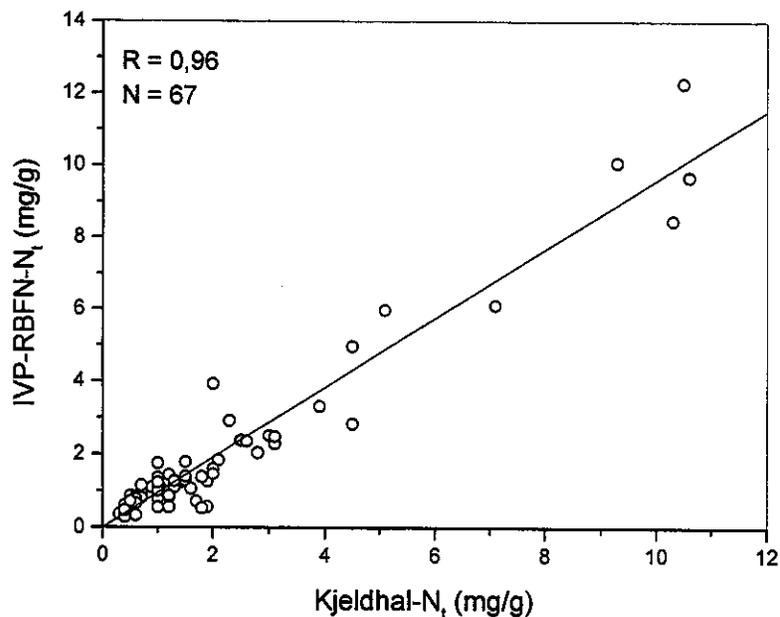


Figura 44. Correlação entre os métodos de Kjeldahl e Infravermelho Próximo (IVP)-RBFN, para nitrogênio total.

Além de um melhor coeficiente de correlação obtido usando RBFN com amostras selecionadas pelo algoritmo de Kennard e Stone, em relação a PLS e MLPN, os valores dos erros obtidos para este modelo foram também menores, como mostra a tabela 7.

Tabela 7. Valores de RMSEP em mg/g, obtidos na avaliação de nitrogênio total.

Método de Seleção	PLS	MLPN	RBFN
RD	0,95	1,06	0,78
KS	1,15	1,02	0,64

Nos dados apresentados neste trabalho, é importante frisar que os modelos obtidos com PLS e RBFN, sempre fornecem os mesmos resultados quando os dados são modelados nas mesmas condições. Condições estas para o PLS, sendo as mesmas amostras e usando o mesmo número de variáveis latentes. Quanto à RBFN, sendo as condições de mesmo critério de seleção de modelos e mesma função radial. No entanto, na MLPN mesmo tendo as mesmas amostras, usando as mesmas funções de transferências e o mesmo método de treinamento da rede, ela poderá fornecer valores de previsões diferentes. Assim, além de fornecer melhores resultados de previsão, a RBFN torna-se mais confiável em relação a MLPN.

Apesar destas afirmações, observando-se os resultados obtidos usando diferentes ferramentas de calibração multivariada, nota-se que o efeito causado de maior dispersão dos pontos para os menores teores de nitrogênio total. Isso condiz com o discutido anteriormente, em que há uma dificuldade do infravermelho próximo fornecer informação de sinais de baixa intensidade, causando um maior erro na determinação do constituinte de interesse. Reafirmando, que esta dificuldade do infravermelho próximo está no fato que os baixos sinais no espectro estão na ordem de dimensão do ruído ou bem próximos destes, produzidos pelo instrumento utilizado.

Apesar disso, os resultados obtidos indicam que a espectroscopia no infravermelho próximo pode ser utilizada na determinação do teor de nitrogênio total em solos.

Conclusões

Classificação dos Solos

Na classificação dos tipos de solos, nota-se que há uma complexidade nos dados espectrais, devido a semelhança apresentada por algumas amostras, verificada pelos espectros. Pela análise de componentes principais nota-se que as componentes principais 1 e 2 não explicam nenhuma classe, no entanto tem uma tendência para explicar a classe 2 que se encontra um pouco mais distante das demais classes. Sendo assim, é necessário o uso de métodos mais sofisticados.

O uso de redes neurais artificiais de Kohonen e Counter-propagation apresentou uma melhor distribuição das amostras de solos e classificação respectivamente. Pode-se dizer, que foi possível classificar as respectivas amostras de solos e que os erros obtidos são suficientemente aceitáveis, para o grau de complexidade dos dados que foram considerados. Desta forma, a espectroscopia no infravermelho próximo é uma ferramenta que pode contribuir para a classificação de solos.

Matéria Orgânica

O método do Bloco Digestor proposto para análise de matéria orgânica em solo, mostrou-se eficiente e pode ser perfeitamente implementado em laboratórios de rotina. Com esse método é possível a realização de análises em um maior número de amostras num espaço de tempo mais curto, o uso de pequenas quantidades de reagentes e o fato de ocorrer à oxidação total do carbono orgânico, que minimiza os erros cometidos na introdução do fator de correção

para converter a oxidação parcial do carbono orgânico que ocorre quando da aplicação do método Walkley-Black.

Nos modelos desenvolvidos para a determinação do teor de matéria orgânica, correlacionando os dados obtidos por métodos de referência e pela técnica espectrofotométrica de infravermelho próximo, observa-se que a modelagem com mínimos quadrados parciais funciona para dois tipos de solos com características semelhantes. No entanto, quando uma maior quantidade de solos de diferentes características são incorporadas no modelo, o método dos mínimos quadrados parciais não apresenta bons resultados. Neste caso, os modelos baseados em redes neurais, tanto redes com neurônios em multicamadas quanto para as redes de funções de base radial, mostraram-se superiores na determinação do teor de matéria orgânica usando a espectroscopia no infravermelho próximo. Na determinação do teor de matéria orgânica, o estudo realizado forneceu evidências que a rede com função de base radial foi superior na previsão das amostras do conjunto teste. Uma significativa redução nos erros de previsão ocorreu, quando foi usada este tipo de rede, que forneceu um valor de RMSEP igual a 0,25 mg/g em relação ao PLS que forneceu um valor de RMSEP igual a 0,43 mg/g. Já a rede com neurônios em multicamadas apresentou um valor variado de RMSEP usando os mesmos escores de entrada usados nas redes de função de base radial. Esta variação foi de 0,32 a 0,39 mg/g, sendo estes valores menores que os obtidos pelo PLS e acima do obtido pela rede de função de base radial. Estes valores mostram que o conjunto de dados aqui apresentados tem uma forte tendência de não-linearidade.

Nitrogênio Total

Na determinação do teor de nitrogênio total em solos, a RBFN foi a que melhor modelou os dados e forneceu um menor valor de erro na previsão, com um RMSEP igual a 0,64 mg/g em relação a 1,15 mg/g obtido no PLS e 1,02 mg/g obtido com redes com neurônios em multicamadas. Este modelo que forneceu os melhores resultados foi feito através da seleção de amostras usando o algoritmo de Kennard e Stone. Este modelo apresenta uma diferença ligeiramente significativa para o modelo onde as amostras foram selecionadas aleatoriamente, principalmente para o valor obtido por RBFN. Uma vantagem da utilização do algoritmo KS é que se tem um procedimento padrão de escolha de amostras, que é independente da interpretação do operador, o que não ocorre na escolha feita pelo método de seleção aleatória.

Perspectivas Futuras

Vale ressaltar que, os parâmetros discutidos neste trabalho não são e nem devem ser tomados isoladamente, como parâmetros para apontar a qualidade do solo e sim apenas como indicativo quantitativo, tanto para o teor de matéria orgânica como para o teor de nitrogênio total. Sendo assim, como perspectivas futuras tem-se a possibilidade de realização da determinação dos teores de outros nutrientes às plantas, bem como a determinação de elementos tóxicos nos solos. Estas determinações possivelmente poderão ser feitas, usando a técnica de infravermelho próximo com aplicação de métodos de calibração multivariada.

Referências

1. BATTEN, G. D. "An appreciation of the contribution of NIR to agriculture", **J. Near Infrared Spectrosc.**, 6 (1-4): 105-114 (1998).
2. BOKOBZA, L. "Near infrared spectroscopy", **J. Near Infrared Spectrosc.**, 6 (1-4): 3-17 (1998).
3. ROBERTS, C. A.; MARQUARDT, R. R.; FROHLICH, A. A.; MCGRAW, R. L.; ROTTER, R. G.; HENNING, J. C. "Chemical and spectral quantification of mold in contaminated barley", **Cereal Chem.**, 68 (3): 272-275 (1991).
4. PEIRIS, K. H. S.; DULL, G. G.; LEFFER, R. G.; BURNS, J. K.; THAI, C. N.; KAYS, S. J. "Nondestructive detection of section drying, an internal disorder in tangerine", **Hortscience**, 33 (2): 310-312 (1998).
5. THROOP, J. A.; ANESHANSLEY, D. J.; UPCHURCH, B. L. "An image processing algorithm to find new and old bruises", **Appl. Eng. Agric.**, 11 (5): 751-757 (1995).
6. VENTURA, M.; de JAGER, A.; de PUTTER H.; ROELOFS, F. P. M. M. "Non-destructive determination of soluble solids in apple fruit by near infrared spectroscopy", **Postharvest Biol. Tech.**, 14 (1): 21-27 (1998).
7. IZADYAR, A. B.; MALAKOUTI, M. J.; TALAIE, A. R.; FALLAHI, -E. "Biennial bearing and protein content of apples as influenced by high concentrations of foliar nitrogen and sulfur", **J. Plant Nutr.**, 21 (4): 649-653 (1998).
8. MCGLONE, V. A.; KAWANO, S. "Firmness, dry-matter and soluble-solids assessment of postharvest kiwifruit by nir spectroscopy", **Postharvest Biol. Tech.**, 13 (2): 131-141 (1998).
9. BELLON, V.; VIGNEAU, J. L.; SÉVILA, F. "Infrared and near-infrared technology for the food industry and agricultural uses: on-line applications", **Food Control**, 5 (1): 21-27 (1994).
10. GUTHRIE, J.; WEDDING, B. "Robustness of nir calibrations for soluble solids in intact melon and pineapple", **J. Near Infrared Spectrosc.**, 6 (1-4): 259-265 (1998).
11. KAFFKA, K. J.; NORRIS, K. H.; ROSZAKISS, M. "Attempts to determine fat, protein, and carbohydrate content in cocoa powder by the nir technique", **Acta Aliment. Hung.**, 11 (3): 271-288 (1982).
12. BELLON, V.; VIGNEAU, J. L.; LECLERCQ, M. "Feasibility and performances of a new, multiplexed fast and low-cost fiber-optic nir spectrometer for the on-line measurement of sugar in fruits", **Appl. Spectrosc.**, 47 (7): 1079-1083 (1993).

13. GUTHRIE, J.; WALSH, K. "Non-invasive assessment of pineapple and mango fruit quality using near infra-red spectroscopy", **Australian J. Exper. Agric.**, 37 (2): 253-263 (1997).
14. YOUNG, M. W.; MACKERRON, D. K. L.; DAVIES, H. V. "Calibration of near infrared reflectance spectroscopy to estimate nitrogen concentration in potato tissues", **Potato Research**, 40 (2): 215-220 (1997).
15. STARR, C.; MORGAN, A. G.; SMITH, D. B. "An evaluation of near infra-red reflectance analysis in some plant breeding programmes", **J. Agric. Sci.**, 97 (1): 107-118 (1981).
16. DOWNEY, G.; BOUSSION, J. "Authentication of coffee bean variety by near-infrared reflectance spectroscopy of dried extract", **J. Sci. Food Agric.**, 71 (1): 41-49 (1996).
17. DOWNEY, G.; SPENGLER, B. "Compositional analysis of coffee blends by near infrared spectroscopy", **Irish J. Agric. Food Research**, 35 (2): 179-188 (1996).
18. WILLIAMS, P. C.; CORDEIRO, H. M. "Effect of calibration practice on correction of errors induced in near-infrared protein testing of hard red spring wheat by growing location and season", **J. Agric. Sci.**, 104 (1): 113-123 (1995).
19. PUCHWEIN, G.; EIBELHUBER, A. "Outlier detection in routine analysis of agricultural grain products by near-infrared spectrometry", **Anal. Chim. Acta**, 223 (1): 95-103 (1989)
20. WENHAN, Q.; JUPP, D. L. B. "An analytical and computationally efficient reflectance model for leaf canopies", **Agric. For. Meteor.**, 66 (1-2): 31-64 (1993).
21. SEMBIRING, H.; RAUN, W. R.; JOHNSON, G. V.; STONE, M. L.; SOLIE, J. B.; PHILLIPS, S. B. "Detection of nitrogen and phosphorus nutrient status in winter wheat using spectral radiance", **J. Plant Nutr.**, 21 (6): 1207-1233 (1998).
22. PANIGRAHY, S.; SHARMA, S. A. "Mapping of crop rotation using multirate Indian remote sensing satellite digital data", **J. Phot. & Rem. Sens.**, 52 (2): 85-91 (1997).
23. VAN DEYNZE, A. E.; PAULS, K. P. "Seed colour assessment in *Brassica napus* using a near infrared reflectance spectrometer adapted for visible light measurements", **Euphytica**, 76 (1-2): 45-51 (1994).
24. HORVÁTH, L.; NORRIS, K. H.; HORVATHMOSONYI, M.; RIGO J.; HEGEDUSVOLGYESI, E. "Study into determining dietary fiber of wheat bran by nir-technique", **Acta Aliment. Hung.**, 13 (4): 355-382 (1984).

25. BILIADERIS, C. G.; TONOGAI, J. R. "Influence of lipids on the thermal and mechanical properties of concentrated starch gels", **J. Agric. Food Chem.**, 39 (5): 833-840 (1991).
26. FORINA, M.; DRAVA, G.; ARMANINO, C.; BOGGIA R.; LANTERI, S.; LEARDI, R.; CORTI, P.; CONTI, P.; GIANGIACOMO, R.; GALLIENA, C.; BIGONI, R.; QUARTARI, I.; SERRA, C.; FERRI, D.; LEONI, O.; LAZZERI, L. "Transfer of calibration function in near-infrared spectroscopy", **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, 27 (2): 189-203 (1995).
27. WINDHAM, W. R.; KAYS, S. E.; BARTON, F. E. "Effect of cereal product residual moisture content on total dietary fiber determined by near-infrared reflectance spectroscopy", **J. Agric. Food Chem.**, 45 (1): 140-144 (1997).
28. DOWNEY, G.; SPENGLER, B. "Compositional analysis of coffee blends by near infrared spectroscopy", **I. J. Agr. Food Res.**, 35 (2): 179-188 (1996).
29. PARRISH, F. W.; MADACSI, J. P.; PHILLIPPY, B. Q.; WILFRED, A. G.; BUCO, S. M. "Determination of phytic acid in cottonseed by near-infrared reflectance spectroscopy", **J. Agric. Food Chem.**, 38 (2): 407-409 (1990).
30. DAUN, J. K.; CLEAR, K. M.; WILLIAMS, P. "Comparison of three whole seed near-infrared analyzers for measuring quality components of canola seed", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 71 (10): 1063-1068 (1994).
31. SATO, T.; TAKAHATA, Y.; NODA, T.; YANAGISAWA, T.; MORISHITA, T.; SAKAI, S. "Nondestructive determination of fatty acid of husked sunflower (*Helianthus annua L.*) seeds by near-infrared spectroscopy", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 72 (10): 1177-1183 (1995).
32. TURZA, S.; TÓTH, Á. I.; VÁRADI, M. "Multivariate classification of different soyabean varieties", **J. Near Infrared Spectrosc.**, 6 (1-4): 183-187 (1998).
33. DELWICHE, S. R.; MCKENZIE, K. S.; WEBB, B. D. "Quality characteristics in rice by near-infrared reflectance analysis of whole-grain milled samples", **Cereal Chem.**, 73 (2): 257-263 (1996).
34. BARTON, F. E.; WINDHAM, W. R.; CHAMPAGNE, E. T.; LYON, B. G. "Optimal geometries for the development of rice quality spectroscopic chemometric models", **Cereal Chem.**, 75 (3): 315-319 (1998).
35. YANO, T.; AIMI, T.; NAKANO, Y.; TAMAI, M. "Prediction of the concentrations of ethanol and acetic acid in the culture broth of a rice vinegar fermentation using near-infrared spectroscopy", **J. Ferm. Bioeng.**, 84 (5): 461-465 (1997).
36. KAWAMURA, S.; NATSUGA, M.; ITOH, K. "Visual and near-infrared reflectance spectroscopy for rice taste evaluation", **Trans. ASAE**, 40 (6): 1755-1759 (1997).

37. WINDHAM, W. R.; LYON, B. G.; CHAMPAGNE, E. T.; BARTON, F. E.; WEBB, B. D.; McCLUNG, A. M.; MOLDENHAUER, K. A.; LINScombe, S.; McKENZIE, K. S. "Prediction of cooked rice texture quality using near-infrared reflectance analysis of whole-grain milled samples", **Cereal Chem.**, 74 (5): 626-632 (1997).
38. CHAMPAGNE, E. T.; RICHARD, O. A.; BETT, K. L.; GRIMM, C. C.; VINYARD, B. T.; WEBB, B. D.; McCLUNG, A. M.; BARTON, F. E.; LYON, B. G.; MOLDENHAUER, K.; LINScombe, S.; MOHINDRA, R.; KOHLWEY, D. "Quality evaluation of US medium-grain rice using a Japanese taste analyzer", **Cereal Chem.**, 73 (2): 290-294 (1996).
39. DELWICHE, S. R.; BEAN, M. M.; MILLER, R. E.; WEBB, B. D.; WILLIAMS, P. C. "Apparent amylose content of milled rice by near-infrared reflectance spectrophotometry", **Cereal Chem.**, 72 (2): 182-187 (1995).
40. SATO, T. "Application of principal-component analysis on near-infrared spectroscopic data of vegetable-oils for their classification", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 71 (3): 293-298 (1994).
41. BATTEN, G. D.; BLAKENEY, A. B.; GLENNIEHOLMES, M.; HENRY, R. J.; McCAFFERY, A. C.; BACON, P. E.; HEENAN, D. P. "Rapid-determination of shoot nitrogen status in rice using near-infrared reflectance spectroscopy", **J. Sci. Food Agr.**, 54 (2): 191-197 (1991).
42. WILLIAMS, P.; NORRIS, K. **Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries**, American Association of Cereal Chemists, Inc., 1990.
43. PUIGDOMÈNECH, A.; TAULER, R.; CASASSAS, E.; ARAGAY, M. "Modelling near infrared instrument differences by chemometric methods: testing for near infrared forage analysis", **Anal. Chim. Acta**, 355 (2-3): 181-193 (1997).
44. DHANOA, M. S.; LISTER, S. J.; BARNES, R. J. "On the scales associate with near-infrared reflectance difference spectra", **Appl. Spectrosc.**, 49 (6): 765-772 (1995).
45. TAYLOR, S. L.; RAUN, W. R.; SOLIE, J. B.; JOHNSON, G. V.; STONE, M. L.; WHITNEY, R. W. "Use of spectral radiance for correcting nitrogen deficiencies and estimating soil test variability in an established bermudagrass pasture", **J. Plant Nutr.**, 21 (11): 2287-2302 (1998).
46. BARTON, F. E. "New methods for the structural and compositional analysis of cell walls for quality determinations", **An. Feed Sc. Tech.**, 32 (1-3): 1-11 (1991).
47. PHELAN, P. L.; NORRIS, K. H.; MASON, J. F. "Soil-management history and host preference by *ostrinia nubilalis*: evidence for plant mineral balance mediating insect-plant interations", **Population Ecol.**, 25 (6): 1329-1336 (1996).

48. NILSSON, M.; ELMQVIST, T.; CARLSSON, U. "Use of near-infrared reflectance spectrometry and multivariate data analysis to detect anther smut disease (*Microbotryum violaceum*) in silene dioica", **Phytopathology**, 84 (7): 764-770 (1994).
49. EVERITT, J. H.; ESCOBAR, D. E.; SUMMY, K. R.; DAVIS, M. R. "Using airborne video, global positioning system, and geographical information system technologies for detecting and mapping citrus blackfly infestations", **Southwest Entomol.**, 19 (2): 129-138 (1994).
50. MEYER, J. H. "Near infra-red spectroscopy (NIRS) research in the south African sugar industry", **Int. Sugar JNL**, 100 (1194): 279-286 (1998).
51. MELLO, C. A. "**Redes Neurais e Técnicas de Pré-processamento de Sinais em Espectroscopia de Reflectância no Infravermelho Próximo**", UNICAMP; Tese de Doutorado, Campinas, (1998) 147 p.
52. BARTON, F. E.; HIMMELSBACH, D. S.; DUCKWORTH, J. H.; SMITH, M. J. "Two-dimensional vibration spectroscopy: correlation of mid and near-infrared regions", **Appl. Spectrosc.**, 46 (3): 420-429 (1992).
53. BATTEN, G. D.; BLAKENEY, A. B.; McGRATH, V. B.; CIAVARELLA, S. "Non-structural carbohydrate: Analysis by near infrared reflectance spectroscopy and its importance as an indicator of plant growth", **Plant and Soil**, 155/156: 243-246 (1993).
54. MEHRUBEOGLU, M.; COTE, G. L. "Determination of total reducing sugars in potato amples using near-infrared spectroscopy", **Cereal Foods World**, 42 (5): 409-413 (1997).
55. YEH, R. S.; ANANTHESWARAN, R. C.; SHENK, J.; PURI, V. M. "Determination of moisture profile in foods during microwave heating using vis-nir spectroscopy", **Food Sci. Technol-Leb.**, 27 (4): 358-362 (1994).
56. BEN-DOR, E.; BANIN, A. "Near infrared analysis (NIRA) as a method to simultaneously evaluate spectral featureless constituents in soils", **Soil Sci.**, 159 (4): 259-270 (1995).
57. STENBERG, B.; NORDKVIT, E.; SALOMONSSON, L. "Use of near infrared reflectance spectra of soils for objective selection of samples", **Soil Sci.**, 159 (2): 109-114 (1995).
58. BEN-DOR, E.; BANIN, A. "Near-Infrared Analysis as a Rapid Method to Simultaneously Evaluate Several Soil Properties", **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 59 (2): 364-372 (1995).

59. MORRA, M. J.; HALL, M. H.; FREEBORN, L. L. "Carbon and nitrogen analysis of soil fractions using near-infrared reflectance spectroscopy", **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 55 (1): 288-291 (1991).
60. RAHMAN, S.; VANCE, G. F.; MUNN, L. C. "Detecting salinity and soil nutrient deficiencies using spot satellite data", **Soil Sci.**, 158 (1): 31-39 (1994).
61. LODHI, M. A.; RUNDQUIST, D. C.; HAN, L.; KUZILA, M. S. "The potential for remote sensing of loess soils suspended in surface waters", **J. Am. W. Res. Assoc.**, 33 (1): 111-117 (1997).
62. ZWANZIGER, H. W.; FORSTER, H. "Near infrared spectroscopy of fuel contaminated sand and soil. I. preliminary results and calibration study", **J. Near Infrared Spectrosc.**, 6 (1-4): 189-197 (1998).
63. SALGÓ, A.; NAGY, J.; TARNOY, J. "Characterisation of soils by the near infrared technique", **J. Near Infrared Spectrosc.**, 6 (1-4): 199-203 (1998).
64. SUDDUTH, K. A.; HUMMEL, J. W. "Soil organic matter, CEC, and moisture sensing with a portable NIR spectrophotometer", **Trans. ASAE**, 36 (6): 1571-1582 (1993).
65. STALLARD, B. R.; GARCIA, M. J.; KAUSHIK, S. "Near-IR reflectance spectroscopy for the determination of motor oil contamination in sandy loam", **Appl. Spectrosc.**, 50 (3): 334-338 (1996).
66. HAMALAINEN, M.; ALBANO, C. "Principal variations in the chemical composition of peat: predictive peat scales based on multivariate strategies", **J. Chemom.**, 6 (1): 41-56 (1992).
67. ZOU, Y.; XIA, Y.; JONES, A. R.; LODDER, R. A. "Making your best case: Near-IR spectral identification of soil", **Anal. Chem.**, 65 (9): 434^A-440^A (1993).
68. MORAN, M. S.; CLARKE, T. R.; KUSTAS, W. P.; WELTZ, M.; AMER, S. A. "Evaluation of hydrologic parameters in a semiarid rangeland using remotely sensed spectral data", **Water Resour. Res.**, 30 (5): 1287-1297 (1994).
69. PRADO, H. **Manual de classificação de solos do Brasil**, FUNEP, Jaboticabal, Brasil, 1993.
70. TOMÉ, J. B. **Manual para Interpretação de Análises de Solo**, Livraria e Editora Agropecuária LTDA, Guaíba, RS, Brasil, 1997.
71. WALINGA, I.; KITHOME, M.; NOVOZAMSKY, I.; HOUBA, V. J. G.; LEE, J. J. "Spectrophotometric determination of organic carbon in soil", **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 23 (5-6): 1935-1944 (1992).

72. FAGERIA, N. K.; SANTOS, A. B.; LINS, I. D. G.; CAMARGO, S. L. "Characterization of fertility and particle size of varzea soils of Mato Grosso and Mato Grosso do Sul states of Brazil", **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 28 (1-2): 37-47 (1997).
73. BEM-DOR, E.; BANIN, A. "Determination of organic matter content in arid-zone soils using a simple loss-on-ignition method", **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 20 (15-16): 1675-1695 (1989).
74. KELLEY, K. R.; STEVENSON, F. J. "Forms and nature of organic N in soil", **Fertilizer Res.**, 42: 1-11 (1995).
75. TORRES, P.; MESA, J. A. G.; CASTRO, M. D. L. "Use of a robotic station for full automation of determination of organic matter in soil and fertilizers", **J. Aut. Chem.**, 16 (5): 183-186 (1994).
76. PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. **Methods of Soil Analysis**, Part 2, Chemical and Microbiological Properties, 2nd ed., Agronomy, Wisconsin USA, 1996.
77. MAGDOFF, F. R.; TABATABAI, M. A.; HANLON, E. A. **Soil Organic Matter: Analysis and Interpretation**, SSSA Special Publication Number 46, Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin USA, 1996.
78. GAMA-RODRIGUES, E. F.; GAMA-RODRIGUES, A. C.; BARROS, N. F. "Biomassa Microbiana de Carbono e de Nitrogênio de solos sob diferentes coberturas florestais", **R. Bras. Ci. Solo**, 21: 361-365 (1997).
79. BOLAN, N. S.; BASKARAN, S.; THIAGARAJAN, S. "An Evaluation of the Methods of Measurement of Dissolved Organic carbon in Soils, Manures, Sludges, and Stream Water", **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 27 (13-14): 2723-2737 (1996).
80. GALLARDO, J. F.; SAAVEDRA, J.; MARTIN-PATINO, T.; MILLAN, A. "Soil Organic Matter Determination", **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 18 (6): 699-707 (1987).
81. GOLDIN, A. "Reassessing the use of Loss-on-Ignition for Estimating Organic Matter Content in Noncalcareous Soils", **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 18 (9): 1111-1116 (1987).
82. MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; de OLIVEIRA, E. L.; IONASHIRO, M.; SILVA, A. K. "Gravimetric determination of soil organic matter", **Braz. Arch. Biol. Tech.**, 43 (5): 475-478 (2000).
83. RAIJ, B. V. **Fertilidade do Solo e Adubação**, Editora Agronômica Ceres Ltda, Piracicaba, SP, Brasil, 1991.

84. GARCÍA-CIUDAD, A.; RUANO, A.; BECERRO, F.; ZABALGOGEAZCOA, I.; de ALDANA B. R. V.; GARCIA-CRIADO, B. "Assessment of the potential of nir spectroscopy for the estimation of nitrogen content in grasses from semiarid grasslands", **Anim. Feed Sci. Tech.**, 77: 91-98 (1999).
85. MALLEY, D. F. "Near-infrared spectroscopy as a potential method for routine sediment analysis to improve rapidity and efficiency", **Wat. Sci. Tech.**, 37 (6-7): 181-188 (1998).
86. DRENNEN, K. J.; KRAEMER, E. G.; LODER, R. A. "Advances and Perspectives in Near-Infrared Spectrophotometry", **C. Rev. Anal. Chem.**, 22 (6): 443-475 (1991).
87. LIN, J.; BROWN, C. W. "Novel Applications of Near-Infrared Spectroscopy of Water and Aqueous Solutions from Physical Chemistry to Analytical Chemistry", **Anal. Chem.**, 13 (8): 320-326 (1994).
88. SUN, J. "A Multivariate Principal Component Regression Analysis of Nir Data", **J. Chemom.**, 10: 1-9 (1996).
89. LIN, J.; BROWN, C. W. "Near-Infrared Spectroscopic Determination of Compositions and Metanol-Water Mixture", **Vibrational Spect.**, 7: 117-123 (1994).
90. CREASER, C. S.; DAVIES, A. M. C. **Analytical Applications of Spectroscopy**, 1st ed., Published by the Royal Society of Chemistry, London, UK, 1988.
91. SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of Instrumental Analysis**, 4^a ed., Saunders College Publishing, 1992.
92. HAINES, E. S.; WALMSLEY, A. D.; HASWELL, S. J. "Quantitative Fourier transform infrared spectroscopy of binary mixtures of acid esters using partial least squares regression", **Anal. Chim. Acta**, 337: 191-199 (1997).
93. GARRIGUES, S.; ANDRADE, J. M.; GUARDIA, M.; PRADA, D. "Multivariate calibrations in Fourier transform infrared spectrometry for prediction of kerosene properties", **Anal. Chim. Act.**, 317: 95-105 (1995).
94. NABET, A.; PÉZOLET, M. "Two-Dimensional FT-IR Spectroscopy: A Powerful Method to Study the Secondary Structure of Proteins Using H-D Exchange", **Appl. Spectr.**, 51 (4): 466-469 (1997).
95. GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. "Partial Least Squares Regression: A Tutorial", **Anal. Chim. Acta**, 185: 1-17 (1986).

96. MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate Calibration**, John Wiley & Sons, New York USA, 1989.
97. ZUPAN, J.; GASTEIGER, J. **Neural Networks in Chemistry and Drug Design**, 2^a ed., Wiley-VCH, New York, 1999.
98. DESPAGNE, F.; MASSART, D. L. "Neural Networks in Multivariate Calibration", **Analyst**, 123: 157R – 178R (1998).
99. LEVINE, E. R.; KIMES, D. S.; SIGILLITO, V. G. "Classifying Soil Structure Using Neural Networks", **Ecol. Model.**, 92: 101 – 108 (1996).
100. TAMARI, S.; WOSTEN, J. H. M.; RUIZSUAREZ, J. C. "Testing an Artificial Neural Network for Predicting Soil Hydraulic Conductivity", **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 60: 1732 – 1741 (1996).
101. LUINGE, H. J.; LEUSSINK, E. D.; VISSER, T. "Trace-level Identity Confirmation from Infrared Spectra by Library Searching and Artificial Neural Networks", **Anal. Chim. Acta**, 345: 173 – 184 (1997).
102. KOVÁCS, Z. L. **Redes Neurais Artificiais Fundamentos e Aplicações**, 2^a ed., São Paulo, Brasil, 1996.
103. ZUPAN, J.; GASTEIGER, J. **Neural Networks for Chemists: An Introduction**, VCH, New York, 1993.
104. PULIDO, A.; RUISÁNCHEZ, I.; RIUS, F. X. "Radial basis functions applied to the classification of UV-visible spectra", **Anal. Chim. Acta**, 388: 273-281 (1999).
105. LOUKAS, Y. L. "Radial basis function network in host-guest interactions: instant and accurate formation constant calculations", **Anal. Chim. Acta**, 417: 221-229 (2000).
106. ORR, M. J. L. **Introduction to Radial Basis Function Networks**, Centre for Cognitive Science, Edinburg University, 1996. URL: <http://www.anc.ed.ac.uk/~mjo/papers/rbf.html>.
107. HUTTER, H.; STUBBINGS, T. "Classification of analytical images with radial basis function networks and forward selection", **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, 49: 163-172 (1999).
108. ORR, M. J. L. **MATLAB Routines for Subset Selection and Ridge Regression in Linear Neural Networks**, Centre for Cognitive Science, Edinburg University, 1996. URL: <http://www.anc.ed.ac.uk/~mjo/papers/rbf.html>.

109. LOUKAS, Y. L. "Radial basis function network in host-guest interactions: instant and accurate formation constant calculations", *Anal. Chim. Acta*, 417: 221-229 (2000).
110. REMOLÀ, J. A.; LOZANO, J.; RUISANCHEZ, I.; LARRECHI, M. S.; RIUS, F. X.; ZUPAN, J. "New chemometric tools to study the origin of amphorae produced in the Roman Empire", *Trac. Trend. Anal. Chem.*, 15 (3): 137-151 (1996).
111. RUISÁNCHEZ, I.; LOZANO, J.; LARRECHI, M. S.; RIUS, F. X.; ZUPAN, J. "On-line automated analytical signal diagnosis in sequential injection analysis systems using artificial neural networks", *Anal. Chim. Acta*, 348: 113-127 (1997).
112. RUISÁNCHEZ, I.; POTOKAR, P.; ZUPAN, J. "Classification of energy dispersion x-ray spectra of mineralogical samples by artificial neural networks", *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 36 (2): 214-220 (1996).
113. ZUPAN, J.; NOVIC, M.; RUISÁNCHEZ, I. "Kohonen and Counterpropagation Artificial Neural Networks in Analytical Chemistry", *Chemom. Int. Lab. Syst.*, 38: 1-23 (1997).
114. Boletim Técnico do Instituto Agronômico de Campinas, Métodos de Análise de Solo, 1983.
115. MATLAB 5.3. The Mathworks, Natick, MA, USA, 1999.
116. DEMUTH, H.; BEALE, M. **Neural Network Toolbox for use with Matlab v. 3.0**, User's guide, Natick, MA, USA, 1997.
117. WISE, B. M.; GALLAGHER, N. B. **PLS_Toolbox 2.0**, Manson, WA, USA, 1998.
118. ZUPAN, J. "Program K-CTR for Kohonen and Counter propagation ANN's". Report-KI DN-1452, 1994.
119. BARNES, R. J.; DHANOA, M. S.; LISTER S. J. "Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra", *Appl. Spectrosc.*, 43 (5): 772-777 (1989).
120. GELADI, P.; MACDOUGALL, D.; MARTENS, H. "Linearization and scatter-correction for near-infrared reflectance spectra of meat", *Appl. Spectrosc.*, 39 (3): 491-500 (1985).
121. SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. "Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures", *Anal. Chem.*, 36 (8): 1624-1639 (1964).

-
122. KENNARD, R. W.; STONE, L. A. "Computer aided design of experiments", **Technom.**, 11 (1): 137-148 (1969).