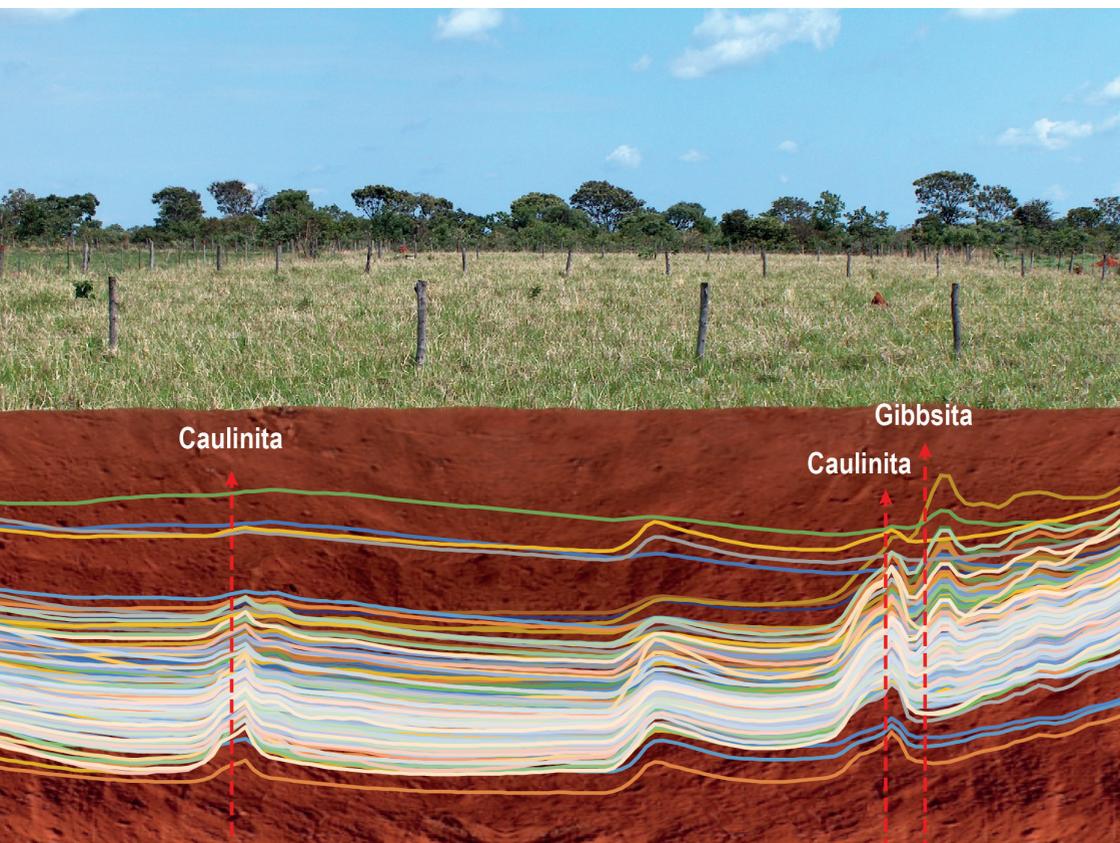


Predição da Granulometria e Mineralogia de Latossolos do Cerrado Utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo



ISSN 1676-918X
ISSN online 2176-509X
Novembro, 2015

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Centro de Pesquisa Agropecuária dos Cerrados
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

***Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento* 326**

Predição da Granulometria e Mineralogia de Latossolos do Cerrado Utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo

Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame
Robélio Leandro Marchão
Osmar Rodrigues Brito
Eder de Souza Martins
Thierry Becquer

Embrapa Cerrados
Planaltina, DF
2015

Exemplar desta publicação disponível gratuitamente no link:
http://bbeletronica.cpac.embrapa.br/versaomodelo/html/2015/bolpd/bold_323.shtml

Embrapa Cerrados

BR 020, Km 18, Rod. Brasília/Fortaleza
Caixa Postal 08223
CEP 73310-970 Planaltina, DF
Fone: (61) 3388-9898
Fax: (61) 3388-9879
www.embrapa.br/cerrados
www.embrapa.br/fale-conosco/sac/

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: *Claudio Takao Karia*
Secretária executiva: *Marina de Fátima Vilela*
Secretárias: *Maria Edilva Nogueira*
Alessandra S. Gelape Faleiro

Supervisão editorial: *Jussara Flores de Oliveira Arbues*
Revisão: *Jussara Flores de Oliveira Arbues*
Normalização bibliográfica: *Rejane Maria de Oliveira*
Editoração eletrônica: *Wellington Cavalcanti*
Capa: *Wellington Cavalcanti*
Foto(s) da capa: *Robélio Leandro Marchão*
Impressão e acabamento: *Alexandre Moreira Veloso*
Divino Batista de Souza

1ª edição

1ª impressão (2015): 100 exemplares
Edição online (2015)

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Embrapa Cerrados

P922 Predição da granulometria e mineralogia de latossolos do Cerrado utilizando espectroscopia de infravermelho próximo / Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame... [et al.]. – Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2015.

25 p. – (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Cerrados, ISSN 1676-918X, ISSN online 2176-509X, 326).

1. Classificação do solo. 2. Granulometria. 3. Mineralogia. I. Marchão, Robélio Leandro. II. Brito, Osmar Rodrigues. III. Martins, Eder de Souza. IV. Becquer, Thierry. V. Série. VI. Embrapa Cerrados.

631.47 – CDD-21

©Embrapa 2015

Sumário

Resumo	5
Abstract.....	6
Introdução.....	7
Material e Métodos.....	9
Amostragem e análise do Solo.....	9
Obtenção dos espectros NIRS	12
Criação do modelo de predição	12
Resultados e Discussão.....	13
Análises de referência	13
Etapas de calibração e validação	16
Conclusões.....	22
Agradecimentos	22
Referências	22

Predição da Granulometria e Mineralogia de Latossolos do Cerrado Utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo

*Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame¹; Robélio Leandro Marchão²;
Osmar Rodrigues Brito³; Eder de Souza Martins⁴; Thierry Becquer⁵*

Resumo

A espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIRS) tem sido usada como um método rápido para avaliar vários constituintes do solo. No entanto, poucos estudos têm utilizado o NIRS no estudo da textura e mineralogia de solos tropicais. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial do NIRS como uma ferramenta para predição da granulometria e da mineralogia de Latossolos desenvolvidos sobre diferentes materiais de origem na região do Cerrado. Um total de 148 amostras de solo foram coletadas nas camadas de 0 cm a 20 cm e 60 cm a 80 cm de profundidade de solos sob pastagem da região do Cerrado e obtidos os espectros na faixa do infravermelho próximo em intervalos de comprimentos de onda de 2 nm. A granulometria foi determinada pelo método da pipeta, seguindo os procedimentos descritos nos manuais da Embrapa. A mineralogia foi determinada por análise termogravimétrica (ATG) e estimada a partir dos teores de ferro, alumínio e silício, determinados por ataque sulfúrico. Os conteúdos de argila, gibbsita, determinada pela análise termogravimétrica, e caulinita, determinada pelo ataque sulfúrico, foram preditos com sucesso a partir de dados de NIRS. A espectroscopia NIRS é uma ferramenta ágil e com o potencial para ser aplicada em larga escala nos estudos de granulometria, mineralogia e classificação de solos intemperizados.

Termos para indexação: ataque sulfúrico, análise termogravimétrica, caulinita, gibbsita, PLS, espectroscopia NIRS.

¹ Engenheiro-agrônomo, doutor em Agronomia, professor da Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR.

² Engenheiro-agrônomo, doutor em Agronomia, pesquisador da Embrapa Cerrados, Planaltina, DF.

³ Engenheiro-agrônomo, doutor em Agronomia, professor da Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR.

⁴ Geólogo, doutor em Geologia, pesquisador da Embrapa Cerrados, Planaltina, DF.

⁵ Engenheiro-agrônomo, doutor em Pedologia, pesquisador do Institut de Recherche pour le Développement (IRD), France.

Prediction of Soil Texture and Mineralogy in Cerrado Oxisols Using Near Infrared Reflectance Spectroscopy

Abstract

Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) has been used as a fast method to evaluate various soil properties. However, very few studies have used NIRS as a predictor of the textural and mineralogical content of tropical soils. The objective of this study was to investigate the potential use of NIRS as a tool for assessment soil texture and mineralogy of a wide range of Oxisols under pastures from Cerrado region, central Brazil. The reflectance (at 2 nm intervals) of the 148 soil samples in the NIR region, were taken from 0.0 to 0.2 and 0.6 to 0.8-m depth. Soil texture was measured using the pipette method and mineralogy by thermo gravimetric analysis and indirectly calculated from the elements extracted by sulfuric acid extraction. Our results show that for soil sampling corresponding to a large-scale map and taking into account the variability of Oxisols over a wide region, NIRS can predict accurately clay, gibbsite determined by thermo gravimetric analysis and kaolinite determined by sulfuric acid extraction. The overall results of our study, carried out at a large regional scale, showed that NIRS could be used to rapidly measure several mineralogical and physical-chemical properties of Oxisols.

Index terms: sulfuric acid extraction, thermogravimetric analysis, kaolinite, gibbsite, PLS, NIR spectroscopy.

Introdução

Historicamente, a compreensão sobre o comportamento do solo foi baseada em métodos clássicos de análises de laboratório, considerados demorados e dispendiosos. Mais recentemente, métodos espectroscópicos têm sido amplamente estudados e recomendados para avaliar vários constituintes do solo, por serem mais rápidos, não destrutivos e por não utilizar extratores químicos prejudiciais ao ambiente, o que os torna vantajosos em relação aos métodos tradicionais (VISCARRA ROSSEL et al., 2006b).

Técnicas espectroscópicas podem viabilizar uma caracterização simultânea de várias propriedades químicas do solo, tais como, as concentrações de carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S) e microelementos (CHANG et al., 2001; SHEPHERD & WALSH, 2002; VISCARRA ROSSEL et al., 2006b), pH e condutividade elétrica (CE) (MORÓN; COZZOLINO, 2003). Alguns estudos têm indicado previsões satisfatórias dos conteúdos totais de C e N total dos solos (BRUNET et al., 2007; MADARI et al., 2005; MARCHÃO et al., 2011; MORÓN; COZZOLINO, 2003). Outros autores (BROWN et al., 2006; SHEPHERD; WALSH, 2002) também obtiveram bons resultados na predição da granulometria do solo e na quantificação dos óxidos de ferro (VISCARRA ROSSEL et al., 2009), bem como na distinção entre a hematita e a goethita (BEN-DOR et al., 2006). Franceschini et al. (2013) ressaltaram a viabilidade da predição dos teores de argila e areia por espectroscopia e destacaram o potencial destes atributos para auxiliar a caracterização do solo.

Embora vários estudos já tenham demonstrado o potencial da espectroscopia na determinação de alguns atributos do solo, poucos estudos foram realizados no Brasil visando construir um modelo global que possa ser aplicado na predição da textura e mineralogia dos Latossolos, classe de solo mais abrangente do País (KER, 1997).

Os Latossolos (SANTOS et al., 2013), equivalente aos Oxisols (SOIL SURVEY STAFF, 2006), são a classe que melhor representa a expressão

dos processos pedogenéticos desenvolvidos nas regiões tropicais úmidas, formados por intenso intemperismo químico e que apresentam atributos devido ao efeito integrado de perda de sílica e concentração de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, dessilicatação e ferralitização, respectivamente (VAN BREEMEN; BUURMAN, 1998). De acordo com Santos et al. (2013), os Latossolos apresentam baixos K_i [$SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$] e K_r (SiO_2/Al_2O_3), baixa capacidade de troca de cátions, argila de atividade baixa e baixo teor de minerais primários intemperizáveis.

Na classificação de solos, a textura e a mineralogia constituem atributos diagnósticos que permitem classificar os solos em níveis categóricos elevados. A textura é utilizada no primeiro nível categórico (Ordem), em que, para os Latossolos, não são admitidos teores de argila abaixo de 150 g kg^{-1} . A relação silte/argila pode expressar o grau de intemperismo do solo, e é utilizada, por exemplo, na identificação de horizonte Bincipiente (Bi).

A mineralogia também é um parâmetro chave, uma vez que atua na capacidade dos solos em reter elementos nutricionais de plantas ou mesmo elementos contaminantes. Latossolos ricos em hematita, como os encontrados sobre basalto, são bem drenados e classificados como Latossolos Vermelhos no segundo nível categórico. Já os Latossolos ricos em caulinita, como os encontrados nos Tabuleiros Costeiros e na Amazônia, são descritos como coesos e classificados como Latossolos Amarelos e Latossolos Vermelho Amarelos (KER, 1997). O grau de intemperismo, que pode ser expresso pelas relações K_i e K_r , também são atributos utilizados no processo de classificação dos solos.

Dessa forma, o desenvolvimento de ferramentas e técnicas mais rápidas e eficazes que facilitem o conhecimento das características texturais e mineralógicas do solo são fundamentais em qualquer estudo que envolva este recurso natural. Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar o uso da espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIRS) para estimar a granulometria e atributos mineralógicos em Latossolos da região do Cerrado desenvolvidos sobre vários materiais de origem.

Material e Métodos

Amostragem e análise do Solo

Um total de 148 amostras deformadas foram coletadas nas camadas de 0 cm a 20 cm e 60 cm a 80 cm em áreas de pastagens localizadas em duas regiões: às margens das rodovias GO-060 e BR-154, entre os municípios de Goiânia, GO e Barra do Garças, MT ($15^{\circ}34'40''\text{S}$ a $16^{\circ}39'34''\text{S}$ e $49^{\circ}20'48''\text{W}$ a $52^{\circ}17'52''\text{W}$) e nos municípios de Unai e Paracatu, noroeste de Minas Gerais ($16^{\circ}35'24''\text{S}$ a $16^{\circ}52'48''\text{S}$ e $46^{\circ}27'36''\text{W}$ a $46^{\circ}48'36''\text{W}$) (Figura 1). As duas regiões de coleta representam as superfícies geomórficas Sul Americana e Velhas, representativas dos principais processos pedogenéticos que ocorrem na região do Cerrado (MARQUES et al., 2004). Os solos mais representativos dessas superfícies são os Latossolos e os Argissolos. O principal fator de diferenciação dessas duas classes é a posição na paisagem. Os Latossolos estão localizados geralmente em relevos mais planos, enquanto os Argissolos ocorrem geralmente em relevos suave ondulados a ondulados (SANTOS et al., 2013).

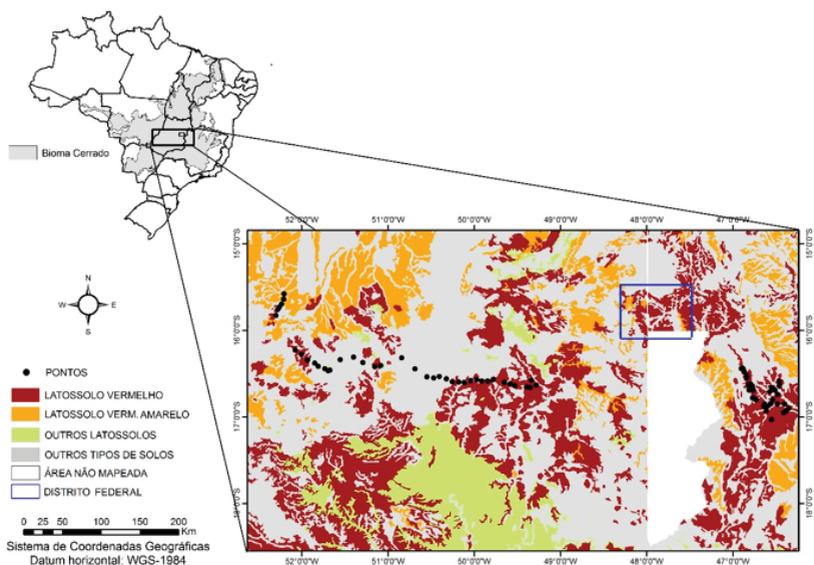


Figura 1. Mapa do Brasil com destaque para o Bioma Cerrado e as áreas de amostragem de solo.

Para a definição e localização dos pontos de amostragem, foram consultados mapas geológicos e pedológicos, tendo sido selecionados apenas locais compostos pela classe dos Latossolos. As amostras foram coletadas apenas em relevos planos ou suavemente ondulados. Todas as áreas selecionadas estavam ocupadas por pastagens e os pontos de amostragem foram georreferenciados com auxílio de equipamento GPS. A identificação dos solos foi baseada na observação de campo dos horizontes diagnósticos destes solos e determinações analíticas, como a granulometria e a razão molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ki) obtida por ataque sulfúrico. Detalhes sobre a classificação dos solos utilizados estão apresentados em Vendrame et al. (2010).

A análise textural foi realizada seguindo-se metodologia descrita em Claessen (1997), pelo “método da pipeta”. Para a análise mineralógica empregou-se a análise termogravimétrica (ATG), que de acordo com Karathanasis e Hajek (1982), é a metodologia padrão recomendada para quantificação de gibbsita e caulinita. Para tanto, foi utilizado um aparelho TGA-50 Shimadzu. A partir da quantificação de gibbsita e caulinita, foi calculada a razão de caulinita / (caulinita + gibbsita) ($\text{RC}_{\text{Gb}^{\text{atg}}}$).

Os teores de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 foram estimados após a extração com ácido sulfúrico (1:1 razão em volume água/ H_2SO_4 destilada). A extração por ácido sulfúrico é amplamente utilizada no Brasil para a caracterização quantitativa da mineralogia de solos altamente intemperizados (REATTO et al., 2008). Os resultados foram utilizados para calcular os conteúdos de caulinita, gibbsita, goethita e hematita, esses dois últimos com a integração dos resultados do ataque sulfúrico e das cores (matiz, valor e croma) de acordo com as seguintes equações (SANTANA, 1984):

Caulinita (Ct) = $(\text{SiO}_2 \times 100) / 46,55613$; em que:

- SiO_2 = resultado do ataque sulfúrico.
- 45,55613 = percentagem de sílica na caulinita.

$\% \text{Al}_2\text{O}_3$ da caulinita = $(\% \text{ da caulinita} \times 39,497995) / 100$

Gibbsita (Gb) = diferença de $Al_2O_3 \times 100 / (65,37574)$; em que:

- Diferença de $Al_2O_3 = \% Al_2O_3$ (ataque sulfúrico) – $\% Al_2O_3$ da caulinita.

Goethita (Gt) = Fe_2O_3 (ataque sulfúrico) – $(1 - H/G) / (0,8989 + 0,1011 H/G)$; em que:

- $H/G =$ razão hematita/goethita.

Razão hematita/goethita (**H/G**) = $(Hm/Hm + Gt) = \frac{FV - 3,05}{8,33}$, em que:

$FV = M^* + CV$, em que:

- $FV =$ fator de vermelho.
- $C =$ croma.
- $V =$ valor.

Os valores de M^* utilizados constam na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de M^* para cálculo do fator de vermelho, com base no matiz dos solos, proposto por Santana (1984).

M^*	Matiz
10	10 R
7,5	2,5 YR
5	5,0 YR
2,5	7,5 YR
0	10 YR

Hematita (Hm) = Fe_2O_3 (ataque sulfúrico) – $0,8989 \times Gt\%$

Foram calculadas ainda as relações caulinita / (caulinita + gibbsita) a partir do ataque sulfúrico ($R_{CGb^{as}}$), $Ki (SiO_2 / Al_2O_3)$ e $Kr [SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)]$.

Obtenção dos espectros NIRS

As amostras foram analisadas em um espectrômetro Foss NIRSystems 5000 (Silver Spring, MD, USA) para obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho que compreendeu os comprimentos de ondas entre 1.100 nm e 2.500 nm. As amostras (< 2 mm) foram deixadas em estufa a 40 °C por 24 horas (TFSE) e, após secagem, para padronização do conteúdo de água, uma alíquota de 5 g foi escaneada em uma cubeta cilíndrica de 50 mm de diâmetro com uma janela de quartzo. Os dados espectrais foram registrados no modo de reflectância (R) do equipamento para compor um espectro com 700 pontos divididos em comprimentos de onda a cada 2 nm. Os dados obtidos foram expressos em absorbância (A), representados pelo logaritmo do inverso da reflectância ($A = \log [1/R]$).

Criação do modelo de predição

Os dados espectrais foram analisados utilizando o software WinISI III v. 1.61e (Foss NIR Systems/Tecator Infracsoft International, LLC, Silver Spring, MD, USA). Uma derivação foi aplicada aos dados para reduzir a variação de base e potencializar as variações ao longo do espectro (REEVES et al., 2002). A primeira e a segunda derivadas foram aplicadas em conjunto com uma transformação normal padrão da variância (SNV), visando reduzir o efeito do tamanho de partículas e retirar o efeito de tendência linear e curvilínea de cada espectro (BARNES et al., 1989). Uma análise de componentes principais (ACP) foi aplicada no conjunto das 148 amostras e as componentes principais resultantes foram utilizadas para medir a distância de Mahalanobis (H). O valor de H permitiu testar a homogeneidade dos dados. As amostras com um valor de H superior a três foram consideradas “outliers” espectrais e eliminadas do modelo (SHENK; WESTERHAUS, 1991a). Assim, 100 amostras foram selecionadas como as mais representativas de toda a população e posteriormente utilizadas pelo software para construir o modelo de calibração. As demais amostras correspondentes ao conjunto de validação foram utilizadas para avaliação da acurácia de predição do modelo.

Uma regressão por quadrados mínimos parciais modificada (mPLS) foi utilizada para correlacionar os valores de referência com os dados espectrais do conjunto de calibração (SHENK; WESTERHAUS, 1991b). Um procedimento de validação cruzada foi realizado para determinar o número ótimo de termos no qual o erro de predição para o modelo de regressão é minimizado. A performance do modelo de calibração foi expressa pelo erro padrão da calibração (*standard error of calibration* - SEC), pelo coeficiente de determinação da calibração (R^2), pelo erro padrão da validação cruzada (SECV) e ainda pela taxa de desvio de performance (RPD), que expressa a relação entre o desvio padrão e o valor de SECV. Conforme classificação de Chang et al. (2001), modelos com valores de RPD maiores que 2,0 são classificados como ótimos para predição. Finalmente, a acurácia do modelo foi avaliada por meio do conjunto de validação, utilizando o erro padrão da predição (*standard error of prediction* - SEP), o R^2 da validação e o coeficiente de variação (CV), que é a relação de SEP com a média dos valores de referência expressa em percentual (MORRA et al., 1991).

Resultados e Discussão

Análises de referência

Os valores médios, a amplitude e o desvio-padrão para a granulometria e a mineralogia estão apresentados na Tabela 1.

O conteúdo de argila variou de 170 a 820 g kg⁻¹, com média de 480 g kg⁻¹. A amplitude observada pode ser explicada pela grande extensão da área de amostragem, em que há influência de diferentes materiais de origem e condições de drenagem. As classes texturais são definidas de acordo com o conteúdo de argila, em muito argilosa (argila > 600 g kg⁻¹), argilosa (350 g kg⁻¹ < argila < 600 g kg⁻¹) e média (150 g kg⁻¹ < argila < 350 g kg⁻¹) (SANTOS et al., 2013). De acordo com esse critério, os solos avaliados apresentam textura variando de média até muito argilosa.

Tabela 1. Estatística descritiva dos atributos do solo em amostras oriundas de Latossolos do Cerrado utilizadas para calibração e validação do equipamento.

Constituinte	Média	DP	Assim- tria	Curtose	Mínimo	Mediana	Máximo
Argila / g kg ⁻¹	479,66	157,39	0,05	-0,87	170,00	460,00	820,00
Silte / g kg ⁻¹	79,05	47,92	0,57	0,03	0,00	70,00	220,00
Areia fina/ g kg ⁻¹	301,63	118,73	0,17	-0,38	50,00	300,00	610,00
Areia grossa / g kg ⁻¹	139,66	107,97	1,02	0,39	20,00	110,00	500,00
Caulinita ^{atg} / g kg ⁻¹	282,60	89,40	0,39	-0,28	106,50	272,40	553,30
Gibbsita ^{atg} / g kg ⁻¹	114,17	78,08	0,78	0,15	9,50	100,40	352,70
R _{CGb} ^{atg} / g kg ⁻¹	0,73	0,14	-0,44	-0,73	0,39	0,75	0,95
Caulinita ^{as} / g kg ⁻¹	243,30	91,50	2,30	-8,60	66,60	238,40	464,0
Gibbsita ^{as} / g kg ⁻¹	103,60	66,10	5,00	-0,90	0,00	98,80	293,60
Goethita ^{as} / g kg ⁻¹	48,02	30,41	1,32	2,70	1,65	43,71	182,99
Hematita ^{as} / g kg ⁻¹	33,50	34,74	3,03	13,51	0,00	27,57	229,47
K _r ^{as}	1,22	0,43	0,16	0,29	0,35	1,24	2,84
K _r ^{as}	0,94	0,35	0,17	0,40	0,15	0,95	2,26
R _{CGb} ^{as}	0,70	0,19	-0,39	-0,25	0,26	0,73	1

DP: Desvio-padrão; atg: análise termogravimétrica; as: ataque sulfúrico; R_{CGb} = relação caulinita / (caulinita + gibbsita).

A composição mineralógica obtida com dados de análise termogravimétrica revelou teores médios de 283 g kg⁻¹ para caulinita e 114 g kg⁻¹ para gibbsita, com amplitudes entre 106 e 553 g kg⁻¹ e 9 g kg⁻¹ e 352 g kg⁻¹, respectivamente (Tabela 2). A relação R_{CGb}^{atg} apresentou média de 0,75, com amplitude entre 0,39 e 0,94, ressaltando a mineralogia caulínítica dos solos estudados e corroborando dados apresentados por Gomes et al. (2004) que sugeriram cautela na generalização acerca da riqueza em gibbsita dos solos da região do Cerrado.

De maneira geral, os Latossolos desenvolvidos nas superfícies mais antigas e estáveis (topo superior da chapada) são os mais intemperizados, enquanto os encontrados nas superfícies erosionais (encosta superior) ou deposicionais recentes (calha aluvial) são menos

evoluídos. Os encontrados na segunda superfície geomórfica estável (encosta inferior) apresentam estágio intermediário de alteração. Reatto et al. (2008) apresentaram um estudo detalhado sobre a variação da mineralogia da fração argila de Latossolos na região do Cerrado, relacionando as variações com a idade das superfícies geomorfológicas em escala regional e as condições hidráulicas ao longo das topossequências em escalas locais.

Tabela 2. Estatística descritiva da mineralogia da fração argila nas amostras estudadas de Latossolos do Cerrado.

Constituinte	Média	DP	Assimetria	Curtose	Mínimo	Mediana	Máximo
Caulinita ^{atg} / g kg ⁻¹	282,60	89,40	0,39	-0,28	106,50	272,40	553,30
Gibbsita ^{atg} / g kg ⁻¹	114,17	78,08	0,78	0,15	9,50	100,40	352,70
R _{Cgb} ^{atg} / g kg ⁻¹	0,73	0,14	-0,44	-0,73	0,39	0,75	0,95
Caulinita ^{as} / g kg ⁻¹	243,30	91,50	2,30	-8,60	66,60	238,40	464,0
Gibbsita ^{as} / g kg ⁻¹	103,60	66,10	5,00	-0,90	0,00	98,80	293,60
Goethita ^{as} / g kg ⁻¹	48,02	30,41	1,32	2,70	1,65	43,71	182,99
Hematita ^{as} / g kg ⁻¹	33,50	34,74	3,03	13,51	0,00	27,57	229,47
K ^{as} / g kg ⁻¹	1,22	0,43	0,16	0,29	0,35	1,24	2,84
K ^{as} / g kg ⁻¹	0,94	0,35	0,17	0,40	0,15	0,95	2,26
R _{Ccb} ^{as} / g kg ⁻¹	0,70	0,19	-0,39	-0,25	0,26	0,73	1

DP: Desvio-padrão; atg: análise termogravimétrica; as: ataque sulfúrico; R_{Cgb} = relação caulinita / (caulinita + gibbsita).

Os teores médios de caulinita e gibbsita calculados após o ataque sulfúrico foram de 238 e 99 g kg⁻¹, com amplitudes entre 67 e 464 g kg⁻¹ e 0 e 294 g kg⁻¹, respectivamente. A relação R_{Cgb} calculada a partir dos dados do ataque sulfúrico apresentou média de 0,73 e amplitude entre 0,26 e 1,00. Foi observada alta correlação entre as razões caulinita / (caulinita + gibbsita) (R_{Cgb}) determinados pelo ataque sulfúrico e pela análise termogravimétrica ($r > 0,85$, dados não apresentados), entretanto os teores de caulinita e gibbsita tendem a ser maiores nos resultados oriundos da ATG pois, em alguns casos, o ácido sulfúrico não consegue dissolver a totalidade desses minerais (REATTO et al., 1999).

Para as relações K_i e K_r dos solos, foram constatadas médias de 1,24 e 0,95, respectivamente, valores coerentes com o elevado grau de intemperismo dos solos avaliados (VENDRAME et al., 2013). Os Latossolos podem ser classificados como cauliniticos (K_i e $K_r > 0,75$) ou gibbsíticos (K_i e $K_r \leq 0,75$) de acordo com os valores das relações K_i e K_r do horizonte Bw. Podem ainda ser classificados como sesquioxídicos ($K_r \leq 0,75$) de acordo com o valor do K_r (SANTOS et al., 2013).

Para goethita e hematita, os teores médios foram de 44 e 28 g kg⁻¹ com amplitudes entre 0 e 229 g kg⁻¹ e 2 e 183 g kg⁻¹, respectivamente. A alta amplitude dos óxidos e hidróxidos de ferro pode ser explicada pela influência de diferentes materiais de origem e condições de drenagem, como discutido anteriormente. Marques et al. (1992) verificaram que, em solos com menor eficiência de drenagem, há predominância de goethita em relação a hematita. Esse processo é explicado pelo fato de a hematita se formar a partir da desidratação da ferrihidrita. Em ambientes mais úmidos, compostos orgânicos podem complexar o ferro e impedir a formação de ferrihidrita, o que explicaria o favorecimento na formação da goethita (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983).

Etapas de calibração e validação

A espectroscopia de reflectância tem sido amplamente utilizada para caracterizar a cor do solo. Alguns estudos utilizaram espectroscopia na faixa do visível e infravermelho para quantificar o teor de óxido de ferro (BEN-DOR et al., 2006; VISCARRA ROSSEL et al., 2009), enquanto Brown et al. (2006) e Viscarra Rossel et al. (2006a) demonstraram eficiência na predição da caulinita na faixa do infravermelho próximo. De acordo com Wu et al. (2010), a espectroscopia de reflectância pode fornecer boa estimativa das propriedades do solo, pois alguns constituintes, como a matéria orgânica e argilas, apresentam regiões bem definidas de absorção.

De acordo com Viscarra Rossel et al. (2006a), a caulinita é responsável por um pico padrão de absorção próximo de 1.400 nm (banda de reflexão entre 1.290 nm e 1450 nm) e um segundo pico em 2.200 nm

(banda de reflexão entre 200 nm e 2.218 nm), enquanto a gibbsita apresenta pico próximo a 2.250 nm (banda de reflexão entre 2.218 nm e 2.290 nm) relativo às ligações Al-OH e O-H de sua estrutura (Figura 2). A goethita, por sua vez, tem absorção fraca, próximo a 1.700 nm (STENBERG et al., 2010). Embora isso seja conhecido, poucos estudos têm utilizado a espectroscopia na predição mineralógica dos solos.

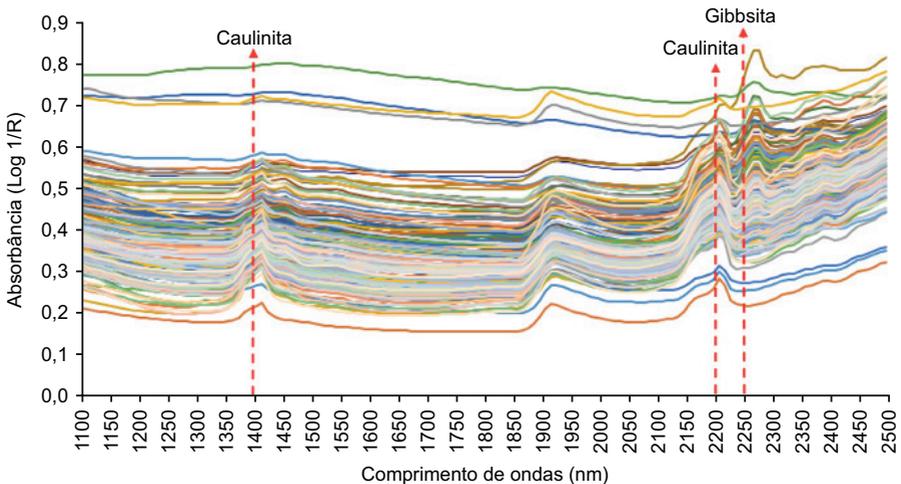


Figura 2. Espectros de absorvância na região do infravermelho próximo (1.100 nm a 2.500 nm) com destaque para as diferentes bandas de reflexão típicas da mineralogia de Latossolos do Cerrado.

Entre as variáveis granulométricas, apenas para a argila foi verificado potencial de predição, com $R^2 = 0,83$ e $RPD = 2,4$ na etapa de calibração e $R^2 = 0,74$ e $RPD = 2,0$ na etapa de validação (Tabela 3, Figura 3). Chang et al. (2001) apresentaram resultados satisfatórios para a granulometria do solo em um conjunto diversificado de amostras de solos dos Estados Unidos. Os modelos insatisfatórios para areia e silte podem ser explicados pelos constituintes encontrados nessas frações, como o quartzo, por exemplo, que apresenta forte albedo e ausência de feições de absorção, o que é geralmente observado nos espectros de solos arenosos (BELLINASO et al., 2010).

Tabela 3. Estatísticas de calibração e validação para a predição de atributos granulométricos de Latossolos do Cerrado.

Constituinte (g kg ⁻¹)	Pré-tratamento	Conjunto de calibração				Conjunto de validação				
		n1	SECV	R ² _c	RPD _c	n2	SEP	R ² _v	RPD _v	SEP%
Argila	SNVD 144	93	64,79	0,83	2,4	42	68,92	0,74	2,0	12
Silte	SNV 144	93	23,79	0,71	1,9	44	39,70	0,46	1,3	49
Areia fina	SNVD 144	92	69,99	0,67	1,7	42	62,53	0,56	1,5	24
Areia grossa	None 144	94	62,31	0,66	1,7	44	54,67	0,72	1,9	51

SNVD 144 = transformação normal padrão da variância com “de-trending”, derivada de 1ª ordem, “gap” = 4, “smooth” = 4; SNV 144 = transformação normal padrão da variância, derivada de 1ª ordem, “gap” = 4, “smooth” = 4, “none” 144 = sem transformações, derivada de 1ª ordem, “gap” = 4, “smooth” = 4; n1: número de amostras utilizadas na etapa de calibração após a eliminação de “outliers”; SECV: erro padrão da validação cruzada; R²_c = Coeficiente de determinação do erro padrão da validação cruzada; RPD_c = taxa de desvio de performance do erro padrão da validação cruzada; n2: número de amostras utilizadas da etapa de validação; SEP = erro padrão da validação; R²_v = Coeficiente de determinação do erro padrão da validação; RPD_v = taxa de desvio de performance do erro padrão da validação; SEP% = taxa do erro padrão em relação à média.

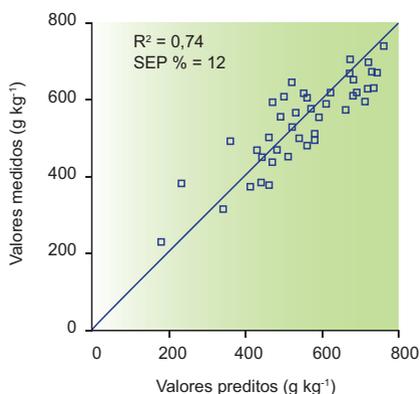


Figura 3. Comparação dos teores totais de argila (a) medidos pelo método de referência (pipeta) e os valores preditos pelo modelo gerado a partir da espectroscopia NIRS.

Dos 10 atributos mineralógicos avaliados (Tabela 4), seis foram preditos com sucesso: gibbsita^{atg}, RCGb^{atg}, caulinita^{sa}, RCGb^{as}, Ki^{as}, Kr^{as}, com R²_c > 0,75 e RPD_c ≥ 2.0 e R²_v ≥ 0,80, RPD_v ≥ 2.0 e SEP < 25%. Caulinita^{atg} e gibbsita^{sa} foram moderadamente preditos (0,62 ≤ R²_v ≤ 0,78, 1,6 ≤

RPD_v ≤ 2,0 e 13 de SEP ≤ 29 %), enquanto hematita^{sa} e goethita^{sa} não apresentaram resultados satisfatórios (Figuras 4, 5 e 6).

Tabela 4. Estatísticas de calibração e validação para predição de atributos mineralógicos de Latossolos do Cerrado.

Constituinte	Pré-tratamento	Conjunto de calibração				Conjunto de validação				
		n1	SECV	R ² _c	RPD _c	n2	SEP	R ² _v	RPD _v	SEP%
Caulinita ^{atg} / g kg ⁻¹	None 144	92	45,49	0,68	1,8	44	53,37	0,74	1,8	18
Gibbsita ^{atg} / g kg ⁻¹	SNVD 144	91	21,12	0,90	3,2	42	30,99	0,86	2,5	24
RCGb ^{atg} / g kg ⁻¹	SNV 21010	89	0,02	0,98	6,6	41	0,02	0,98	7,2	3
Caulinita ^{as} / g kg ⁻¹	None 144	94	38,11	0,82	2,4	44	40,65	0,83	2,3	17
Gibbsita ^{as} / g kg ⁻¹	SNV 21010	87	28,97	0,73	1,9	41	32,33	0,78	2,0	29
Goethita ^{as} / g kg ⁻¹	SNV 155	90	14,72	0,37	1,3	44	22,32	0,56	1,5	45
Hematita ^{as} / g kg ⁻¹	MSC 144	81	12,84	0,51	1,4	44	14,18	0,60	1,6	38
Ki ^{as}	MSC 001	84	0,17	0,85	2,6	44	0,15	0,84	2,3	12
Kr ^{as}	MSC 001	85	0,12	0,87	2,8	44	0,11	0,87	2,6	11
RCGb ^{as}	MSC 001	84	0,07	0,88	2,9	44	0,07	0,83	2,2	10

DP: Desvio-padrão; atg: análise termogravimétrica; as: ataque sulfúrico; RCGb = relação caulinita / (caulinita + gibbsita).

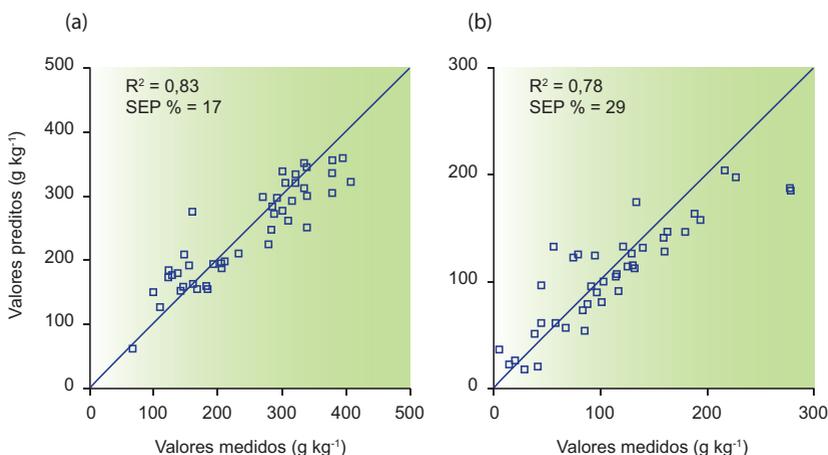


Figura 4. Comparação dos teores de caulinita (a) e gibbsita (b) calculados a partir do ataque sulfúrico e valores preditos pelo modelo PLS gerado a partir da espectroscopia NIRS.

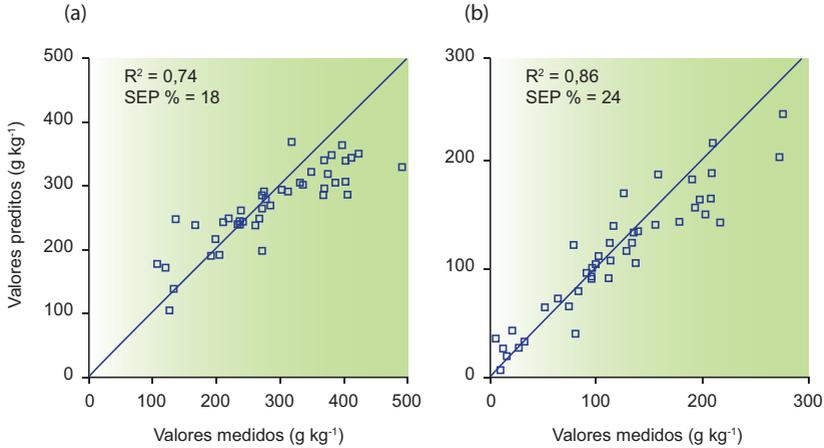


Figura 5. Comparação dos teores de caulinita (a) e gibbsita (b) calculados a partir da análise termogravimétrica e valores preditos pelo modelo PLS gerado a partir da espectroscopia NIRS.

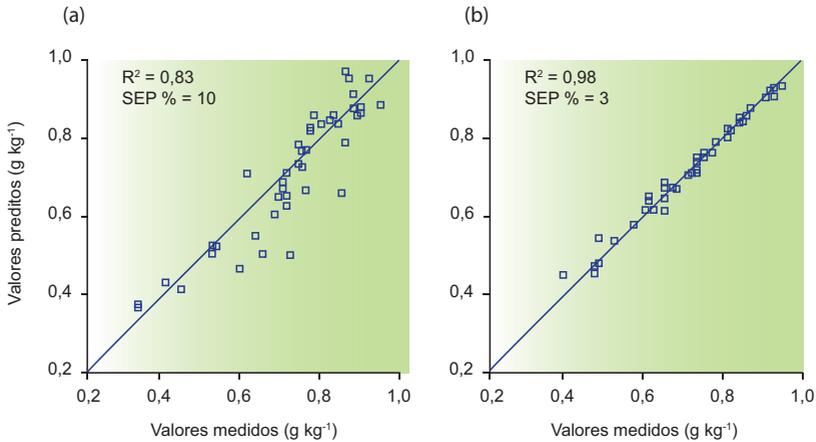


Figura 6. Comparação das relações caulinita/caulinita + gibbsita (R_{CGb}) calculada por ataque sulfúrico (a) e por análise termogravimétrica (b) e valores preditos pelo modelo PLS gerado a partir da espectroscopia NIR.

Comparando os resultados dos constituintes obtidos a partir da análise ATG, verifica-se maior potencial de predição para gibbsita do que para caulinita. Isto resulta provavelmente da interferência da illita na determinação da caulinita por meio de ATG, pois esses dois minerais

perdem água no mesmo intervalo de temperatura, influenciando os resultados. No caso da gibbsita, a reação endotérmica, decorrente da desidroxilação, ocorre a aproximadamente 300 °C a 320 °C, enquanto o da goethita ocorre a 380 °C. Apesar de o intervalo de reação da gibbsita e da goethita serem próximos, a interferência para a quantificação de gibbsita é mínima. A gibbsita contém aproximadamente 40% de água na forma de hidróxido, enquanto a goethita apresenta entre 10% e 12%. Ademais, a maioria dos solos utilizados neste estudo apresentaram baixos teores de goethita. O intervalo de reação da gibbsita é estreito, enquanto da goethita é mais largo. Outro fato que diminui a interferência com a gibbsita é a elevada substituição de Al na goethita. Goethitas mais aluminosas tendem a apresentar temperaturas mais elevadas de desidroxilação, diminuindo mais ainda o potencial de interferência (FÖLDEVÁRI, 2011). Ao confrontar os resultados da caulinita obtidos com o ataque sulfúrico (média de e 243 g kg⁻¹) com os obtidos pela ATG (283 g kg⁻¹), foi possível verificar que os teores são maiores para o ataque sulfúrico, o que reforça os argumentos apresentados anteriormente. Ademais, a estrutura menos complexa da gibbsita pode ter facilitado a penetração da radiação e reduzido a reflectância especular e difusa.

Em relação à hematita e goethita, o baixo potencial de predição verificado reflete a imprecisão do método de referência utilizado para o cálculo desses minerais. As determinações de goethita e hematita pelo método indireto de Santana (1984) levam em consideração observações da Carta Munsell e o valor do Fe total determinado pelo ácido sulfúrico, que pode extrair Fe de outros minerais (maghemita e ilmenita por exemplo) presentes no solo. De acordo com Sánchez-Marañón et al. (1995), a distância entre as páginas da Carta Munsell que contém os matizes obriga interpolações nem sempre adequadas, prejudicando o cálculo dos índices de vermelho e, dessa forma, os valores de hematita e goethita estimados. Nesse sentido, Campos et al. (2003) sugeriram a utilização de colorimetria ou radiometria para o ajustamento entre o índice de vermelho e os teores de hematita e goethita nos solos.

A predição adequada das relações K_i e K_r é um indicativo de que a espectroscopia NIR poderá ser utilizada na classificação dos solos, uma vez que o K_i do horizonte diagnóstico é um indicador para classificar Bi (Cambissolo) e Bw (Latosolo). Além disso, a classificação em caulínítico, gibbsítico ou sesquioxídico, leva em conta também as relações K_i e K_r (SANTOS et al., 2013).

Conclusões

O conteúdo de argila dos solos, de gibbsita^{atg}, de caulinita^{as} e as relações R_{Cgb}^{atg} , R_{Cgb}^{as} , K_i^{as} , K_r^{as} podem ser preditos pela espectroscopia NIRS com boa acurácia.

O NIRS é uma ferramenta que poderá ser utilizada em larga escala nos estudos e levantamentos de solos em diferentes escalas, bem como no estudo da variabilidade espacial de solos intemperizados.

Agradecimentos

À Rede de Usuários da Espectroscopia no Infravermelho Próximo da Embrapa- NET NIRS (Projeto nº 05.10.08.002.00.00). Ao Projeto CAPES-COFECUB nº 823/14 intitulado "*Spectrosolos*" - Rede metodológica de espectrometria de solos (infravermelho visível, próximo e médio). À Capes, pela concessão de bolsa (Estágio Pós-Doutoral) ao primeiro autor. Ao Engenheiro Didier Brunet do Institut de Recherche pour Le Développement – IRD/França, pelo apoio no tratamento dos dados espectrais.

Referências

BARNES, R. J.; DHANOA, M. S.; LISTER, S. J. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. **Applied Spectroscopy**, Frederick, v. 43, n. 5, p. 772-777, Jul. 1989.

BELLINASSO, H.; DEMATTÊ, J. A. M.; ROMEIRO, S. A. Soil spectral library and its use in soil classification. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 34, n. 3, p. 861-870, May/Jun. 2010.

BEN-DOR, E.; LEVIN, N.; SINGER, A.; KARNIELI, A.; BRAUN, O.; KIDRON, G. J.

Quantitative mapping of the soil rubification process on sand dunes using an airborne hyperspectral sensor. **Geoderma**, Amsterdam, v. 131, n. 1-2, p. 1-21, Mar. 2006.

BROWN, D. J.; SHEPHERD, K. D.; WALSH, M. G.; MAYS, M. D.; REINSCH, T. G. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 132, n. 3-4, p. 273-290, Jun. 2006.

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

CAMPOS, R. C.; DEMATTÊ, J. A. M.; QUARTAROLI, C. F. Determinação indireta do teor de hematita no solo a partir de dados de colorimetria e radiometria. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 38, n. 4, p. 521-528, abr. 2003.

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

CLAESSEN, M. E. C. (Org). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPq, 1997. (EMBRAPA-CNPq. Documentos, 1).

FÖLDVÁRI, M. **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice**. Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011. (Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, 213).

FRANCESCHINI, M. H. D.; DEMATTÊ, J. A. M.; SATO, M. V.; VICENTE, L. E.; GREGO, C. R. Abordagens semiquantitativa e quantitativa na avaliação da textura do solo por espectroscopia de reflectância bidirecional no VIS-NIR-SWIR. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 48, n. 12, p. 1568-1581, dez. 2013.

GOMES, J. B. V.; CURI, N.; MOTTA, P. E. F.; KER, J. C.; MARQUES, J. J. G. S. M.; SCHULZE, D. G. Análise de componentes principais de atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 28, n. 1, p. 137-153, jan./fev. 2004.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 29, n. 1, p. 27-39, 1983.

KARATHANASIS, A. D.; HAJEK, B. F. Revised methods for quantitative determination of minerals in soil clays. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, n. 2, p. 419-425, 1982.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, p. 17-40, 1997.

MADARI, B. E.; REEVES, J. B.; COELHO, M. R.; MACHADO, P. L. O. A.; DE-POLLI, H. Mid- and near-infrared spectroscopic determination of carbon in a diverse set of soils from the Brazilian national soil collection. **Spectroscopy Letters**, Philadelphia, v. 38, n. 6, p. 721-740, 2005.

MARCHÃO, R. L.; BECQUER, T.; BRUNET, D. **Predição dos teores de carbono e nitrogênio do solo utilizando espectroscopia de infravermelho próximo**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2011. (Embrapa Cerrados. Boletim de pesquisa e desenvolvimento, 304).

MARQUES, J. J.; CURTI, N.; LIMA, J. M. Evolução diferenciada de Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Escuro em função da litologia gnáissica na região de Lavras (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 16, p. 235-240, 1992.

MARQUES, J. J.; SCHULZE, D. G.; CURTI, N.; MERTZMAN, A. Major element geochemistry and geomorphic relationships in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 119, n. 3-4, p. 179-195, Apr. 2004.

MORÓN, A.; COZZOLINO, D. Exploring the use of near infrared reflectance spectroscopy to study physical properties and microelements in soils. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 11, n. 1, p. 145-154, 2003.

MORRA, M. J.; HALL, M. H.; FREEBORN, L. L. Carbon and nitrogen analysis of soil fractions using near-infrared reflectance spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, n. 1, p. 288-291, 1991.

REATTO, A.; BRUAND, A.; MARTINS, E. de S.; MULLER, F.; SILVA, E. M. da; CARVALHO JR., O. A.; BROSSARD, M. Variation of the kaolinite and gibbsite content at regional and local scale in Latosols of the Brazilian Central Plateau. **Comptes Rendus Geoscience**, Paris, v. 340, n. 11, p. 741-748, Nov. 2008.

REATTO, A.; MARTINS, E. de S.; GUIMARÃES, E. M.; SPERA, S. T.; SIMM, K. M. C. de B.; CORREIA, J. R. **Variabilidade mineralógica de latossolos na Bacia do Rio Jardim-DF**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 1999. (Embrapa Cerrados. Boletim de pesquisa, 2).

REEVES, J. B.; MCCARTY, G.; MIMMO, T. The potential of diffuse reflectance spectroscopy for the determination of carbon inventories in soils. **Environmental Pollution**, v. 116, p. 277-284, 2002. Supplement.

SÁNCHEZ-MARAÑÓN, M.; DELGADO, G.; DELGADO, R.; PÉREZ, M. M.; MELGOSA, M. Spectroradiometric and visual color measurements of disturbed and undisturbed soil samples. **Soil Science**, Baltimore, v. 160, n. 4, p. 291-303, Oct. 1995.

SANTANA, D. P. **Soil formation in a toposequence of Oxisols from Patos de Minas region, Minas Gerais, Brazil**. 129 f. Thesis (PhD) – Purdue University, West Lafayette.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA,

J. B. de. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2013.

SHENK, J. S.; WESTERHAUS, M. O. Population definition, sample selection, and calibration procedures for near infrared reflectance spectroscopy. **Crop Science**, Madison, v. 31, n. 2, p. 469-474, 1991a.

SHENK, J. S.; WESTERHAUS, M. O. Population structuring of near infrared spectra and modified partial least square regression. **Crop Science**, Madison, v. 31, n. 6, p. 1548-1555, 1991b.

SHEPHERD, K. D.; WALSH, M. G. Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 66, n. 3, p. 988-998, May/June. 2002.

SOIL SURVEY STAFF. **Keys to soil taxonomy**. 10th ed. Washington, DC: USDA, Natural Resources Conservation Service, 2006.

STENBERG, B.; VISCARRA ROSSEL, R. A.; MOUAZEN, A. M.; WETTERLIND, J. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Advances in Agronomy**. New York: Elsevier, 2010. v. 107, p. 163-215.

VAN BREEMEN, N.; BUURMAN, P. **Soil formation**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1998.

VENDRAME, P. R. S.; BRITO, O. R.; GUIMARÃES, M. F.; MARTINS, É. S.; BECQUER, T. Fertility and acidity status of latossolos (oxisols) under pasture in the Brazilian Cerrado. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 82, n. 4, p. 1085-1094, Dec. 2010.

VENDRAME, P. R. S.; BRITO, O. R.; MARTINS, E. S.; QUANTIN, C.; GUIMARÃES, M. F.; BECQUER, T. Acidity control in Latosols under long-term pastures in the Cerrado region, Brazil. **Soil Research**, Victoria, v. 51, n. 4, p. 253-261, 2013.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; CATTLE, S. R.; ORTEGA, A.; FOUAD, Y. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis-NIR spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 150, n. 3-4, p. 253-266, May 2009.

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

VISCARRA ROSSEL, R. A.; WALVOORT, D. J. J.; MCBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 131, n. 1-2, p. 59-75, Mar. 2006b.

WU, C. -Y.; JACOBSON, A. R.; LABA, M.; KIM, B.; BAVEYE, P. C. Surrogate correlations and near-infrared diffuse reflectance sensing of trace metal content in soils. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 209, n. 1-4, p. 377-390, Jun. 2010.

Embrapa

Cerrados

Ministério da
**Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PÁTRIA EDUCADORA

CGPE 12423