



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

MARCOS ANTONIO NERIS COUTINHO

**DETERMINAÇÃO DE TEORES DE NPK NO SOLO POR
ESPECTROSCOPIA COM DIFERENTES FORMAS DE
PREPARO DA AMOSTRA**

CAMPINAS

2018

MARCOS ANTONIO NERIS COUTINHO

**DETERMINAÇÃO DE TEORES DE NPK NO SOLO POR
ESPECTROSCOPIA COM DIFERENTES FORMAS DE
PREPARO DA AMOSTRA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, na Área de Água e Solo.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Rios do Amaral

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO MARCOS ANTONIO NERIS COUTINHO, ORIENTADO PELO PROF. DR. LUCAS RIOS DO AMARAL.

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

C837d Coutinho, Marcos Antônio Neris, 1992-
Determinação de teores de NPK no solo por espectroscopia com diferentes formas de preparo da amostra / Marcos Antônio Neris Coutinho. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Lucas Rios do Amaral.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. LIBS. 2. Fertilidade. 3. Solo. 4. Infravermelho próximo. 5. ATR-FTIR espectroscopia. I. Amaral, Lucas Rios do, 1985-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Determination of NPK contents through spectroscopy techniques and soil sample preparation procedures

Palavras-chave em inglês:

LIBS

Fertility

Soil

Near Infrared

ATR-FTIR spectroscopy

Área de concentração: Água e Solo

Titulação: Mestre em Engenharia Agrícola

Banca examinadora:

Lucas Rios do Amaral [Orientador]

Ronei Jesus Poppi

Rafael Otto

Data de defesa: 19-02-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Agrícola

Este exemplar corresponde à redação final da **Tese de Mestrado** defendida por **Marcos Antonio Neris Coutinho**, aprovada pela Comissão Julgadora em **19 de Fevereiro de 2018**, na Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas.

FEAGRI

Prof. Dr. Lucas Rios do Amaral – Presidente e Orientador
FEAGRI/UNICAMP

Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi – Membro Titular
IC / UNICAMP

Prof. Dr. Rafael Otto – Membro Titular
USP/ Piracicaba

Faculdade de
Engenharia Agrícola
Unicamp

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do discente.

DEDICATÓRIA

À minha noiva, Geziana, pelo apoio incondicional em todos os momentos, principalmente nos de incerteza, muito comuns para quem tenta trilhar novos caminhos. Sem você nenhuma conquista valeria a pena.

Aos meus pais, João Marques e Marlene, que dignamente me apresentaram à importância da família e ao caminho da honestidade e persistência.

Aos meus irmãos, Marcony, Mariele e Mariara, por todo apoio durante esse período.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela graça da vida, oportunidades e pelo privilégio de estar concluindo mais um projeto na minha vida.

À minha família, em especial João Marques e Marlene (pais), Antônio, Guilhermina e Maria Luíza (avós), Nivaldo e Dorite (tios), por todo apoio e paciência.

Aos meus orientadores, Lucas e Márcia, pelos ensinamentos, orientações e conselhos.

Aos mestres que já tive na minha trajetória acadêmica. Sem a dedicação e trabalho de cada um deles eu não seria o profissional que sou hoje.

Aos amigos e colegas de laboratório, Julyane Fontenelli, Marcelo Silva, Thiago Brasco, Micael Felipe, Murilo Grspan, Fernando Alari e Laís Branco, pelo companheirismo e contribuições, de forma direta ou indireta, para a conclusão deste projeto.

Aos colegas do GITAP, pelo companheirismo e compartilhamento de conhecimentos.

Ao professor Edenir Rodrigues, pelos conselhos e contribuições para o desenvolvimento de algumas ideias.

À CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO

A densidade amostral é um parâmetro que governa a capacidade de identificar a variabilidade espacial de propriedades de interesse no solo, essencial para a adoção de práticas de agricultura de precisão, como aplicação de fertilizantes em doses variadas. Sobre isso, novas ferramentas e metodologias para análise de solo com menor consumo de tempo e recursos têm sido idealizadas. O uso de sensores do solo e de métodos espectrométricos têm sido estudados e mostrado resultados promissores em diversos trabalhos, embora apresentando certa limitação na caracterização da fertilidade química dos solos. Desta forma, no presente trabalho foi avaliada a influência de 6 formas de preparo de amostras e 3 métodos espectrométricos para construção de modelos de predição para teores de nitrogênio (N) total e fósforo (P) e potássio (K) disponíveis no solo. Para isso, coletou-se solo em um único local, em uma mata nativa na região de Campinas-SP, o qual foi dividindo em 100 amostras, tratadas com 4 doses de N e 5 de P e K, em um esquema fatorial. Depois do período de reação de 35 dias, as amostras foram secas (45°C ou 105°C) e peneiradas (2, 0,71 ou 0,25 mm), totalizando 6 formas de preparo. Para a obtenção dos espectros foram utilizados três equipamentos: Vis-NIR (350-2500nm); MIR (400-4000cm⁻¹) e LIBS (201,72-981,57nm). Foram criados modelos de regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) para os teores de N total, P e K para avaliar a influência do preparo das amostras e dos métodos espectrométricos utilizados. Em geral, o uso de peneira com malha de 0,25 mm e temperatura de secagem de 105°C propiciaram melhores resultados preditivos, na faixa visível e do infravermelho próximo (Vis-NIR) e do infravermelho médio (MIR) da radiação para P e K. Para o N os resultados tiveram muita flutuação e o melhor desempenho preditivo foi obtido com amostras secas a 105°C e peneiradas em malha de 2 mm. Os modelos Vis-NIR tiveram melhores resultados que os MIR. Não foram obtidos resultados viáveis com a espectroscopia LIBS devido à falta de correlação entre os espectros e os teores disponíveis de K no solo, enquanto para P e N não foram encontradas linhas de resposta viáveis, devido a limitações do detector utilizado no aparelho. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, a melhor temperatura de secagem e tamanho da malha de peneira para o tratamento das amostras são 105°C e 0,25 mm para construção de modelos de predição para P e K disponíveis no solo. Isso mostra que o padrão amplamente utilizado, com secagem a 45°C e uso de peneira com malha de 2 mm não é o que apresenta melhores resultados.

Palavras-chave: LIBS; Vis-NIR; MIR; Fertilidade do solo

ABSTRACT

Sampling density rules the ability to identify the spatial variability of soil properties, essential for the adoption of precision farming practices, such as variable-rate fertilizers application. Thus, new tools and methodologies for soil analysis with less consumption of time and resources have been idealized. The use of soil sensors and spectrometric methods has been studied and shown promising results in several studies, although presenting a certain limitation in the characterization of soil chemical fertility. In this work, the influence of 6 sample preparation methods and 3 spectrometric methods were evaluated for the construction of prediction models for total nitrogen and phosphorus (P) and potassium (K) contents available in the soil. For this, soil was collected in a single site in a native vegetation area in Campinas, SP, which was divided into 100 samples, treated with 4 doses of N and 5 of P and K, in a factorial scheme. After the reaction period of 35 days, the samples were dried (45°C or 105°C) and sieved (2, 0,71 or 0,25 mm), totaling 6 preparation methods. To obtain the spectra were used three equipment: Vis-NIR (350-2500 nm); MIR (400-4000 cm^{-1}) and LIBS (201.72-981.57 nm). Partial Least Squares (PLS) regression models were developed for total N, P and K contents to evaluate the influence of sample preparation and the spectrometric methods used. In general, the use of a sieve with a 0.25 mm mesh and a drying temperature of 105°C provided better predictive results in the visible and near infrared (Vis-NIR) and in the medium infrared (MIR) region of the spectra for P and K. For N the results had much fluctuation and the best predictive performance was obtained with samples dried at 105°C and sieved in 2 mm mesh. Vis-NIR models performed better than MIR's. No viable results were obtained with LIBS spectroscopy due to the lack of correlation between the spectra and the available levels of K in the soil, while for P and N no suitable response lines were found due to limitations of the detector used in the device. According to the results obtained in this work, the best soil sample preparation are drying temperature of 105°C and sieve mesh of 0,25 mm for the construction of prediction models for P and K available in the soil. This shows that the standard protocol widely used with drying at 45°C and use of 2 mm mesh sieve is not the one that gives better results.

Keywords: LIBS; Vis-NIR; MIR; Soil fertility

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Esquemática dos tratamentos utilizados	26
Figura 2. FieldSpec 4 com o MugLight. Em destaque está o MugLight.	27
Figura 3. Espectrorradiômetro Cary 630 equipado com módulo ATR. Em destaque está a forma como as amostras foram dispostas sobre o cristal (a) e o esquema de operação da tecnologia ATR (b).	28
Figura 4. Componentes do equipamento LIBS	29
Figura 5. Representação dos parâmetros utilizados para o cálculo das variáveis para construção dos modelos LIBS. A = área da linha; I = intensidade da linha; r = ruído; s = faixa considerada para o cálculo do limite de detecção.	32
Figura 6. Histogramas dos teores totais de N e disponíveis de P e K observados nas 100 amostras	35
Figura 7. Predição externa dos modelos com melhor qualidade preditiva para N, P e K.	38
Figura 8. Variação na intensidade das linhas de resposta de Fe e Al obtidas pelo LIBS	40
Figura 9. Espectros médios para cada tratamento, em relação às temperaturas de secagem utilizadas, Vis-NIR à esquerda e MIR à direita	41
Figura 10. Erro quadrático médio (MSE) da variância das predições na validação externa dos modelos com melhor qualidade preditiva nas regiões Vis-NIR e MIR. As letras indicam diferença entre os modelos com melhor qualidade preditiva para cada analito, entre métodos espectrorradiométricos distintos. Teste-F ($p < 0,05$)	44
Figura 11. Acomodação das partículas do solo na lupa de leitura do MugLight (Vis-NIR), conforme a malha da peneira utilizada	47
Figura 12. Validação cruzada para o N em função dos tratamentos utilizados para preparo das amostras	63
Figura 13. Validação cruzada para o K em função dos tratamentos utilizados para preparo das amostras	64
Figura 14. Validação cruzada para o P em função dos tratamentos utilizados para preparo das amostras	65
Figura 15. Resíduos dos modelos do N indicados pela validação cruzada em função das formas de preparo das amostras	66
Figura 16. Resíduos dos modelos do K indicados pela validação cruzada em função das formas de preparo das amostras	67
Figura 17. Resíduos dos modelos do P indicados pela validação cruzada em função das formas de preparo das amostras	68
Figura 18. Validação externa dos modelos para N, em função da forma de preparo das amostras	69
Figura 19. Validação externa dos modelos para K, em função da forma de preparo das amostras	70
Figura 20. Validação externa dos modelos para P, em função da forma de preparo das amostras	71
Figura 21. Resíduos dos modelos do N e K indicados pela validação externa em função das formas de preparo das amostras	72

Figura 22. Resíduos dos modelos do P indicados pela validação externa em função das formas de preparo das amostras	73
Figura 23. Correlação média das variáveis utilizadas na construção dos modelos de treinamento nas regiões Vis-NIR e MIR do espectro com os analitos N, P e K	74
Figura 24. Validação cruzada para o N em função dos tratamentos utilizados para preparo das amostras	75
Figura 25. Validação cruzada para o K em função dos tratamentos utilizados para preparo das amostras	76
Figura 26. Validação cruzada para o P em função dos tratamentos utilizados para preparo das amostras	77
Figura 27. Resíduos dos modelos do N indicados pela validação cruzada em função das formas de preparo das amostras	78
Figura 28. Resíduos dos modelos do K indicados pela validação cruzada em função das formas de preparo das amostras	79
Figura 29. Resíduos dos modelos do P indicados pela validação cruzada em função das formas de preparo das amostras	80
Figura 30. Validação externa dos modelos para N, em função da forma de preparo das amostras	81
Figura 31. Validação externa dos modelos para K, em função da forma de preparo das amostras	82
Figura 32. Validação externa dos modelos para P, em função da forma de preparo das amostras	83
Figura 33. Resíduos dos modelos do N e K indicados pela validação externa em função das formas de preparo das amostras	84
Figura 34. Resíduos dos modelos do P indicados pela validação externa em função das formas de preparo das amostras	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados de validação encontrados na literatura para quantificações de NPK, indicando a forma de preparo das amostras utilizado	22
Tabela 2. Análise química do solo coletado	24
Tabela 3. Parâmetros físicos do solo utilizado	24
Tabela 4. Estatísticas básicas dos parâmetros do solo analisados nas 100 amostras	34
Tabela 7. Resultados da calibração e validação cruzada para os modelos Vis-NIR. Modelos com melhor desempenho preditivo em negrito	36
Tabela 8. Resultados da calibração e validação cruzada para os modelos MIR. Modelos com melhor desempenho preditivo em negrito	37
Tabela 9. Correlação média das variáveis calculadas com os teores de K disponível nas amostras (correlações não significativas)	39
Tabela 10. Comparação os RMSE das predições na validação externa conforme o tratamento utilizado nas amostras.	42
Tabela 11. Limites de detecção e de quantificação dos modelos conforme o tratamento utilizado	43
Tabela 12. Estatísticas das análises de P e K realizadas pelos laboratórios participantes, oriundas de três repetições de uma amostra. As estatísticas são apresentadas para quatro amostras de solo distintas. Análises feitas pelos laboratórios avaliados ao longo do ano 2016 antes (A) e depois (D) da exclusão dos valores mais discrepantes e adequação dos resultados aos limites de aceitação. Fonte: adaptado de (CANTARELLA et al., 2017).	45
Tabela 13. Delineamento do experimento fatorial composto central 2 ³	62
Tabela 14. Efeitos calculados para os fatores ganho MCP(1), tempo de atraso (2) e tempo de integração(3) em função do tamanho das malhas das peneiras utilizadas. Teste t a 95%	62

SUMÁRIO

1	Introdução	13
2	Revisão bibliográfica	15
2.1	Agricultura de precisão e o uso de fertilizantes	15
2.2	Espectroscopia Vis-NIR-MIR	17
2.3	Espectroscopia de emissão em plasma induzida por laser (LIBS)	19
2.4	Alguns resultados	20
3	Material e métodos	24
3.1	Técnicas espectroscópicas utilizadas	26
3.1.1	Espectroscopia Vis-NIR	26
3.1.2	Espectroscopia MIR	27
3.1.3	Espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser - LIBS	28
3.2	Construção dos modelos de predição PLS	30
3.2.1	Vis-NIR e MIR	30
3.2.2	LIBS	31
3.3	Avaliação da qualidade dos modelos construídos	33
4	Resultados	33
4.1	Análise química dos dados de referência	33
4.2	Modelos de treinamento e validação cruzada	35
4.2.1	Vis-NIR-MIR	35
4.3	LIBS	38
4.4	Validação externa	41
4.5	Comparação dos resultados em função dos métodos espectrorradiométricos utilizados	43
5	Discussão	44
5.1	Influência das análises de referência na qualidade preditiva dos modelos	44
5.2	Efeito da umidade e do tamanho de partículas na qualidade dos modelos	46
5.3	Resultados dos modelos de predição para N total	47
5.4	Resultados dos modelos de predição para P disponível	48
5.5	Resultados dos modelos de predição para K disponível	50
5.6	Modelos LIBS	51
6	Conclusão	53
	Referências bibliográficas	54
	Apêndice 1 – Planejamento experimental para definir a configuração do aparelho LIBS	62
	Apêndice 2 – Ajuste dos modelos Vis-NIR para NPK	63
	Apêndice 3 – Correlação média das variáveis utilizadas na construção dos modelos Vis-NIR e MIR com os analitos NPK	74
	Apêndice 4 – Ajuste dos modelos MIR para NPK	75

1 INTRODUÇÃO

A produtividade agrícola é diretamente dependente da fertilidade do solo e esta, por sua vez, tende a diminuir ao longo dos anos de cultivo, devido a exportação de nutrientes pelas culturas cultivadas, caso não seja efetuado o correto manejo do solo. Existem também casos onde, devido o intemperismo intenso e tipo material de origem, as condições iniciais de fertilidade do solo não são adequadas para o cultivo de plantas. Em ambos os casos, são necessários ajustes periódicos dos teores dos nutrientes essenciais ao desenvolvimento e produção das plantas.

Os nutrientes essenciais para o desenvolvimento são comumente divididos em dois grupos, macronutrientes e micronutrientes. No grupo dos macronutrientes estão presentes o Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K), elementos que exercem papel fundamental no desenvolvimento e reprodução das plantas, sem os quais, o ciclo reprodutivo da planta não seria possível. Por isso, o N, P e K são tão importantes para as culturas agrícolas e a correção do nível de fertilidade desses nutrientes no solo é tão necessária.

Em tese, os ajustes acima mencionados devem ser realizados seguindo os preceitos da agricultura de precisão, que podem ser sintetizadas em: aplicar a quantidade correta de insumo no local onde é necessário e no momento mais adequado. Esse raciocínio por si só é bastante completo e preciso quanto ao objetivo da aplicação de insumos agrícolas, contudo, algumas limitações inerentes à identificação da variabilidade espacial do solo e distribuição dos insumos no campo dificultam sua prática.

O custo das análises laboratoriais de solo torna inviável a amostragem densa que é necessária para a correta identificação da variabilidade dos parâmetros físico-químicos do solo utilizados para a quantificação das doses de fertilizantes recomendadas. Neste sentido, o estudo e análise de métodos alternativos para quantificação desses parâmetros torna-se fundamental.

A espectroscopia de refletância difusa e espectroscopia de refletância atenuada, nas regiões Vis-NIR e MIR, e a espectroscopia LIBS têm sido analisadas como possíveis alternativas para o procedimento de análise de solo convencional feitas em laboratório. Vários trabalhos abordam o uso dessas técnicas para construção de modelos de predição para diversos parâmetros físicos e/ou químicos do solo e os resultados obtidos são, na maioria das vezes, indicam sua viabilidade (COZZOLINO; MORÓN, 2003; VAN GROENIGEN et al., 2003; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015; ABDI et al., 2016; JI et al., 2016b).

Apesar disso, é frequente a obtenção de modelos de predição com incertezas inaceitáveis quanto à recomendação de fertilizantes para agricultura de precisão, o que

apresenta desafios relacionados ao princípio de funcionamento e limitações dessas técnicas. A identificação de bandas de respostas para os parâmetros do solo e forma de processamento das amostras para obtenção de espectros ainda devem ser solucionados. Além disso, nem todos os parâmetros do solo possuem resposta direta nas regiões Vis-NIR-MIR do espectro eletromagnético, sendo que, para sua avaliação, são utilizadas correlações com parâmetros que possuem resposta nesta região do espectro, mas que nem sempre acontecem em todos os solos e lavouras.

A análise da melhor forma de preparo das amostras para obtenção dos espectros é um ponto chave na validação de novas metodologias de análise. A forma de preparo das amostras influencia diretamente na forma como a radiação interage com os elementos do solo, seja no espalhamento da radiação, interferência de bandas de absorção de parâmetros indesejados no sinal do analito estudado ou relação sinal-ruído dos espectros. Assim, características como tamanho de partículas e umidade do solo devem ser estudadas a fim de otimizar a obtenção de informações. Atualmente não existe uma definição da melhor forma de preparo de amostras para espectroscopia Vis-NIR-MIR e LIBS, sendo adotado na maioria das vezes secagem a 45°C e malha de 2 mm.

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi avaliar se há influência da temperatura de secagem e do tamanho de partículas na qualidade de modelos de predição para teores totais de N e disponíveis de P e K em um mesmo solo.

Para isso, um experimento foi montado com 100 amostras, tratadas com diferentes doses de NPK. Foram utilizadas três malhas com diferentes tamanhos (2, 0,71 e 0,25 mm) para peneirar as amostras e duas temperaturas de secagem (45°C e 105°C). Para a aquisição dos espectros, três aparelhos foram utilizados, com princípios de funcionamento e faixa de operação diferentes. Finalmente, foram construídos modelos PLS para quantificar os teores de NPK, avaliar os tratamentos adotados para as amostras e o desempenho de cada método espectrométrico utilizado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Agricultura de precisão e o uso de fertilizantes

A Agricultura de Precisão (AP) pode ser definida como um conjunto de métodos que visa otimizar o sistema produtivo através do gerenciamento do solo e das plantas, considerando, para isso, a variabilidade de suas propriedades (MOLIN, 2009). Assim, o entendimento da variabilidade do solo implica na capacidade de realizar tratamentos diferentes de forma pontual na área, o que aumenta a eficiência de cultivo e reduz os custos de produção (NANNI et al., 2011). Raphael (2011) destaca a importância do mapeamento de macro e micronutrientes do solo para aplicação da AP.

A variabilidade dos nutrientes do solo se deve às diversas formas de interação com os elementos da matriz do solo, ação antrópica e fatores naturais. Apenas a porção disponível e/ou trocável desses nutrientes pode ser aproveitada pelas plantas e sua quantificação pelos métodos analíticos atuais pode flutuar significativamente conforme o tipo de solo, pH e interação do analito com outros elementos da matriz (RAIJ; CANTARELLA; QUAGGIO, 2009; ZÖRB; SENBAYRAM; PEITER, 2014).

Atualmente, um dos métodos de quantificação de P e K mais utilizados no Brasil é a extração com resina trocadora de íons (RAIJ; QUAGGIO; SILVA, 1986). Este método tenta imitar a ação das raízes da planta na captação de nutrientes na fase solúvel do solo, extraindo apenas a porção disponível dos analitos de interesse (RAIJ; CANTARELLA; QUAGGIO, 2009). Algumas das principais limitações desse método são a velocidade e tempo de agitação da solução, temperatura, presença de íons competidores e eluente utilizado na dessorção dos analitos da amostra (QIAN; SCHOENAU, 2002).

Já a quantificação do N total do solo é feita pelo método de Kjeldahl (CAMARGO et al., 2009), bem mais complicada e trabalhosa. O N pode ser encontrado em diversas formas no solo (NH_4 , NH_3 , NO_2^- , NO_3^- , etc.), sendo a maior parte encontrada na forma orgânica, como parte da matéria orgânica (MO) do solo. Devido a isso, mudanças na temperatura, microbiota, umidade e manejo do solo, por exemplo, podem interferir diretamente na concentração desse analito na matriz (SOUZA; MELO, 2000).

Dessa forma, a aplicação de fertilizantes em doses variadas e as limitações referentes à amostragem do solo e quantificação dos teores disponíveis dos nutrientes tem sido amplamente discutida no âmbito da AP, com o objetivo de racionalizar e otimizar o uso de recursos na agricultura. Contudo, a densidade amostral necessária para acessar a variabilidade espacial dos atributos do solo torna os métodos de análise laboratoriais economicamente

inviáveis, o que dificulta levantar informações acerca da fertilidade do solo e a recomendação de fertilizantes de forma localizada (NANNI et al., 2011).

No sentido oposto aos princípios da AP, a coleta densa de informações físico-químicas do solo é limitada pelo custo e tempo requerido para as análises no modelo convencional, o que restringe o uso destes dados (DU; ZHOU, 2009), além de gerar resíduos químicos que podem vir a causar impactos ambientais (NANNI; DEMATTÊ, 2006). Vários autores avaliaram o efeito da densidade amostral na capacidade preditiva da variabilidade de parâmetros do solo e a conclusão unânime é que maiores densidades condicionam modelos preditivos mais fidedignos da realidade (YU et al., 2011; LUCÀ et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2017). Contudo, Nanni et al. (2011) relata que mesmo com uma amostra por hectare não foi possível prever a variabilidade espacial de alguns atributos, como P e K. Isso porque tais propriedades do solo possuem alto efeito antrópico e se comportam de forma diferente para cada situação edafoclimática e de cultivo, o que dificulta a estimativa espacial.

Na amostragem em grade, como o próprio nome diz, uma grade com espaçamento pré-definido é utilizada para coleta das amostras em campo. Este é um dos métodos mais utilizados atualmente na AP para este fim (MOLIN; AMARAL; COLAÇO, 2015). Além de influenciar no custo do processo de análise do solo, a densidade da grade amostral influencia na qualidade dos mapas de prescrição de fertilizantes em taxas variadas (CHERUBIN et al., 2015). Segundo os autores, o uso de malhas com menor adensamento amostral (menos de uma amostra por hectare) tende a aumentar a variância dos resultados, não caracteriza a variabilidade espacial de parâmetros como teores de P e K de forma adequada e não são fidedignos da real situação da área.

Para contornar os fatores limitantes da amostragem densa do solo, principalmente custo e tempo, alternativas tem sido analisadas e a união de diversos planos de informações, como a condutividade elétrica do solo, imagens de satélite, mapas de produtividade da cultura (FERGUSON; HERGERT; SPECIALISTS, 2009; LEONARD, 2016) e características geomorfológicas da área têm sido utilizados para o direcionamento amostral (SAMUEL-ROSA et al., 2015; TEIXEIRA et al., 2017). Além disso, o delineamento de zonas de manejo, pequenos fragmentos de área homogêneos que podem ser tratados de forma individualizada uniformemente (ADAMCHUK et al., 2004; MULLA, 2013), pode garantir a redução do custo atrelado à amostragem densa do solo.

Nesse sentido, o sensoriamento proximal do solo tem despontado como ferramenta promissora na obtenção massiva de dados a baixo custo (ADAMCHUK et al., 2004). Em

revisão, os autores discorreram sobre sensores com diferentes princípios de funcionamento dedicados à obtenção de diferentes tipos de informação no campo, com destaque aos sensores elétricos e ópticos. Eles enfatizam a possibilidade de suporte dessas ferramentas para a aplicação de corretivos e fertilizantes em taxa variada e sua consequente contribuição para o desenvolvimento da AP. Dessa forma, o desenvolvimento de trabalhos para avaliar o potencial de técnicas espectroscópicas são fundamentais para o desenvolvimento de novos equipamentos e métodos de análises de dados do solo no futuro.

Em suma, a exatidão da aplicação de fertilizantes em taxa variada depende da qualidade dos métodos quantitativos utilizados para determinar os teores disponíveis dos nutrientes do solo e da densidade amostral utilizada para acessar sua variabilidade no campo. Dessa forma, estudos com o objetivo de desenvolver metodologias menos custosas que viabilizem a adoção dessa prática de AP são necessários.

2.2 Espectroscopia Vis-NIR-MIR

Os sensores ópticos possuem como princípio de funcionamento a captação do sinal resultante da interação da energia eletromagnética, emitida por fonte ativa ou pelo sol, em frequências que possuem correlação com a vibração de ligações químicas específicas contidas em uma molécula (COATES, 2006). O autor destaca a necessidade da existência de uma mudança líquida no momento dipolo de uma molécula ou grupo funcional durante sua vibração, ao receber a radiação, para que exista absorção eletromagnética ou atividade espectral.

No âmbito da AP, estudos das propriedades do solo têm sido focados em três faixas espectrais, a do visível (400-700 nm), infravermelho próximo (700-2500 nm) e a do infravermelho médio (2500-25000 nm) (SORIANO-DISLA et al., 2014). O tipo de interação da radiação com o alvo varia conforme a faixa espectral utilizada, predominando transições eletrônicas no visível (Vis), sobreposições e combinações de vibrações fundamentais no infravermelho próximo (NIR) e as vibrações fundamentais propriamente ditas na faixa do infravermelho médio (MIR) (ROSSEL et al., 2006; SORIANO-DISLA et al., 2014). Esses autores listam os principais tipos de agrupamento atômicos (C-H, N-H, C-C, C-N, C-O, N-O, Al-O, Fe-O e Si-O) responsáveis pelo comportamento espectral dos compostos ativos no Vis-NIR-MIR.

Comparado ao modelo convencional de análise do solo, o uso de informações espectrais possui as vantagens de permitir a realização de estudos qualitativos e quantitativos, possibilitar o trabalho com grupamentos orgânicos e inorgânicos e extração de várias

informações acerca de uma amostra com apenas um espectro (ROSSEL et al., 2006; DU; ZHOU, 2009; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015). Além disso, a espectroscopia Vis-NIR-MIR exige pouco ou nenhum preparo das amostras, é de fácil manuseio e possui aquisição espectral rápida (ROSSEL et al., 2006). Segundo Adamchuk et al. (2004), podem possibilitar ainda a coleta e processamento dos dados no campo (*on-the-go*), quando implementados em máquinas agrícolas, o que viabilizaria a aplicação de fertilizantes e defensivos em doses variadas e reduzindo impactos ambientais.

Alguns autores têm relatado bons resultados na geração de modelos para determinação de N total na faixa espectral do Vis-NIR (AN et al., 2015; ZHANG et al., 2016). O sucesso destes modelos pode ser atribuído ao fato de o N possuir resposta espectral direta nessa faixa e aos altos teores de N nas amostras. O desenvolvimento de sensores de medição em tempo real pode auxiliar na coleta de informações sobre o estoque de N no solo (AN et al., 2015).

Por outro lado, os resultados encontrados na quantificação de P e K no solo utilizando espectroscopia Vis-NIR têm variado consideravelmente (MCCARTY; REEVES, 2006; IZNAGA et al., 2014; FELIX et al., 2016). Os resultados encontrados por Iznaga et al. (2014) deixam clara a possibilidade de quantificar P e K no solo, contudo, ainda existem obstáculos a serem identificados e transtornos para que a espectroscopia possa ser dominada como uma ferramenta para quantificação desses nutrientes no solo.

Além da espectroscopia Vis-NIR, vários trabalhos com o ATR (Refletância Total Atenuada), utilizando espectros na faixa do MIR, têm sido desenvolvidos com amostras de solo. Também classificada como Espectroscopia de Onda Evanescente por Soriano-Disla *et al.* (2014), a espectroscopia MIR com módulo ATR, assemelha-se à espectroscopia Vis-NIR, e, segundo Shaviv et al., (2003), não requer processamento amostral dispendioso, o que viabiliza análises de grandes quantidades de dados. Contudo, devido a variabilidade da matriz do solo, limitações de sensibilidade do equipamento utilizado e forma de preparo das amostras, os modelos gerados para predição de N, P e K apresentam desempenho variável (TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015; JI et al., 2016a; O'ROURKE et al., 2016).

Apesar das facilidades e vantagens da espectroscopia, ela também apresenta limitações inerentes a variabilidade das características do objeto de estudo (solo) (MOUAZEN et al., 2007). Por se tratar de uma matriz complexa, com componentes orgânicos e inorgânicos e as interações entre eles, a qualificação e/ou quantificação de um analito pode ser dificultada pelo mascaramento das suas bandas de resposta (SHEPHERD; WALSH, 2007). A concentração

do analito de interesse na amostra ou a variação de um outro que possui correlação com ele pode influir na sua resposta e prejudicar a qualidade do sinal e do modelo (SORIANO-DISLA et al., 2014).

Existem ainda questionamentos sobre a melhor forma de preparo amostral do solo para obtenção de espectros, a fim de otimizar os modelos construídos. Atualmente os espectros são coletados de amostras *in natura*, moídas ou peneiradas em malhas de tamanhos variados e secas em estufa com temperaturas que variam dos 40°C aos 105°C (COZZOLINO; MORÓN, 2003; DEMATTÊ et al., 2004; SHEPHERD; WALSH, 2007; NDUWAMUNGU et al., 2009; MOUAZEN; KUANG, 2016).

Devido a presença de bandas de absorção da água no intervalo NIR-MIR, a presença de umidade ou diferentes teores de umidade nas amostras pode influenciar de forma negativa na qualidade dos modelos (MINASNY et al., 2011), mascarando a resposta do analito de interesse (MOUAZEN et al., 2006; REEVES, 2010).

O tamanho das partículas de solo na amostra irradiada também influencia na qualidade do espectro, com o aumento da refletância à medida que o tamanho das partículas reduz (NDUWAMUNGU et al., 2009). O total de energia refletida captada pelo sensor diminui com o aumento do tamanho das partículas da amostra devido a difusão da luz, que acarreta menor correlação da radiação absorvida pelo analito de interesse com o sinal obtido pelo equipamento (ADAMCHUK; VISCARRA-ROSSEL, 2010; AN et al., 2015). Uma das principais limitações da espectroscopia dos solos atualmente é a inexistência de trabalhos que indiquem o preparo das amostras mais adequado para a aquisição de espectros. Atualmente, a forma de preparo mais utilizada é a secagem a 45°C e uso de peneira com malha de 2 mm (terra fina seca ao ar) (EIPHANIO et al., 1992), para os procedimentos de análise padrão dos laboratórios para amostras de solo.

2.3 Espectroscopia de emissão em plasma induzida por laser (LIBS)

A espectroscopia de emissão em plasma induzida por laser (LIBS) tem como princípio funcional a emissão de radiação altamente energética por pulsos de laser, que em contato com o alvo, causa a ionização da matéria (PASQUINE et al., 2007). A interação do laser com a matéria, bem como as áreas de absorção ou emissão de fótons de um átomo é descrita pelas leis da mecânica quântica (ANABITARTE; COBO; LOPEZ-HIGUERA, 2012). De acordo com os autores, quando um elétron absorve um fóton, ele atinge um estado mecânico quântico de energia mais alto e emite esse fóton em forma de luz quando decai para um nível

energético mais baixo. Esse sinal é captado e organizado em comprimentos de onda específicos para cada analito presente na amostra.

Algumas vantagens do LIBS são a possibilidade de trabalhar com amostras sólidas, líquidas ou gasosas, a técnica não requer preparo das amostras dispendioso, fornece resposta em tempo real, gera grande quantidade de informação sobre a amostra com uma única análise e é muito sensível (KEARTON; MATTLEY, 2008). No entanto, algumas desvantagens são o tamanho do equipamento, que ainda é muito grande, e a complexidade das configurações para obter análises precisas (ANABITARTE; COBO; LOPEZ-HIGUERA, 2012). Além disso, de acordo com os autores, são necessários avanços para melhoria dos componentes ópticos e desenvolvimento de algoritmos de pré e pós-processamento a fim de viabilizar o desenvolvimento de equipamentos portáteis e mais baratos.

Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos com solos, para determinação da granulometria (VILLAS-BOAS et al., 2016), carbono orgânico e teores de nutrientes relacionados à atividades agrícolas ou não (FERREIRA et al., 2011; LU et al., 2013; UNNIKISHNAN et al., 2013). Contudo, todos esses trabalhos quantificaram os teores totais dos analitos no solo. Não existe um estudo dedicado à quantificação dos teores disponíveis (fração absorvida pelas plantas) de P e K, nem ao teste da influência da forma de preparo das amostras quanto a temperatura de secagem e tamanho de partículas na qualidade dos modelos. O grande desafio em utilizar o LIBS para quantificar frações disponíveis desses analitos está no fato do equipamento não fazer esta distinção, interagindo com todas as formas de P e K existentes na amostra. Assim, análises de possíveis correlações indiretas da fração disponível de P e K com outros analitos, como o Fe (para o P) e Ca, Mg e Al (para o K), devem ser investigadas.

2.4 Alguns resultados

Vários estudos têm sido desenvolvidos utilizando a espectroscopia na faixa do Vis-NIR-MIR para gerar modelos de predição para diferentes atributos do solo. Alguns autores relatam relativo sucesso na predição de atributos como teor de argila, areia e silte, carbono orgânico, matéria orgânica (MO), óxidos de ferro (FeO) e de alumínio (AlO) do solo (NDUWAMUNGU et al., 2009; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015), enquanto que para outros atributos, como Ca, Mg, P e K os resultados não são exatos o suficiente para uso prático na maioria dos casos (MCCARTY; REEVES, 2006; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015; ABDI et al., 2016).

Os trabalhos com LIBS, visando a quantificação dos teores de NPK do solo, são escassos e os poucos existentes, quantificam os teores totais desses minerais (HUSSAIN et al., 2007; LU et al., 2013; MARANGONI et al., 2015).

Na Tabela 1 são apresentados alguns resultados de predição de modelos construídos utilizando as faixas Vis-NIR e MIR da radiação eletromagnética, além de alguns resultados encontrados em trabalhos utilizando o LIBS. A grande amplitude dos valores de RMSE (Raiz Quadrada do Erro Médio) pode ser associada a diversos fatores, como o tamanho do conjunto de amostras utilizado na calibração do modelo, variabilidade dos dados de calibração, existência ou não de resposta direta do analito estudado na faixa radiação utilizada para construção do modelo, representatividade do conjunto de validação externa em relação ao conjunto de calibração, super ou sub ajuste do modelo de calibração, dentre outros.

Tabela 1. Resultados de validação encontrados na literatura para quantificações de NPK, indicando a forma de preparo das amostras utilizado

Analito	Unidade	Método espectroscópico	R ²	RMSE ^a	Malha da peneira (mm)	Temperatura de secagem (°C)	Referência	
P	mg.kg ⁻¹	Vis-NIR	0,3	0,38	2	45	(TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015)	
K	mmolc.kg ⁻¹		0,19	0,47				
P	mg.kg ⁻¹	MIR	0,35	0,37	0,17			
K	mmolc.kg ⁻¹		0,25	0,46				
P	mg.kg ⁻¹	MIR	0,43	44,1	in natura	ambiente	(JI et al., 2016)	
P	mg.kg ⁻¹		0,33	32,2				
K	mmolc.kg ⁻¹		0,18	50,5				
K	mmolc.kg ⁻¹		0,28	39,3				
N	mg.kg ⁻¹		0,44	15,4				
N	mg.kg ⁻¹		0,09	6				
N	g.kg ⁻¹	MIR	0,02	0,011	moidas em moinho de bolas	65	(VAN GROENIGEN et al., 2003)	
K	cmolc.kg ⁻¹		0,36	0,08				
N	g.kg ⁻¹	NIR	0,2	0,1				
K	cmolc.kg ⁻¹		0,11	0,07				
N	g.kg ⁻¹	NIR	0,75	0,401*	0,17	secas ao ar	(MADARI et al., 2006)	
N	g.kg ⁻¹	MIR	0,87	0,308*				
N	mg.kg ⁻¹	NIR	0,86	4,38	< 2	secas ao ar	(HE et al., 2007)	
P	mg.kg ⁻¹		0,22	33,37				
K	mg.kg ⁻¹		0,46	49,49				
N	g.kg ⁻¹	NIR	0,85	0,16*	moidas	secas ao ar	MCCARTY; REEVES, 2006	
P	mg.kg ⁻¹		0,21	89,1*				
K	mg.kg ⁻¹		0,31	27,3*				
N	g.kg ⁻¹		0,93	1,1*				
P	mg.kg ⁻¹		MIR	0,15				131*
K	mg.kg ⁻¹			0,61				19,1*
N	g.kg ⁻¹	NIR	0,85	0,62	< 8 e 2	secas ao ar	(CHANG et al., 2001)	
K	cmolc.kg ⁻¹		0,75	4,86				
N	%	NIR	0,84	0,014	2	25	(DALAL; HENRY, 1986)	
N	%		0,86	0,021	0,25			
N	g.kg ⁻¹	NIR	0,68	0,39	2	seca ao ar	(FELIX et al., 2016)	
P	mg.kg ⁻¹		0,37	5,75				
N	g.kg ⁻¹		0,97	0,1	0,2			
P	mg.kg ⁻¹		0,55	4,11				
K	mg.100g ⁻¹	Vis-NIR	0,79	3,47	-	seca ao ar	(IZNAGA et al., 2014)	
P	mg.100g ⁻¹		0,81	0,27				
K	g.kg ⁻¹	NIR	0,52	0,1	2	40	(COZZOLINO; MORÓN, 2003)	

Continuação							
Analito	Unidade	Método espectroscópico	R ²	RMSE ^a	Malha da peneira (mm)	Temperatura de secagem (°C)	Referência
P	mg.kg ⁻¹	Vis-NIR	0,72	7	< 2	seca ao ar	(ABDI et al., 2016)
N	%	NIR	0,75	0,043	moidas	-	(AN et al., 2014)
N	%	Vis-NIR	0,96	0,01	-	105	(NAWAR; MOUAZEN, 2017)
P	mg.kg ⁻¹	NIR	0,84	38	< 2	secas ao ar	(ABDI et al., 2016)
P	-		0,91	-			(DÍAZ; HAHN; MOLINA, 2012)
P	-	LIBS ⁺	0,93	-	1	ambiente	
N	-	LIBS ⁺	0,98	-	< 1	-	(LU et al., 2013)
P	-		0,86	-			

* RMSD (Raiz quadrada do desvio médio)

+ Quantificação do teor total do analito na amostra.

^a Raiz quadrada do erro médio

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em casa de vegetação na Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas. Aproximadamente 120 dm³ de solo foi coletado em área de vegetação nativa na região de Campinas/SP (-22,804032 S, -47,050278 O), a 0,2 m de profundidade, com o intuito de obter solo com nível baixo de fertilidade natural (Tabela 2). O solo utilizado foi classificado como argiloso (Tabela 3), de acordo com a pirâmide textural (EMBRAPA, 2006).

Tabela 2. Análise química do solo coletado

Determinações	Unidade	Valor
pH CaCl ₂	x	4,5
MO. colorimetria	g.dm ⁻³	27
P resina	mg.dm ⁻³	5
S Fosfato de cálcio 0,01mol.L ⁻¹	mg.dm ⁻³	< 4
K resina	mmol _c .dm ⁻³	0,8
Ca resina	mmol _c .dm ⁻³	28
Mg resina	mmol _c .dm ⁻³	3
Al KCl 1mol.L ⁻¹	mmol _c .dm ⁻³	11
H+Al SMP	mmol _c .dm ⁻³	34

Tabela 3. Parâmetros físicos do solo utilizado

Parâmetros físicos	(g.kg ⁻¹)
Areia fina	156
Areia grossa	94
Areia total	249
Argila	589
Silte	162
Classe de textura	Argiloso

Depois de peneirado em malha de 2 mm para remoção de possíveis resíduos vegetais e impurezas de maiores dimensões, o solo foi dividido em amostras com volume de 1 dm³ e tratado com quatro doses de N e cinco de P e K, em um esquema fatorial 4 x 5 x 5, totalizando 100 combinações distintas. O objetivo do fatorial foi considerar a interação dos fertilizantes com os minerais e organismos do solo, considerando sua influência nos resultados. Os fertilizantes utilizados como fonte de NPK foram, respectivamente, Nitrato de Amônio

(NH_4NO_3 – 32% de N), Super Fósforo Triplo ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ – 45% de P_2O_5) e Cloreto de Potássio (KCl – 60% de K).

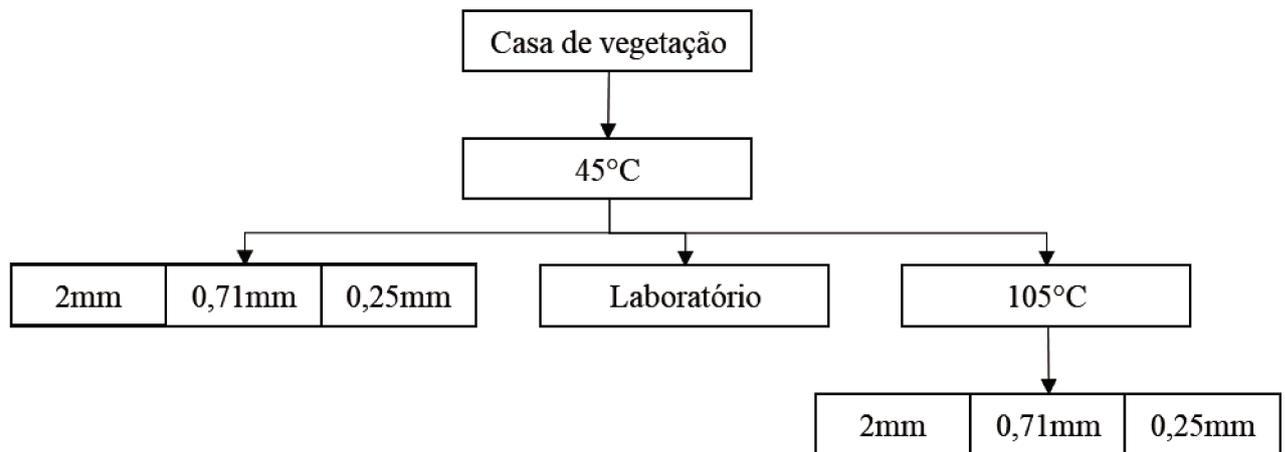
As amostras foram tratadas com diferentes doses de fertilizante para atingir os níveis de fertilidade pretendidos. Para P, os níveis foram 5, 15, 40, 60 e 120 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de P e para K foram 0,8, 2, 4, 6 e 12 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de K. Para N foi utilizado um intervalo que contempla as dosagens mais utilizadas comercialmente. Assim, foram aplicadas doses equivalentes a 0, 75, 150 e 250 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de N. Os teores de P e K disponíveis inicialmente no solo (Tabela 2) foram considerados nos cálculos.

Para determinar os níveis de fertilidade descritos acima foram levados em consideração os seguintes fatores: a) amplitude dos valores de disponibilidade de P e K encontrados nos solos de São Paulo, segundo o Boletim Técnico 100 – Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo (RAIJ et al., 1996); b) doses de N utilizadas mais comumente em cultivos agrícolas no estado de São Paulo. Objetivou-se ampliar a capacidade preditiva e robustez dos modelos gerados utilizando alta amplitude dos valores de NPK.

As doses dos fertilizantes foram incorporadas às amostras de solo, que foram irrigadas de forma constante para manter a umidade próxima a 60% da capacidade de campo. O período de reação dos fertilizantes com as amostras foi de 35 dias, sendo feito um revolvimento 15 dias após a montagem do experimento, para maior homogeneização das amostras.

Após o período de reação, as amostras foram secas a 45°C por 24 horas e divididas em 3 partes. Uma delas foi enviada ao laboratório para análise química (N total e P e K disponíveis) (CAMARGO et al., 2009), outra foi peneirada em malhas de 2 mm, 0,71 mm e 0,25 mm e a última foi seca a 105°C por 24 horas e posteriormente peneirada em malhas de 2 mm, 0,71 mm e 0,25 mm (Figura 1).

Figura 1. Esquemática dos tratamentos utilizados

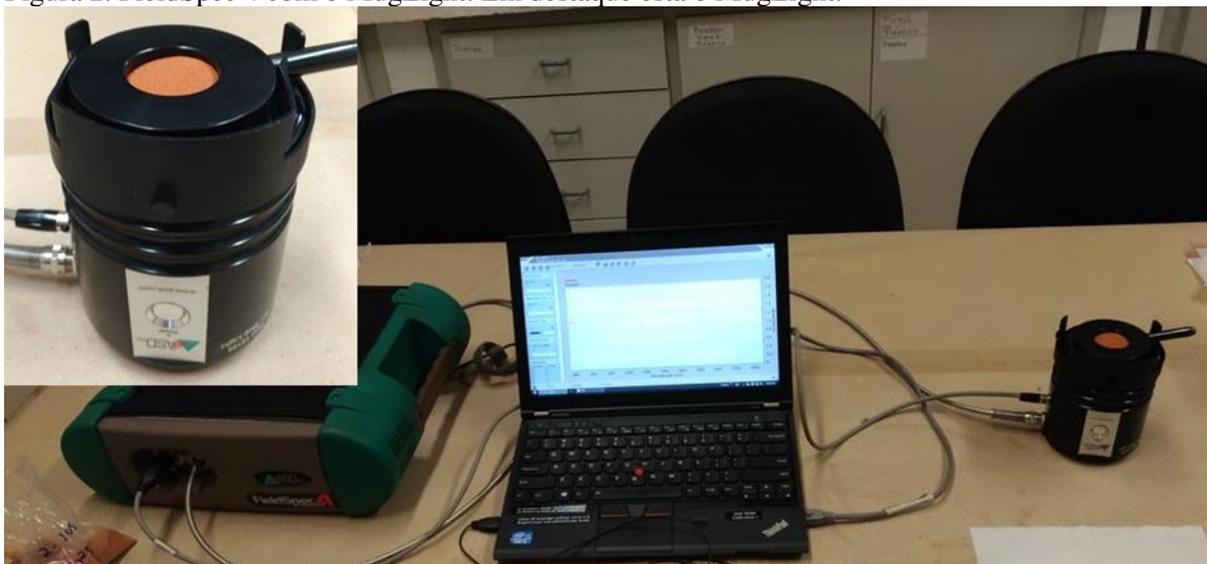


3.1 Técnicas espectroscópicas utilizadas

3.1.1 Espectroscopia Vis-NIR

Para obtenção de espectros na região do Visível e do Infravermelho Próximo (Vis-NIR) foi utilizado o FieldSpec 4 Std-Res (Analytical Spectral Devices Inc., Bolder, Colorado, EUA), que opera no intervalo entre 350-2500 nm, em conjunto com um acessório de medida equipado com uma luz de halogênio (MugLight[®]), como suporte para disposição das amostras (Figura 2). Cada amostra foi dividida em 3 replicatas e para cada replicata foram coletados 3 espectros resultantes da média de 10 leituras consecutivas, com resolução de 1 nm. A referência branca foi tomada a cada 20 minutos ou 20 leituras, com uma placa branca de spectralon fornecida pelo fabricante. Para a construção dos modelos de predição, foi utilizada a média dos nove espectros médios obtidos para cada amostra.

Figura 2. FieldSpec 4 com o MugLight. Em destaque está o MugLight.

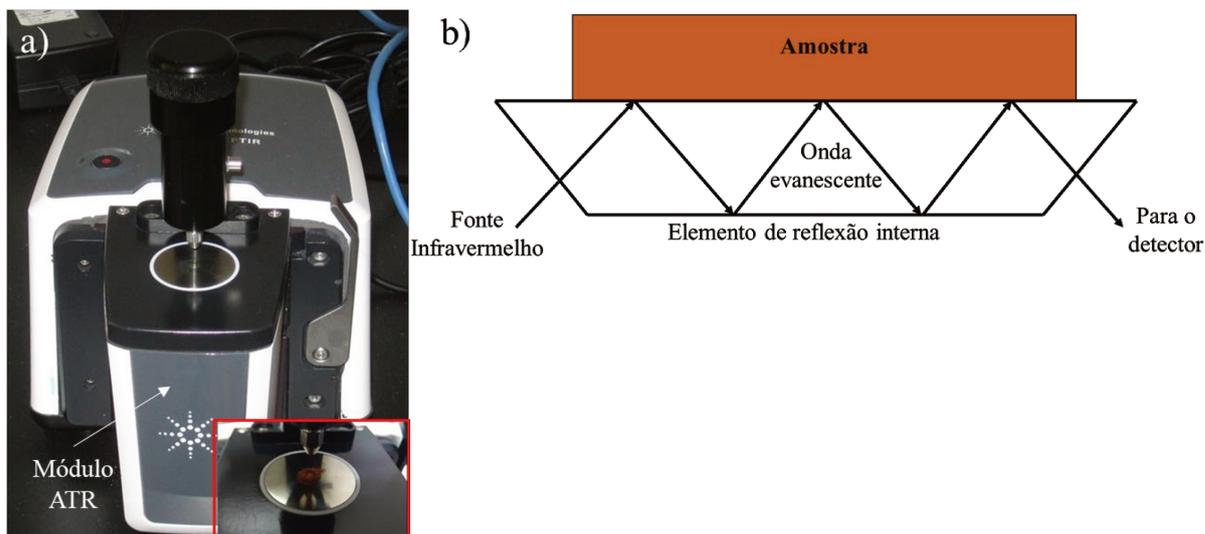


3.1.2 Espectroscopia MIR

Para obtenção de espectros na região do Infravermelho Médio (MIR) foi utilizado o Cary 630 FTIR (Agilent Technologies, Santa Clara, Califórnia, USA), que opera no intervalo entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$, em conjunto com o módulo ATR (*Attenuated Total Reflectance*) (Figura 3a). Para cada amostra foram tomadas 3 porções de aproximadamente $0,5\text{ cm}^3$ de solo e, para cada porção, foi coletado um espectro resultante da média de 64 varreduras consecutivas, com resolução de 4 cm^{-1} . A referência branca foi tomada a cada 20 minutos ou 10 leituras e foi feita internamente de forma automática pelo aparelho. Para a construção dos modelos de predição foi utilizada a média dos três espectros obtidos para cada amostra.

A refletância total atenuada é basicamente um método espectroscópico que utiliza a reflexão interna, obtida pela interação amostra/elemento de reflexão, onde a amostra é disposta em contato com um cristal com alto índice de refração (Figura 3b). No Cary 630 foi utilizado um cristal de seleneto de zinco.

Figura 3. Espectrorradiômetro Cary 630 equipado com módulo ATR. Em destaque está a forma como as amostras foram dispostas sobre o cristal (a) e o esquema de operação da tecnologia ATR (b).

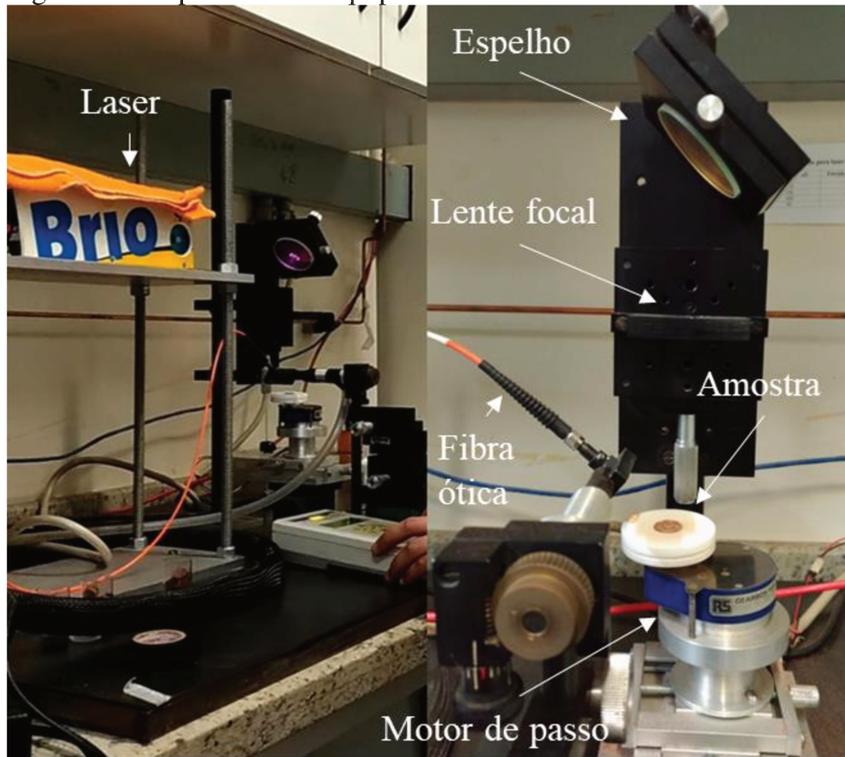


3.1.3 Espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser - LIBS

Um protótipo do aparelho desenvolvido conforme Pontes et al. (2009), disponível no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, foi utilizado para obtenção dos espectros LIBS (Figura 4). O aparelho produz pulsos de radiação a 1064 nm com frequência de 20 Hz, potência de 100 mJ (nominal) e 90 mJ (real). As amostras foram posicionadas a aproximadamente 9,7 cm da lente focal e os espectros foram obtidos no intervalo de 201,7205 a 981,5708 nm, resolução média de 0,03 nm e tempo de exposição de 6 segundos.

Foi realizado um experimento fatorial composto central 2^3 , com dois níveis e três fatores (ganho MCP, tempo de atraso e tempo de integração) (Apêndice 1) para definir a melhor configuração do laser para cada malha de peneira utilizada. Foram feitas duas pastilhas para o tratamento com doses máximas de N, P e K para cada peneira, com as amostras secas a 45°C. Para cada experimento foram feitas duas leituras (uma de cada lado da pastilha), com exceção do ponto central, onde foram feitas 4 leituras em duas pastilhas, sendo uma leitura de cada lado. Foram calculados os efeitos dos fatores e da interação entre eles e com base nos resultados, foi definida a seguinte configuração: ganho MCP de 100, tempo de atraso de 1,5 μ s e tempo de integração de 1,5 μ s.

Figura 4. Componentes do equipamento LIBS



Aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3$ de cada amostra foi prensada em forma de pastilha com 1 cm de diâmetro e 3 mm de espessura para obtenção dos espectros. A pressão utilizada foi de $882,9 \text{ MPa.cm}^{-2}$ por 2 minutos. Optou-se por prensar as amostras para evitar a segregação das partículas do solo devido a potência do pulso do laser no momento das leituras, a influência desse efeito na formação do plasma e aumentar a qualidade dos espectros.

Na base do laser foi instalado um motor de passo que possibilitou rotacionar a pastilha e fazer vários disparos simultâneos enquanto duas voltas eram efetuadas em um tempo de 6s. Esse procedimento foi realizado para obter uma leitura final representativa da amostra, composta pelo sinal integrado de aproximadamente 120 leituras individuais. Dois espectros foram obtidos, um para cada lado da pastilha¹, sendo a média deles utilizada para construção dos modelos de predição.

¹ Não foi possível obter dois espectros para as amostras do tratamento a 105°C com malha de 0,71 mm, pois as pastilhas, em sua maioria, sofreram danos durante a primeira leitura. A ocorrência de quebra nas arestas das pastilhas foi comum, devido ao impacto do laser. Contudo, nas pastilhas peneiradas em malha de 0,71 mm, em muitas amostras as arestas quebradas foram muito grandes, inviabilizando a segunda leitura.

3.2 Construção dos modelos de predição PLS

3.2.1 Vis-NIR e MIR

Os modelos de regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS, foram construídos com o auxílio do *software Pirouette* 3.11 (Premier Chemometrics Company, Bothell, Washington, EUA). O PLS é um método de redução dimensional de grandes conjuntos de dados, como uma matriz espectral. O PLS transforma as variáveis independentes originais (comprimentos de onda) em variáveis latentes (VL), ortogonais e independentes entre si (WOLD, 1985). A variância total do conjunto de dados original pode ser explicada por poucas VLs, sendo que a primeira variável explica a maior parte da variância dos dados, seguida pela segunda e assim por diante.

Os conjuntos de treinamento e de validação externa foram divididos com 70% e 30% das amostras (TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015; FELIX et al., 2016), respectivamente, com o auxílio do algoritmo Kennard-Stone (KENNARD; STONE, 1969), com o objetivo de obter dois grupos amostrais representativos do conjunto original, sendo um utilizado para treinar o modelo e o outro utilizado para avaliar seu desempenho (validação externa). As informações de entrada do algoritmo foram as médias espectrais de cada amostra.

Os espectros Vis-NIR e MIR foram registrados como absorbância e, para corrigir problemas de alinhamento de linha de base e espalhamento do sinal, foram testadas primeira e segunda derivadas (janelas com 5, 7, 9, 11, 15, 17, 19, 21 e 25 pontos) e correção multiplicativa de sinal (MSC). Foram testados também a centralização na média e alisamento dos espectros (janelas com 5, 7, 9, 11, 15, 17, 19, 21 e 25 pontos). A faixa inicial dos espectros Vis-NIR (350-449 nm) foi eliminada, devido à alta presença de ruído no sinal.

A seleção de variáveis para os modelos Vis-NIR e MIR foi feita com base no correlograma gerado no PLS, onde bandas com menor correlação com a variável dependente foram eliminadas. Com a exclusão de variáveis que possuem baixa correlação, os modelos tendem a ficar mais robustos e a probabilidade de interferências causadas pela resposta de outros analitos é reduzida (IZNAGA et al., 2014).

A identificação de *outliers* foi feita com base na distância de Mahalanobis e resíduos das amostras, com limites de aceitação definidos pelo número de componentes principais (PCs) selecionados para o modelo. Amostras com alto resíduo e distância em relação às demais amostras foram definidas como *outliers*. Além disso, foi considerada a influência dessas amostras na qualidade geral do modelo, sendo eliminadas apenas as amostras cuja exclusão ocasionou aumento da qualidade preditiva do modelo na validação externa. Em

nenhum caso foi observada incidência superior a 8% de *outliers* para os conjuntos de treinamento ou validação externa.

O número de VLS utilizadas em cada modelo foi definido obedecendo três critérios: a) maior coeficiente de correlação dos conjuntos de treinamento e validação cruzada; b) a diferença entre os coeficientes de correlação do conjunto treinamento e da validação cruzada inferior a 0,2; c) menor erro (RMSE) possível nos conjuntos de treinamento e validação cruzada.

Os limites de detecção e de quantificação para N, P e K em cada tratamento foram calculados utilizando as Equações 1 e 2, conforme a metodologia descrita por Ferreira (2015).

$$LD = 3,29 * S_{br} * \|b\| \quad (1)$$

$$LQ = 10 * S_{br} * \|b\| \quad (2)$$

Onde: LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; S_{br} = desvio padrão médio das leituras do branco; $\|b\|$ = módulo do vetor de regressão do modelo. Foi adotado 95% de confiança.

3.2.2 LIBS

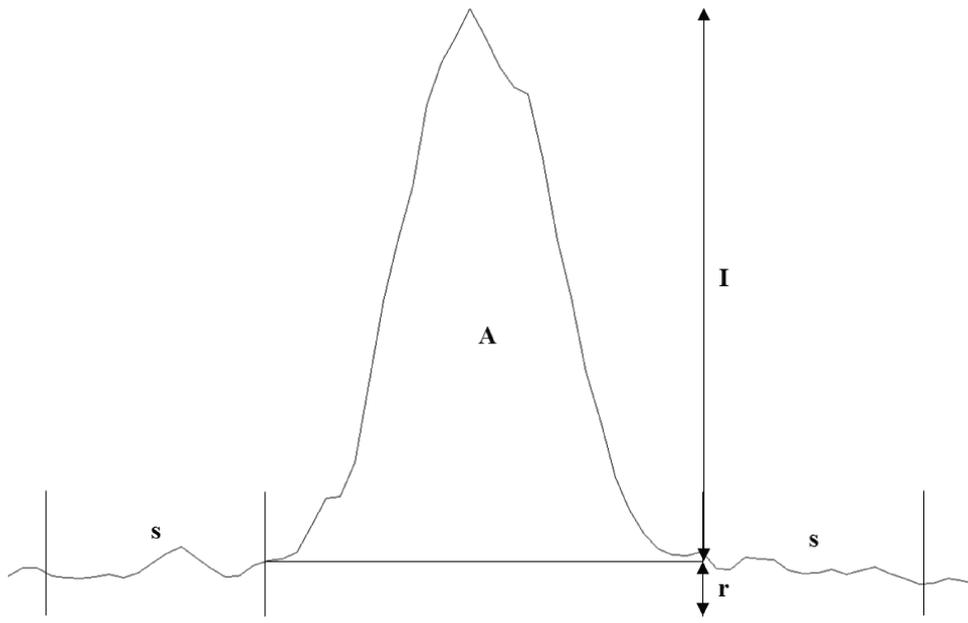
Não foi possível identificar linhas de resposta relevantes para N e P, distinguíveis do ruído. Cada elemento pode ou não ter uma ou mais linhas de resposta ao longo da faixa espectral analisada, conforme o nível energético dos elétrons que foram destacados dos átomos. A verificação da existência de linhas de resposta do N e P foi feita a partir do banco de dados do NIST (KRAMIDA; RALCHENKO; READER, 2014) e de trabalhos já publicados (DÍAZ; HAHN; MOLINA, 2012; LU et al., 2013). Verificou-se que o detector CCD (*Charge-Coupled Device*) utilizado pelo aparelho possui limitações para detecção do sinal de algumas substâncias. Uma possível solução para este problema seria o uso de um detector ICCD (*Intensified Charge-Coupled Device*), que otimiza a relação sinal-ruído e intensifica o sinal dos analitos presentes na amostra, como mostrado por Carranza et al. (2003). Apesar disso, foram identificadas duas linhas de resposta relevantes para o K.

Além das linhas de resposta do K (766,49 e 769,89 nm), foram consideradas 5 linhas de resposta do Fe (275,57, 406,36, 432,57, 438,35 e 440,47 nm) e 3 do Al (308,2, 349,08 e 394,4 nm) (KRAMIDA; RALCHENKO; READER, 2014; VILLAS-BOAS et al., 2016). As linhas do Fe e Al foram consideradas para realizar a normalização dos dados do K (área e

intensidade das linhas) em relação a estes elementos. Em tese, deve existir pouca ou nenhuma variação da intensidade e área das linhas do Fe e do Al entre uma amostra e outra, uma vez que elas são compostas de um único tipo de solo. O objetivo da normalização dos dados foi reduzir a influência dos efeitos da matriz do solo na qualidade do sinal (CASTRO; PEREIRA-FILHO, 2016).

Foram calculadas a área (A) e intensidade (P) de cada linha de resposta do K, Fe e Al e o valor médio do ruído localizado nas laterais de cada linha (CASTRO; PEREIRA-FILHO, 2016) (Figura 5). Após isso, efetuou-se a normalização dos dados com a divisão dos valores de área e intensidade de cada linha do K pelos valores equivalentes das linhas de Al e Fe. Como resultado, foi gerada uma matriz de dados de 100 x 32, sendo 100 amostras e 32 variáveis. Calculou-se então a correlação de cada variável com os teores de referência de K (K disponível no solo). O objetivo foi identificar as variáveis com potencial para construção de modelos univariados ou multivariados para predição de K.

Figura 5. Representação dos parâmetros utilizados para o cálculo das variáveis para construção dos modelos LIBS. A = área da linha; I = intensidade da linha; r = ruído; s = faixa considerada para o cálculo do limite de detecção.



Foram adquiridos espectros LIBS apenas das amostras referentes aos tratamentos com secagem a 105°C e peneiramento com malhas de 2, 0,71 e 0,25 mm. Houve um problema com a configuração do aparelho que permaneceu sem solução por muito tempo, impossibilitando a obtenção do restante dos dados.

Com o resultado do cálculo da matriz (100 x 32) mencionada acima, foram calculadas as correlações de cada variável com os teores de referência de K (K disponível no solo) com todas as amostras. O objetivo foi identificar as variáveis com potencial para construção de modelos univariados ou multivariados para predição de K.

3.3 Avaliação da qualidade dos modelos construídos

A qualidade dos modelos construídos foi avaliada conforme sua capacidade de predição na validação cruzada e no conjunto de validação externa. Para isso, três figuras de mérito foram utilizadas: o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro médio (RMSE) e a relação entre o desempenho e o intervalo interquartílico (RPIQ). O RPIQ (Equação 3) é uma métrica proposta por Bellon-Maurel et al. (2010) para avaliação da qualidade de modelos de predição, levando em consideração a influência da não normalidade dos dados. Priorizou-se maiores valores de R^2 e RPIQ e menores valores de RMSE para classificar a capacidade preditiva dos modelos.

$$RPIQ = \frac{(Q_3 - Q_1)}{RMSE} \quad (3)$$

Onde: Q_3 e Q_1 são o terceiro e primeiro quartis dos dados de referência nos conjuntos de treinamento e validação externa.

Foi utilizado teste F para comparar a variância dos valores preditos na validação externa e analisar se houve diferença entre os tratamentos adotados. A variância representa a distribuição dos valores preditos em relação aos valores de referência, assim, quanto menor a variância dos valores preditos por um modelo, melhor será sua qualidade preditiva.

Foi analisado se houve diferença entre os modelos construídos com base no tamanho de partículas (2, 0,71 e 0,25 mm), temperaturas de secagem (45°C e 105°C) e métodos espectroscópicos utilizados (Vis-NIR e MIR).

4 RESULTADOS

4.1 Análise química dos dados de referência

Como planejado, os teores de N, P e K apresentaram grande amplitude de valores (Tabela 4). Essa amplitude possibilita a construção de modelos mais robustos quanto aos valores extremos de predição.

Tabela 4. Estatísticas básicas dos parâmetros do solo analisados nas 100 amostras

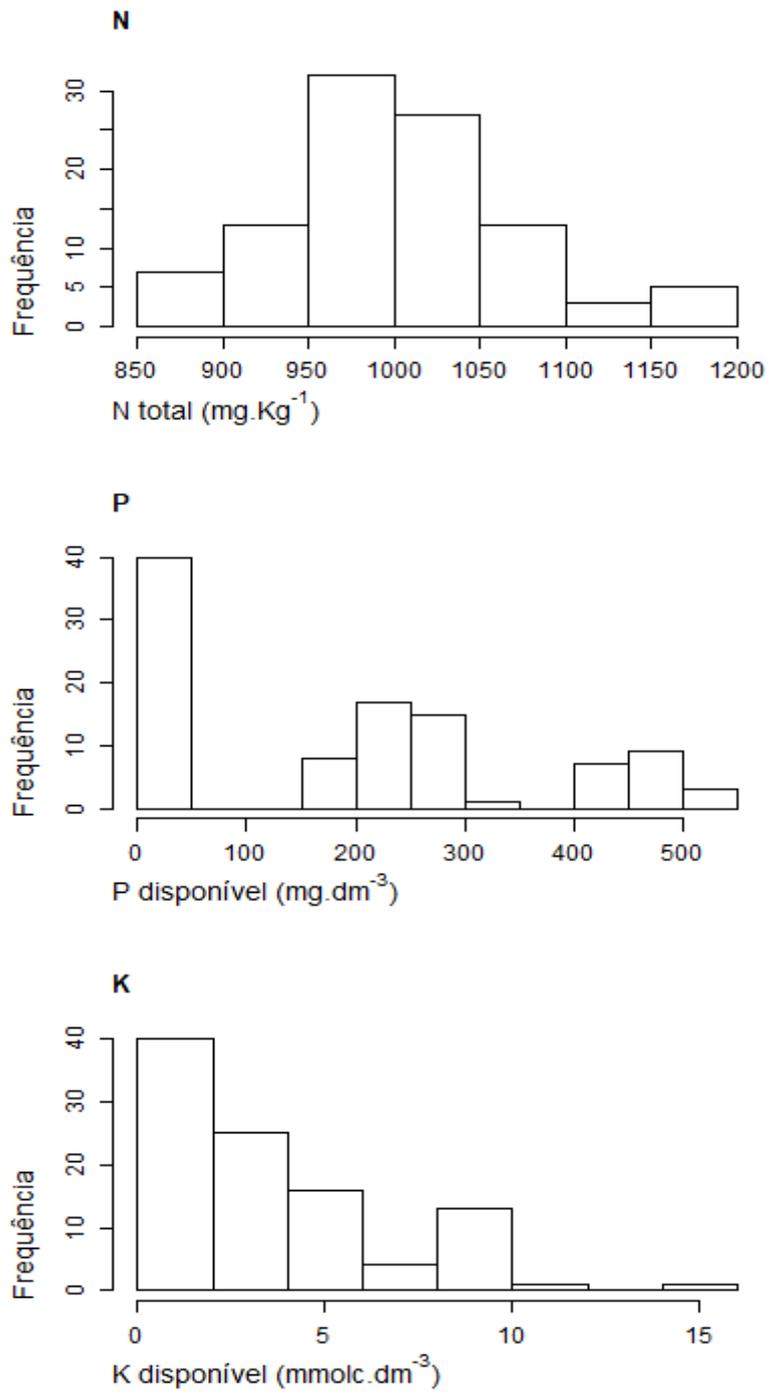
Parâmetros químicos	Mínimo	Média	Máximo	SD^a (±)	CV^b (%)
N (mg.Kg ⁻¹)	854	994	1169	68,37	6,88
P (mg.dm ⁻³)	4	201	540	166,83	83,00
K (mmolc.dm ⁻³)	0,4	3,35	14,1	2,94	87,70

^a Desvio padrão

^b Coeficiente de variação

As mensurações de N total ficaram concentrados próximo ao valor médio; isso indica que as doses aplicadas contribuíram pouco com o N total presente nas amostras. Para o P, os teores disponíveis ficaram distribuídos em 3 grupos ao longo da faixa de concentração observada e, para o K, ocorreu a concentração dos valores em níveis mais baixos de disponibilidade (Figura 6). Eram esperados 5 grupos distintos de disponibilidade de P e K, o que não aconteceu. Este fato pode ser atribuído à fixação de P e K nas frações não disponíveis do solo em algumas amostras e à exatidão dos métodos de análise utilizados em laboratório (Tabela 14).

Figura 6. Histogramas dos teores totais de N e disponíveis de P e K observados nas 100 amostras



4.2 Modelos de treinamento e validação cruzada

4.2.1 Vis-NIR-MIR

Os modelos para N apresentaram pior desempenho preditivo em relação aos de P e K. Em média, o erro dos modelos que tiveram amostras secas a 105°C foi menor, o RPIQ médio

foi mais alto e a diferença média entre o r (coeficiente de correlação) de calibração e validação cruzada foi menor, o que representa melhor ajuste dos modelos (Apêndice 2, Tabela 7).

Tabela 5. Resultados da calibração e validação cruzada para os modelos Vis-NIR. Modelos com melhor desempenho preditivo em negrito

T (°C)	M (mm)	PS	Calibração			Validação cruzada			Validação externa			VL
			R ²	RMSE	RPIQ	R ²	RMSE	RPIQ	R ²	RMSE	RPIQ	
45	2	N	0,27	60,94	1,49	0,20	62,50	1,46	0,54	41,39	1,86	2
		P	0,82	79,45	3,26	0,75	87,21	2,97	0,77	68,10	3,36	7
		K	0,80	1,36	2,15	0,66	1,68	1,74	0,83	1,31	2,62	6
	0,71	N	0,28	60,53	1,59	0,16	64,41	1,49	0,40	50,12	1,43	2
		P	0,90	57,43	4,35	0,76	84,64	2,95	0,80	68,48	3,27	9
		K	0,80	1,39	2,07	0,65	1,70	1,70	0,64	1,86	1,84	9
	0,25	N	0,48	51,92	1,89	0,34	57,12	1,72	0,21	57,46	1,37	4
		P	0,86	71,23	4,09	0,78	83,37	3,49	0,58	87,48	2,61	6
		K	0,84	1,26	2,44	0,59	1,90	1,61	0,85	1,12	2,81	8
105	2	N	0,54	53,58	1,93	0,33	63,22	1,63	0,51	38,12	1,65	4
		P	0,91	52,19	4,74	0,87	61,80	4,00	0,81	71,20	3,28	4
		K	0,86	1,22	2,43	0,79	1,44	2,06	0,80	1,18	2,74	5
	0,71	N	0,48	51,18	1,88	0,31	58,62	1,64	0,41	49,06	1,46	2
		P	0,86	64,05	3,79	0,82	69,96	3,47	0,86	67,14	3,51	3
		K	0,89	1,05	2,74	0,78	1,36	2,11	0,83	1,35	2,54	10
	0,25	N	0,32	59,44	1,50	0,22	62,58	1,43	0,50	44,94	1,99	4
		P	0,93	47,61	5,17	0,90	54,67	4,50	0,90	52,88	4,63	3
		K	0,82	1,38	2,49	0,73	1,61	2,12	0,84	1,02	2,52	4

T = temperatura de secagem

M = tamanho da malha utilizada no peneiramento das amostras

PS = parâmetros do solo

R² = coeficiente de determinação

RMSE = raiz quadrada do erro médio

RPIQ = taxa de predição interquartil

VL = número de variáveis latentes utilizadas na construção do modelo

As variáveis selecionadas nos modelos Vis-NIR apresentaram maior correlação média com os analitos P e K em relação aos modelos MIR (Apêndice 3). A correlação média das variáveis com N foi maior nos modelos MIR, contudo, as predições dos modelos Vis-NIR tenderam a ser melhores.

Existe a tendência de aumento da correlação das variáveis com P e K com a secagem das amostras a 105°C e redução do tamanho das partículas. Essa tendência não foi observada nos modelos para o N.

De forma geral, os modelos gerados com espectros MIR apresentaram desempenho inferior em relação aos gerados com espectros Vis-NIR (Apêndices 2 e 4, Tabelas 7 e 8). Este fato pode ser atribuído a falta de representatividade das amostras utilizadas para as leituras MIR, devido à pouca quantidade de solo utilizada ($\approx 0,04$ g) na obtenção dos espectros. Se tratando de amostras de solo, é muito difícil obter representatividade com subamostras tão pequenas.

Os modelos MIR para P tiveram melhores resultados em relação aos de N e K, com valores mais altos de R^2 e RPIQ e menores RMSE (Tabela 8).

Tabela 6. Resultados da calibração e validação cruzada para os modelos MIR. Modelos com melhor desempenho preditivo em negrito

T (°C)	M (mm)	PS	Calibração			Validação cruzada			Validação externa			VL
			R ²	RMSE	RPIQ	R ²	RMSE	RPIQ	R ²	RMSE	RPIQ	
45	2	N	0,15	64,60	1,41	0,06	66,90	1,36	0,05	63,25	1,36	2
		P	0,85	70,32	3,50	0,59	110,50	2,23	0,44	119,23	2,08	10
		K	0,04	2,87	1,15	0,01	3,01	1,10	0,00	2,49	1,24	1
	0,71	N	0,49	48,12	1,60	0,29	54,25	1,42	0,13	72,84	1,32	7
		P	0,89	56,81	4,35	0,58	109,00	2,27	0,52	109,66	2,30	5
		K	0,20	2,71	1,20	0,13	2,78	1,17	0,02	2,71	1,10	2
	0,25	N	0,17	64,86	1,38	0,07	67,57	1,32	0,29	56,40	1,71	3
		P	0,87	62,50	3,97	0,76	79,12	3,13	0,84	70,49	3,31	9
		K	0,09	2,88	1,04	0,04	2,93	1,02	0,05	2,80	1,07	1
105	2	N	0,29	55,89	1,50	0,20	58,14	1,44	0,05	74,22	1,23	3
		P	0,71	95,85	2,54	0,58	111,33	2,19	0,57	102,01	2,42	4
		K	0,45	2,28	1,28	0,30	2,51	1,16	0,26	2,46	1,27	4
	0,71	N	0,50	51,12	1,88	0,27	60,93	1,58	0,08	65,57	1,28	4
		P	0,71	98,53	2,55	0,49	123,02	2,04	0,61	101,20	2,31	10
		K	0,01	3,20	1,09	0,04	3,23	1,08	0,03	2,31	1,19	1
	0,25	N	0,39	51,48	1,77	0,22	57,30	1,59	0,12	66,77	1,34	3
		P	0,89	55,45	4,29	0,82	67,84	3,51	0,83	71,84	5,13	6
		K	0,63	1,83	1,48	0,55	1,95	1,38	0,62	1,71	1,79	3

T = temperatura de secagem

M = tamanho da malha utilizada no peneiramento das amostras

PS = parâmetros do solo

R² = coeficiente de determinação

RMSE = raiz quadrada do erro médio

RPIQ = taxa de predição interquartil

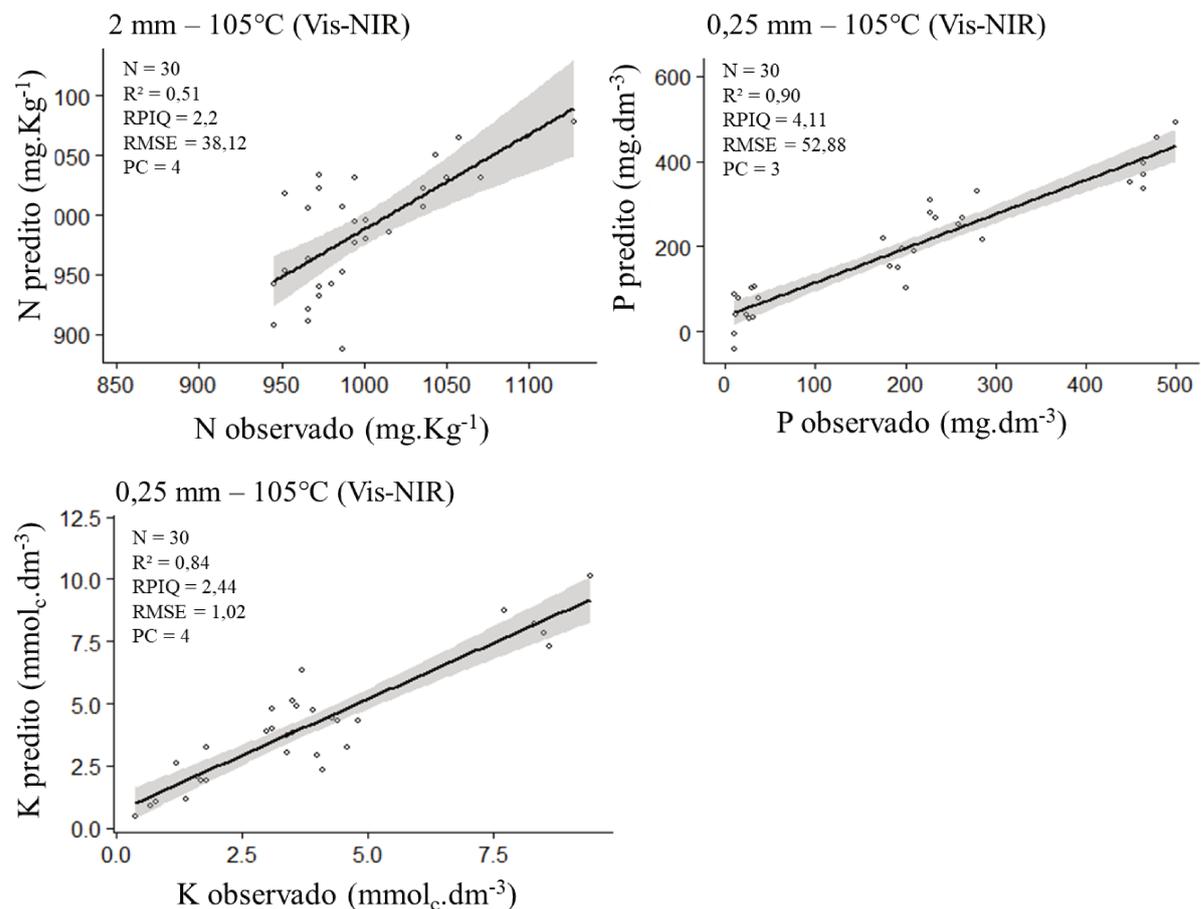
VL = número de variáveis latentes utilizadas na construção do modelo

Em média, foram utilizadas mais VLs na construção dos modelos para N e P no MIR que no Vis-NIR. Isso aconteceu por conta da maior quantidade de informações presentes

na fração MIR da radiação em relação ao Vis-NIR. Com isso, modelos Vis-NIR tendem a consumir menos tempo computacional e ser menos susceptíveis a erros. Apesar de os modelos MIR para o K terem utilizado menos VLs, os modelos Vis-NIR tiveram melhor desempenho preditivo para este analito.

Os gráficos de predição na validação externa dos modelos com melhor desempenho pretivo para N, P e K estão representados na Figura 7. A qualidade de predição dos modelos foi avaliada de acordo com o erro das predições (RMSE), o coeficiente de determinação (R^2) e RPIQ, onde melhores resultados são indicados por menores valores de RMSE e maiores valores de R^2 e RPIQ.

Figura 7. Predição externa dos modelos com melhor qualidade preditiva para N, P e K.



4.3 LIBS

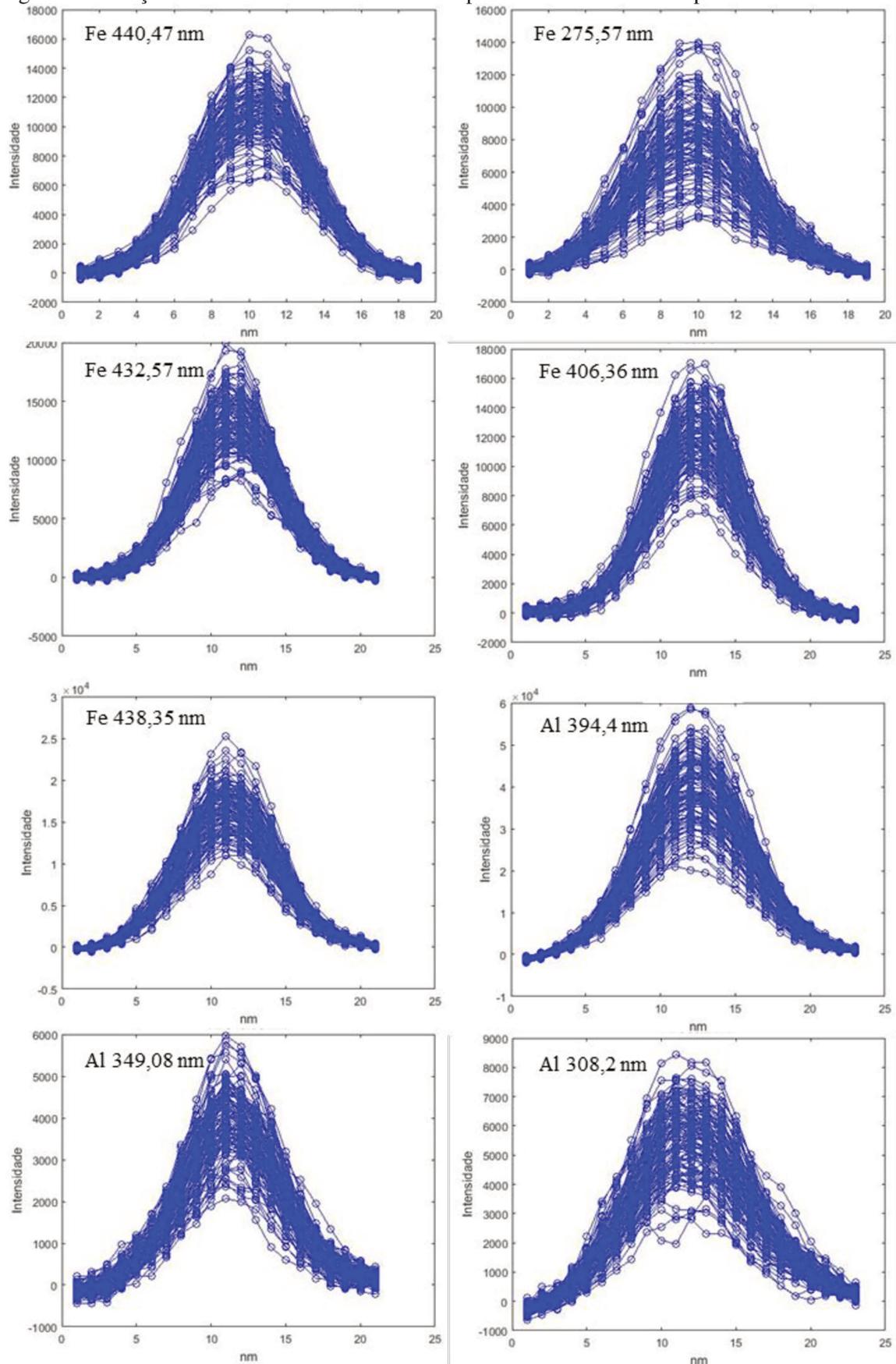
Não foram encontradas correlações entre as variáveis calculadas através da normalização das linhas do K com os teores disponíveis do elemento nas amostras (Tabela 9). Por isso, não foram construídos modelos para predição dos teores de K nas amostras.

Tabela 7. Correlação média das variáveis calculadas com os teores de K disponível nas amostras (correlações não significativas)

	2mm	0,71mm	0,25mm
Média	0,064	0,070	0,071
Máxima	0,106	0,114	0,112
Mínima	-0,146	-0,175	-0,066

Foram observadas grandes variações de intensidade das linhas de resposta do Fe e Al de uma amostra para outra (Figura 8). Isso indica que mesmo em pequenas áreas, menores que 1,5 m², onde foi coletado o solo utilizado no experimento, e após sucessivas homogeneizações realizadas nas amostras, ainda ocorrem grandes variações em parâmetros do solo que, em tese, não deveriam variar tanto. Contudo, de acordo com Villas-Boas et al. (2016), essa variação também pode estar associada à oscilações na estabilidade do plasma no momento da ablação, que por sua vez, depende de aspectos físicos da superfície e da composição da amostra e dos sistemas ópticos e eletrônicos do aparelho.

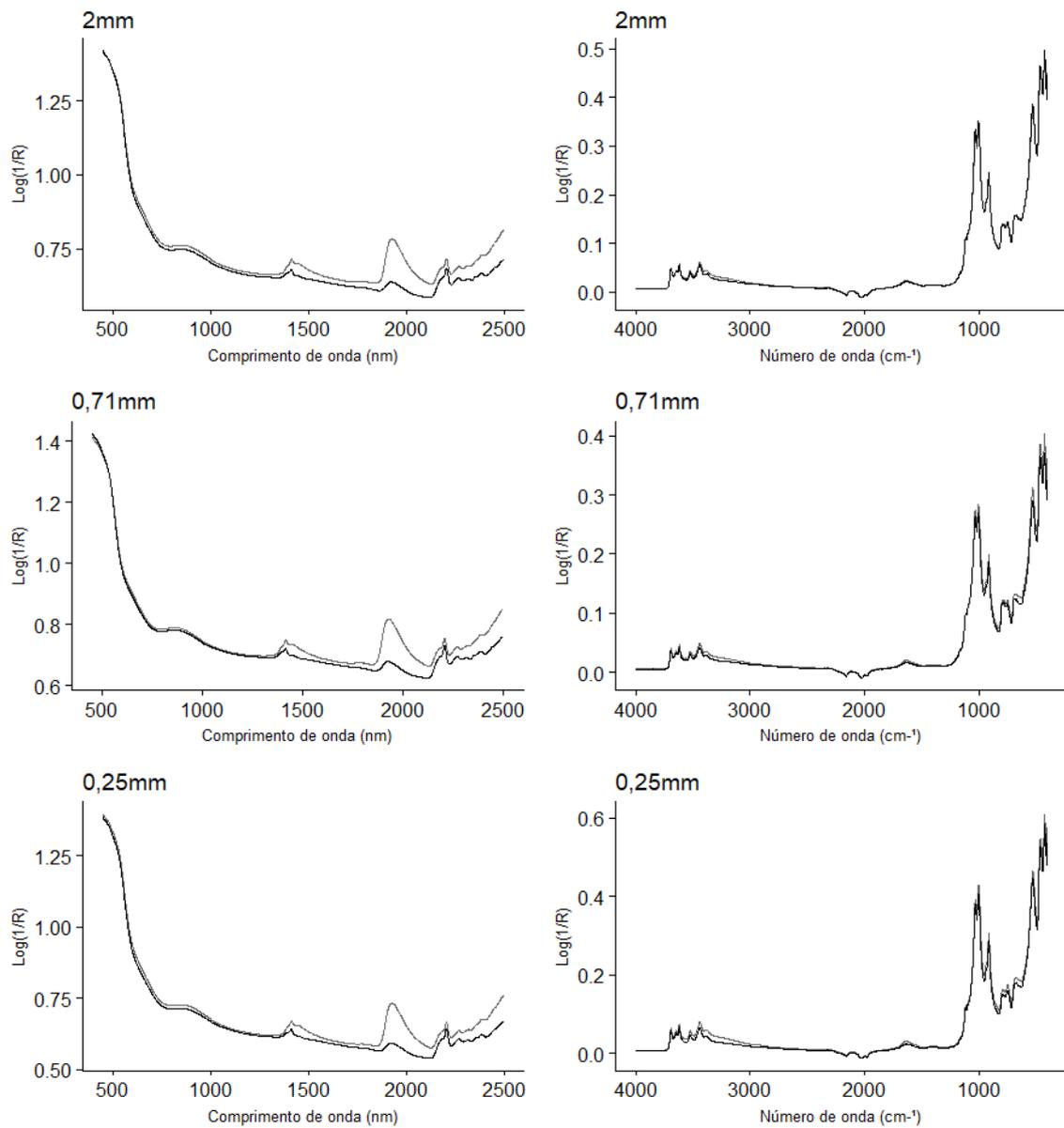
Figura 8. Variação na intensidade das linhas de resposta de Fe e Al obtidas pelo LIBS



4.4 Validação externa

Ao avaliar o conjunto de dados não utilizados no treinamento, visando testar a capacidade preditiva dos modelos, notou-se que existe influência da temperatura de secagem na qualidade dos modelos (Tabela 10). Apesar de não existir diferença entre a maior parte dos resultados obtidos, o erro dos modelos tende a reduzir com o acréscimo da temperatura de secagem e redução da umidade.

Figura 9. Espectros médios para cada tratamento, em relação às temperaturas de secagem utilizadas, Vis-NIR à esquerda e MIR à direita



— 105°C — 45°C

A temperatura de secagem das amostras influenciou em suas feições espectrais (Figura 9). Houve presença de umidade residual detectável nas faixas Vis-NIR e MIR da radiação quando as amostras foram secas a 45°C em todos os tratamentos de tamanho de partículas (MOUAZEN; DE BAERDEMAEKER; RAMON, 2005; AN et al., 2015). Esse efeito foi menos pronunciado nos espectros MIR que nos espectros Vis-NIR, provavelmente devido ao modulo ATR, que permite a análise de amostras contendo umidade (PEAK, 2004).

Em relação ao tamanho da malha utilizada, foram comprovados melhores resultados com o uso de 0,25 mm nos modelos Vis-NIR e MIR, para P e K (Tabela 10). Os modelos que tiveram amostras peneiradas nessa malha obtiveram, de forma geral, os menores erros de predição na validação externa. Para o N, o modelo com melhor desempenho foi obtido com amostras peneiradas em malha de 2 mm e secas a 105°C.

Tabela 8. Comparação os RMSE das predições na validação externa conforme o tratamento utilizado nas amostras.

	Vis-NIR - N		Vis-NIR - P		Vis-NIR - K	
	45°C	105°C	45°C	105°C	45°C	105°C
2mm	41,39 Aa	38,12 Aa	68,09 Aa	71,2 Aa	1,3 Aa	1,17 ABa
0,71mm	50,11 ABa	49,05 Ba	68,48 Aa	67,14 Aa	1,85 Bb	1,34 Ba
0,25mm	57,45 Bb	44,94 ABa	87,48 Bb	57,58 Aa	1,11 Aa	1,01 Aa
	MIR - N		MIR - P		MIR - K	
	45°C	105°C	45°C	105°C	45°C	105°C
2mm	63,24 ABa	74,21 Aa	119,23 Ba	102 Ba	2,49 Aa	2,45 Ba
0,71mm	72,83 Ba	65,56 Aa	109,66 Ba	101,2 Ba	2,7 Aa	2,3 Ba
0,25mm	56,39 Aa	66,76 Aa	70,49 Aa	71,84 Aa	2,8 Ab	1,7 Aa

Variâncias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo Teste-F ($p < 0,1$).

De forma geral, os limites de detecção obtidos com os modelos Vis-NIR foram menores que os obtidos com os modelos MIR, exceto para os modelos do K, em alguns tratamentos (Tabela 11). Estes resultados justificam a qualidade preditiva superior dos modelos Vis-NIR em relação aos MIR. Por outro lado, tanto os modelos construídos utilizando espectros Vis-NIR como os construídos com espectros MIR tiveram limite de detecção e, conseqüentemente, limites de quantificação, relativamente altos em relação aos teores mais comumente observados nas lavouras (RAIJ et al., 1996). Devido a isso, estas faixas espectrais podem não ser adequadas para quantificação de baixos teores disponíveis de P e K no solo.

O limite de detecção define menor teor de um dado analito que pode ser detectado por um equipamento, enquanto o limite de quantificação define menor teor desse analito que o método é capaz de quantificar (FERREIRA, 2015).

Tabela 9. Limites de detecção e de quantificação dos modelos conforme o tratamento utilizado

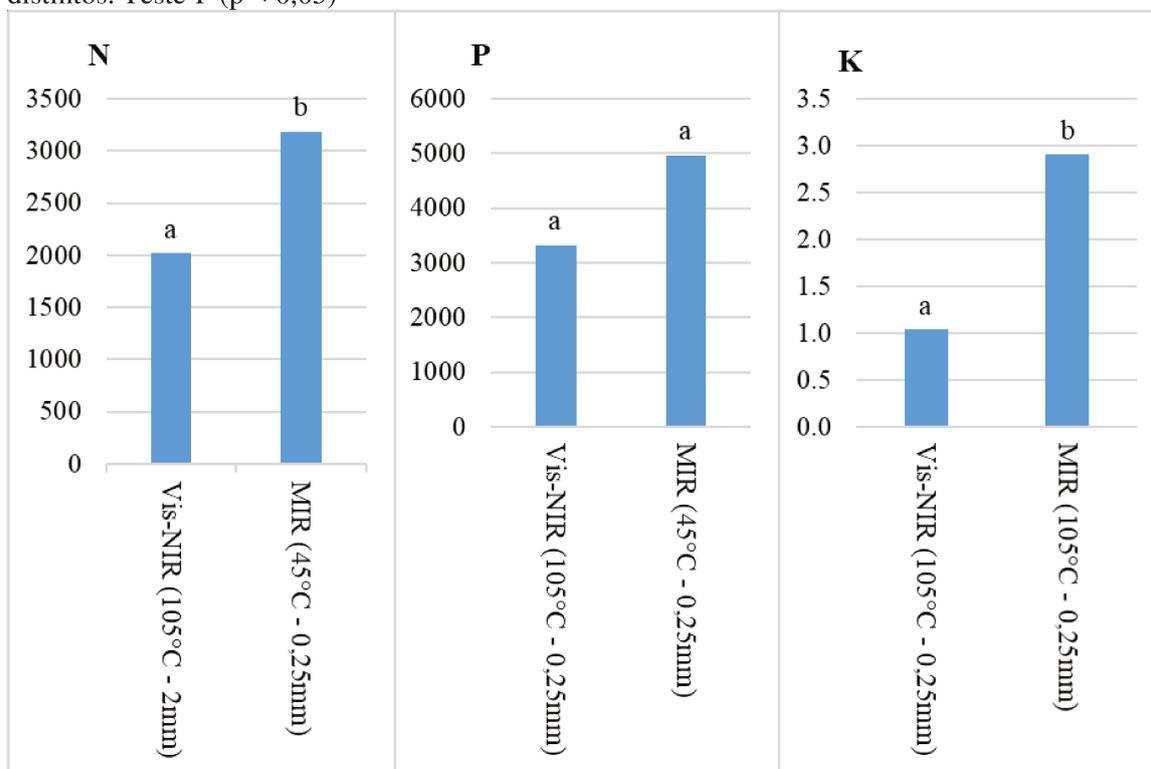
		Vis-NIR				MIR			
		45°C		105°C		45°C		105°C	
		LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
2mm	N (mg.Kg ⁻¹)	0,23	0,69	1,21	3,67	0,57	1,73	30,93	94,01
	P (mg.dm ⁻³)	12,87	39,12	4,75	14,43	19,02	57,83	1560,10	4741,95
	K (mmolc.dm ⁻³)	0,10	0,31	0,21	0,65	0,02	0,07	1,08	3,29
0,71mm	N (mg.Kg ⁻¹)	3,02	9,18	3,40	10,33	56,86	172,82	31,78	96,59
	P (mg.dm ⁻³)	2,85	8,66	6,36	19,33	106,58	323,95	452,97	1376,8
	K (mmolc.dm ⁻³)	0,35	1,06	0,32	0,97	0,03	0,08	0,00	0,01
0,25mm	N (mg.Kg ⁻¹)	0,19	0,58	0,26	0,80	20,31	61,73	7,06	21,45
	P (mg.dm ⁻³)	1,85	5,63	7,38	22,42	409,46	1244,57	79,41	241,38
	K (mmolc.dm ⁻³)	0,22	0,66	0,39	1,18	0,01	0,04	2,23	6,78

LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação

4.5 Comparação dos resultados em função dos métodos espectrorradiométricos utilizados

Houve diferença entre os modelos construídos com espectros Vis-NIR e MIR na validação externa (Figura 10). Os melhores resultados foram obtidos com os modelos Vis-NIR, para ambas temperaturas de secagem e malhas de peneiramento, exceto os modelos para N e P construídos com amostras peneiradas a 0,25 mm e secas a 45°C, que obtiveram melhor desempenho na região do MIR.

Figura 10. Erro quadrático médio (MSE) da variância das previsões na validação externa dos modelos com melhor qualidade preditiva nas regiões Vis-NIR e MIR. As letras indicam diferença entre os modelos com melhor qualidade preditiva para cada analito, entre métodos espectrorradiométricos distintos. Teste-F ($p < 0,05$)



5 DISCUSSÃO

5.1 Influência das análises de referência na qualidade preditiva dos modelos

O erro de um modelo de predição está intimamente relacionado com a precisão e exatidão dos valores de referência utilizados no seu treinamento, de forma que as melhores previsões do modelo estarão limitadas ao menor erro associado às medidas de referência. Pensando na qualidade das análises laboratoriais para amostras de solo, o Instituto Agronômico de Campinas (IAC) realiza anualmente uma avaliação da qualidade das análises realizadas pelos laboratórios cadastrados em seu banco de dados (CANTARELLA et al., 2017).

Em 2016, 131 laboratórios (125 nacionais e 6 estrangeiros) participaram do processo avaliativo para análises de P e K disponíveis. Desse total, foram analisados 114 laboratórios e 83% deles receberam selo de qualidade A ou B (CANTARELLA et al., 2017).

Em um dos testes realizados, quatro amostras com diferentes teores de P e K são analisadas três vezes por cada laboratório em diferentes períodos do ano. Com os resultados destes testes são calculados o desvio padrão (S) e coeficiente de variação (CV) dos dados

(Tabela 12). As análises apontam valores com desvio de até 59,5 mg.dm⁻³ para P disponível e 3,25 mmol.c.dm⁻³ para K disponível em relação à média.

O coeficiente de variação dos dados é um dos meios utilizados para avaliar a qualidade das análises de um laboratório e, conforme a metodologia descrita por Cantarella et al. (2017), também define os limites de aceitação dos resultados. Depois de eliminar os valores mais discrepantes, adequando os dados aos limites de qualidade admissíveis, o maior desvio para P disponível foi de 31,7 mg.dm⁻³ e para o K 0,78 mmol.c.dm⁻³ (Tabela 12).

Tabela 10. Estatísticas das análises de P e K realizadas pelos laboratórios participantes, oriundas de três repetições de uma amostra. As estatísticas são apresentadas para quatro amostras de solo distintas. Análises feitas pelos laboratórios avaliados ao longo do ano 2016 antes (A) e depois (D) da exclusão dos valores mais discrepantes e adequação dos resultados aos limites de aceitação. Fonte: adaptado de (CANTARELLA et al., 2017).

	A		D	
	P (mg.dm ⁻³)	K (mmol.c.dm ⁻³)	P (mg.dm ⁻³)	K (mmol.c.dm ⁻³)
Amostra 1				
Média	7,10	1,41	6,00	1,39
Mínimo	2,00	0,90	4,00	1,10
Máximo	16,00	1,90	8,00	1,70
S	9,10	0,34	1,20	0,16
CV%	129,00	24,00	20,00	12,00
Amostra 2				
Média	27,30	5,50	26,70	5,44
Mínimo	16,00	3,20	20,00	4,30
Máximo	38,00	7,50	33,00	6,60
S	7,20	1,05	3,40	0,59
CV%	27,00	20,00	13,00	44,00
Amostra 3				
Média	233,40	7,70	234,30	7,59
Mínimo	144,00	4,40	171,00	6,00
Máximo	323,00	10,90	298,00	9,10
S	59,50	3,25	31,70	0,78
CV%	25,00	42,00	14,00	10,00
Amostra 4				
Média	34,50	2,14	35,10	2,09
Mínimo	23,00	1,00	27,00	1,40
Máximo	46,00	3,30	44,00	2,70
S	5,60	0,74	4,20	0,32
CV%	16,00	35,00	12,00	15,00

S = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

A limitação dos métodos convencionais de análise do solo com relação à repetibilidade das aferições influem de maneira negativa na qualidade final dos modelos construídos, uma vez que a referência do modelo acumula erros laboratoriais significantes (COÛTEAUX; BERG; ROVIRA, 2003).

5.2 Efeito da umidade e do tamanho de partículas na qualidade dos modelos

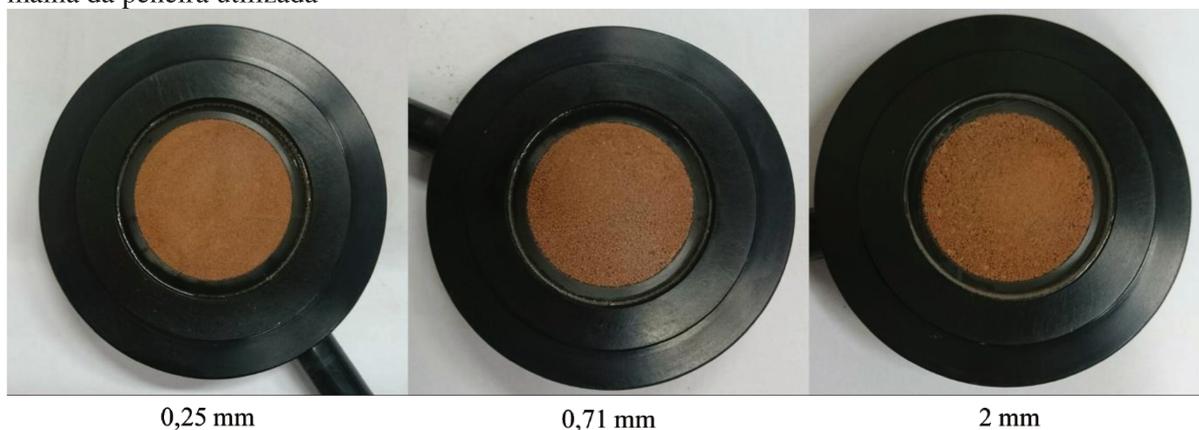
Existe influência da umidade na qualidade preditiva dos modelos Vis-NIR e MIR. Devido a presença de bandas de absorção da água nos espectros Vis-NIR e MIR (PEAK, 2004; MOUAZEN et al., 2006; KUANG; MOUAZEN, 2013) observadas na Figura 9, existe o mascaramento ou perda de informações importantes para a predição de N, P e K, o que explica os melhores resultados dos modelos com amostras secas a 105°C. Mouazen et al. (2006) relatam efeitos negativos da umidade em espectros Vis-NIR e indicam bandas de resposta da água bem evidentes entre 306,5 e 1710,9 nm. Neste sentido, Kuang e Mouazen (2013) relatam melhores predições para N total e Bogrekci e Lee (2006) relatam melhor desempenho preditivo para P com remoção da umidade das amostras (temperatura de secagem não especificada), concordando com os resultados obtidos neste trabalho. Os resultados de diversos trabalhos desenvolvidos para avaliar a influência da água na qualidade dos modelos construídos para predição de parâmetros do solo indicam que o uso de maiores temperaturas de secagem (105°C) tendem a aumentar a qualidade dos modelos de predição (BOGREKCI; LEE, 2006; MINASNY et al., 2011; KUANG; MOUAZEN, 2013).

Os modelos com melhores resultados preditivos foram obtidos com amostras peneiradas a 0,25 mm. O uso de uma peneira com malha mais fina auxilia na eliminação de elementos que podem gerar influências indesejadas nas leituras, principalmente quando usadas porções tão pequenas de solo como as utilizadas para as análises MIR. Além disso, com a ruptura das partículas maiores do solo no processo de peneiramento, materiais orgânicos e inorgânicos, antes contidos no interior dessa fração mais grosseira, passam a interagir com a radiação incidente e fornecem mais informações sobre a amostra.

Além disso, a forma de interação da radiação com a amostra muda conforme o tamanho das partículas do solo é alterado. Partículas maiores favorecem o espalhamento difuso da radiação com conseqüente redução da porção refletida e da quantidade de informação extraída da amostra (WU et al., 2009). Assim, partículas mais finas tendem a gerar superfícies mais uniformes devido a sua melhor acomodação (Figura 11). Com isso, a porção refletida da

radiação é maior e menos difusa, garantindo a interação mais significativa dos elementos da matriz com a radiação, como constatado por Sun et al. (2014) e An et al. (2015).

Figura 11. Acomodação das partículas do solo na lupa de leitura do MugLigth (Vis-NIR), conforme a malha da peneira utilizada



Os resultados inferiores dos modelos MIR, com amostras peneiradas a 2 e 0,71 mm, podem ser explicados pelo contato insatisfatório da subamostra (solo) com o cristal do aparelho, que interfere na sua refletância e representatividade. De acordo com Changwen; Linker e Shaviv (2007), uma forma de melhorar o contato entre a amostra e o cristal do aparelho é o uso de amostras úmidas, contudo, de acordo com os autores pode ocorrer interferência de bandas de absorção da água nas leituras.

5.3 Resultados dos modelos de predição para N total

As melhores predições na validação externa para N total ($0,21 < R^2 < 0,54$) foram obtidas com modelos Vis-NIR e o menor erro preditivo foi de $38,12 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (Tabela 7). A baixa qualidade dos modelos construídos para o N pode ser atribuída a vários fatores, como o erro laboratorial dos valores de referência, estreita faixa de variabilidade dos dados (Tabela 4) e tamanho do conjunto de amostras utilizado para o treinamento (com menos de 124 amostras). Fystro (2002) destaca um erro de $1,6 \text{ g.Kg}^{-1}$ nas análises laboratoriais de referência para N total em seu estudo, utilizando solo da Noruega e a combinação de dois métodos de análise de N total (AZAM; SIMMONS; MULVANEY, 1993; HASSINK et al., 1993) com algumas modificações. Este erro é inserido nos modelos PLS durante sua construção e ocasionam o aumento dos erros de predição. Além disso, de acordo com Moron e Cozzolino (2004), a análise de matrizes complexas, como a do solo, requer um número maior de amostras (>124) no modelo de treinamento, a fim de explicar com maior precisão a variabilidade dos dados. Com isso, a

capacidade preditiva do modelo tende a aumentar, segundo os autores. Assim, o número de amostras utilizado para treinar os modelos no presente trabalho (70 amostras) pode ter influenciado de forma negativa na sua qualidade preditiva, principalmente para o N.

Os resultados de predição de N total encontrados na literatura apontam alta variabilidade conforme o tratamento das amostras e a influência de fatores de erro nos modelos, como a variabilidade e o erro laboratorial nas amostras de referência (FYSTRO, 2002), por exemplo. Isso pode ser observado em Shi et al. (2013), que avaliaram diferentes ferramentas de análise multivariada para predição de N total com amostras secas ao ar e peneiradas (< 2 mm) e encontraram $R^2 = 0,56$ e $RMSE = 0,35 \text{ g.Kg}^{-1}$ para validação externa de N total com modelos PLS. O erro encontrado por estes autores foi baixo devido a baixa amplitude dos dados de referência (2,46 g.Kg^{-1}) utilizados na construção dos modelos. Quando nós dividimos o RMSE do modelo pela amplitude dos dados de referência, notamos que o erro encontrado por Shi et al. (2013) representa 14,22 % da amplitude, enquanto o erro encontrado com o melhor modelo de predição no presente trabalho representa 12,1 % da amplitude dos dados de referência.

5.4 Resultados dos modelos de predição para P disponível

O modelo Vis-NIR construído com amostras secas a 105°C e peneiradas a 0,25 mm apresentou o melhor desempenho geral na predição de P (Tabela 7). Na faixa do MIR, o melhor desempenho foi do modelo construído com amostras secas a 45°C e peneiradas a 0,25 mm (Tabela 8). Os resultados obtidos no presente trabalho são comparáveis aos obtidos por Bogrekci e Lee (2005) ($R^2 = 0,91$ e $RMSE = 221,7 \text{ mg.Kg}^{-1}$) e inferiores aos encontrados por Abdi et al. (2016) ($R^2 = 0,72$ e $RMSE = 7 \text{ mg.Kg}^{-1}$) e indicam a viabilidade da espectroscopia Vis-NIR para predição de P disponível no solo. Vale ressaltar que os dados trabalhados por Abdi et al. (2016) possuíam menor amplitude e média (102 mg.Kg^{-1} e 18 mg.Kg^{-1}) que os dados utilizados no presente trabalho (339 mg.dm^{-3} e 201 mg.dm^{-3}), fato que pode ter contribuído na redução dos erros de predição.

As variáveis com maior correlação ($r = \pm 0,55$) (Apêndice 3) com os teores disponíveis de P foram 1900 a 2500 nm. Este resultado concorda com os obtidos por Bogrekci e Lee (2006), que indicam a faixa que varia de 1982-2950 nm como a responsável pelos maiores valores de correlação com o P no solo. No modelo MIR com melhor desempenho preditivo para o P (amostras secas a 45°C e peneiradas com malha de 0,25 mm) as variáveis entre 1220-1127 cm^{-1} possuem correlação média de 0,27 com o analito. Em ambas as regiões espectrais mencionadas acima (NIR e MIR) existem bandas de resposta relacionadas a oxihidróxidos de

alumínio (TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015) que podem estar correlacionadas com o P nas amostras. A diferença entre os erros de predição na validação externa entre os modelos Vis-NIR e MIR pode ser atribuída à sobreposição das bandas de absorção dos oxihidróxidos de alumínio por bandas de óxidos de silício na região do MIR (TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015), o que dificulta a identificação do sinal P, uma vez que este está associado aos oxihidróxidos de alumínio.

Devido a inexistência de resposta espectral do P nas regiões Vis-NIR-MIR, é necessário lançar mão de correlações indiretas do P com outros parâmetros do solo, que respondem nessa faixa espectral, para quantificá-lo. De acordo com Eberhardt et al. (2008) e Pavinato e Rosolem (2008), existe uma estreita correlação do P com oxihidróxidos de ferro e alumínio, Ca e MO no solo. Segundo os autores, o equilíbrio dessa correlação é governado principalmente pelo pH e teor de matéria orgânica do solo.

A redução do pH implica na maior disponibilidade de cargas positivas, propiciando a adsorção do P nos grupamentos OH dos oxihidróxidos de ferro e alumínio (EBERHARDT et al., 2008; BORTOLUZZI et al., 2015; FINK et al., 2016). Segundo os autores, a elevação do pH causa o efeito inverso, enquanto a incorporação de MO propicia a competição de ácidos orgânicos com o P pelos sítios ativos dos oxihidróxidos de ferro e alumínio. O pH do solo utilizado neste trabalho é baixo (4,5), o que propicia a adsorção do P.

Camargo et al. (2015) relatam correlação dos óxidos de ferro com o P disponível no solo em modelos de predição Vis e Vis-NIR ($R^2 = 0,80$ e $RMS = 46,4$). Os dados encontrados pelos autores indicam também bons resultados de predição para óxidos de ferros ($R^2 = 0,80$ e $RMS = 7,3$), na mesma faixa da radiação, com amostras secas ao ar e peneiradas (< 2 mm). Estes resultados apontam para a possível detecção e quantificação dos teores de P associados a óxidos de ferro no solo. De forma semelhante, resultados encontrados por Cañasveras et al. (2010) apontam boa resposta de óxidos de ferro na região Vis-NIR-MIR do espectro ($R^2 = 0,70 - 0,83$), com amostras secas ao ar e peneiradas (< 2 mm e <0,1 mm). Com base nestes resultados, fica evidente a possibilidade de quantificar teores de P utilizando sua correlação com oxihidróxidos de ferro com espectroscopia de refletância difusa nas faixas acima mencionadas.

Contudo, como o conjunto de amostras utilizadas neste trabalho foi coletado em um único ponto, considera-se que houve pouca variação na quantidade total de cargas (sítios ativos) dos oxihidróxidos de ferro e alumínio entre uma amostra e outra. Ao adicionar diferentes doses de P em cada mostra, o fertilizante reagiu com a matriz do solo e permaneceu em sua solução,

fração lábil e/ou não lábil. A porção do fertilizante aplicado que ficou na fração lábil, ligada aos oxihidróxidos de ferro e alumínio, pode ter variado com o aumento da dose de P. Assim, foi possível prever indiretamente os teores disponíveis de P no solo através de alterações no padrão de resposta espectral dos oxihidróxidos de ferro e alumínio que estão ligados ao P.

Em tese, esta teoria pode ser estendida a modelos construídos com mais de um tipo de solo, desde que a variação de P na fração lábil para os “n” tipos de solo utilizados seja suficiente para treinar o modelo e que os sítios dos oxidoxidos de ferro e alumínio não estejam saturados pelo P. Como os teores disponíveis são estimados indiretamente pela variação dos teores de P ligados à fração lábil, a saturação dos sítios dos oxihidróxidos pelo P será um fator limitante. Assim, em amostras que possuem teores de P suficientes para saturar os sítios de ligação dos oxihidróxidos de Fe e Al, essa quantificação não será possível com os métodos analisados no presente estudo. Contudo, mais estudos devem ser desenvolvidos para validar esta hipótese.

5.5 Resultados dos modelos de predição para K disponível

Assim como o P, o K não possui resposta direta nas faixas espectrais do Vis-NIR-MIR (TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015). Na maior parte dos trabalhos encontrados na literatura, o sucesso ou insucesso da sua quantificação é atribuído à existência ou inexistência de correlações com atributos primários do solo (MO e minerais de argila), ativos nessas faixas (CHANG et al., 2001; HE et al., 2007; TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015).

Apesar disso, Demattê et al. (2017) concluíram que existem alterações nos espectros Vis-NIR conforme o teor de K varia no solo, através de análises de modelos PCA e PLS. Segundo os autores, essas alterações são resultado da vibração das moléculas de água associadas ao K na matriz do solo e ocorre principalmente em bandas de resposta de minerais de argila (1400, 1900 e 2200 nm). A quantidade de água associada a um elemento varia com seu grau de hidratação, assim, com o aumento dos teores de K no solo, aumenta também a quantidade de moléculas de água associadas a ele e a vibração dessas moléculas reflete em bandas específicas do espectro, afirmam Demattê et al. (2017). Apesar disso, de acordo com os autores, não foram obtidos bons resultados de predição de K ($R^2 = 0,64$ e $RMSE = 0,80 \text{ mmol}_c \cdot \text{Kg}^{-1}$) com modelos PLS construídos utilizando seleção de variáveis. O modelo com melhor resultado preditivo para o K obtido aqui ($R^2 = 0,84$ e $RMSE = 1,02 \text{ mmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$) foi construído com seleção de variáveis (1887-2025 nm e 2177-2245 nm), as quais coincidiram

com as faixas espectrais correlacionadas à resposta indireta do K no espectro Vis-NIR indicadas por Demattê et al. (2017).

O modelo MIR com melhores previsões de K na validação externa (temperatura de secagem de 105°C e malha de 0,25 mm) teve desempenho inferior ao melhor modelo Vis-NIR (Tabelas 7 e 8). Isso indica que características inerentes ao aparelho Cary 630, utilizado para obtenção dos espectros MIR, como a forma de interação da radiação com as amostras ou a quantidade de amostra utilizada nas leituras, podem ter influenciado de forma negativa na qualidade dos modelos do K. Era esperado que a teoria proposta por Demattê et al. (2017), baseada na vibração de ligações O-H para quantificação de K fosse válida também para leituras MIR, uma vez que essas ligações, assim como de minerais como gibsitita e caulinita, respondem nessa região espectral (TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015); contudo, ela não se manteve.

5.6 Modelos LIBS

A variabilidade dos parâmetros físicos e químicos do solo, além da complexidade da matriz, conferem um desafio adicional para a quantificação de teores disponíveis de nutrientes (BOUSQUET; SIRVEN; CANIONI, 2007). Métodos de correção como a normalização do espectro pela intensidade ou área do pico de um analito que não varie significativamente na matriz do solo, como o carbono ou silício, pode ser uma forma de contornar esse desafio (BOUSQUET; SIRVEN; CANIONI, 2007; CASTRO; PEREIRA-FILHO, 2016).

Contudo, mesmo com a normalização da área e intensidade das linhas do K com as áreas e intensidades das linhas do Fe e Al, elementos teoricamente estáveis nas amostras, não foi possível obter correlações entre as variáveis e os teores de K no solo (Tabela 9). A complexidade da matriz do solo aliada à dificuldade em obter correlações entre teores disponíveis de K e linhas de resposta LIBS configuram desafios a serem superados. Para isso, novas abordagens e formas de análises devem ser abordadas e analisadas.

Não foram encontrados trabalhos na literatura abordando a previsão de teores disponíveis de K no solo utilizando LIBS. Alguns autores indicam a previsão de teores totais de K em amostras de solo e fertilizantes (DÍAZ; HAHN; MOLINA, 2012), o uso da técnica na distinção de solos ou quantificação de parâmetros físicos e MO do solo (PONTES et al., 2009; VILLAS-BOAS et al., 2016; KNADEL et al., 2017) ou na identificação de traços de elementos como Ca, Zn e Cu no solo (UNNIKRISHNAN et al., 2013).

Algumas limitações do LIBS para análise de amostras de solo são a complexidade do aparelho, que depende do ajuste de diferentes parâmetros de configuração para obtenção de espectros de qualidade e os efeitos da matriz do solo, que também influencia na qualidade espectral (DÍAZ; HAHN; MOLINA, 2012; UNNIKRIISHNAN et al., 2013). Em relação aos outros métodos espectroscópicos utilizados (Vis-NIR e MIR), o LIBS possui limitações na obtenção de informações em campo, devido a influência da umidade das amostras nas leituras e o preparo das amostras para as leituras é mais trabalhoso (KNADEL et al., 2017). Contudo, os modelos LIBS construídos por Knadel et al. (2017) para quantificação de parâmetros físicos do solo obtiveram desempenho igual ou superior aos modelos Vis-NIR. Isso indica o potencial da técnica para análises em alguns campos das ciências do solo e a necessidade de mais estudos para avaliar seu potencial em outros campos, como o conduzido neste trabalho.

6 CONCLUSÃO

Existe influência da umidade e do tamanho das partículas do solo na qualidade dos modelos de predição. Logo, o tratamento mais indicado para as amostras visando melhores desempenhos preditivos para P e K disponíveis no solo é secagem a 105°C e peneiramento a 0,25 mm. Para o N, o tratamento com secagem das amostras a 105°C com uso de peneira de 2 mm mostrou-se mais indicado.

Apesar da literatura apontar a inviabilidade da espectroscopia Vis-NIR e MIR para quantificação de P e K disponíveis no solo, fica evidente que, através de correlações desses elementos com parâmetros primários do solo, com resposta nessa faixa espectral, é possível prever teores disponíveis de P e K.

A espectroscopia Vis-NIR é superior a MIR para quantificar teores de NPK no solo, contrariando vários resultados encontrados na literatura.

Os resultados do presente trabalho apontam a limitação da espectroscopia LIBS para predição de teores disponíveis de K no solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI, D.; CADE-MENUN, B. J.; ZIADI, N.; TREMBLAY, G. F.; PARENT, L. É. Visible near infrared reflectance spectroscopy to predict soil phosphorus pools in chernozems of Saskatchewan, Canada. **Geoderma Regional**, v. 7, n. 2, p. 93–101, 2016.

ADAMCHUK, V. I.; HUMMEL, J. W.; MORGAN, M. T.; UPADHYAYA, S. K. On-the-go soil sensors for precision agriculture. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 44, n. 1, p. 71–91, 2004.

ADAMCHUK, V. I.; VISCARRA-ROSSEL, R. A. **Proximal Soil Sensing**. New York: Springer, 2010.

AN, X.; LI, M.; ZHENG, L.; SUN, H. Eliminating the interference of soil moisture and particle size on predicting soil total nitrogen content using a NIRS-based portable detector. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 112, p. 47–53, 2015.

ANABITARTE, F.; COBO, A.; LOPEZ-HIGUERA, J. M. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges. **ISRN Spectroscopy**, v. 2012, p. 1–12, 2012.

AZAM, F.; SIMMONS, F. W.; MULVANEY, R. L. Mineralization of N from plant residues and its interaction with native soil N. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 25, n. 12, p. 1787–1792, 1993.

BELLON-MAUREL, V.; FERNANDEZ-AHUMADA, E.; PALAGOS, B.; ROGER, J.; MCBRATNEY, A. Critical review of chemometric indicators commonly used for assessing the quality of the prediction of soil attributes by NIR spectroscopy. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 1073–1081, 2010.

BOGREKCI, I.; LEE, W. Effects of soil moisture content on absorbance spectra of sandy soils in sensing phosphorus concentrations using UV-VIS-NIR spectroscopy. **Trans. ASABE**, v. 49, n. 4, p. 1175–1180, 2006.

BOGREKCI, I.; LEE, W. S. Spectral phosphorus mapping using diffuse reflectance of soils and grass. **Biosystems Engineering**, v. 91, n. 3, p. 305–312, 2005.

BORTOLUZZI, E. C.; PÉREZ, C. A. S.; ARDISSON, J. D.; TIECHER, T.; CANER, L. Occurrence of iron and aluminum sesquioxides and their implications for the P sorption in subtropical soils. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 196–204, 2015.

BOUSQUET, B.; SIRVEN, J. B.; CANIONI, L. Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 12, p. 1582–1589, 2007.

CAMARGO, L. A.; MARQUES, J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L. R. F.; BARBOSA, R. S.; PEREIRA, G. T. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 251–252, p. 124–132, 2015.

CAMARGO, O. A. de; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 2009.

CAÑASVERAS, J. C.; BARRÓN, V.; DEL CAMPILLO, M. C.; TORRENT, J.; GÓMEZ, J. A. Estimation of aggregate stability indices in Mediterranean soils by diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 158, n. 1–2, p. 78–84, 2010.

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A.; ZAMBROSI, F. C. B.; ABRAMIDES, P. **Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solo para Fins Agrícolas**. [s.l.: s.n.].

CARRANZA, J. E.; GIBB, E.; SMITH, B. W.; HAHN, D. W.; WINEFORDNER, J. D. Comparison of Nonintensified and Intensified CCD Detectors for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. **Applied Optics**, v. 42, n. 30, p. 6016, 2003.

CASTRO, J. P.; PEREIRA-FILHO, E. R. Twelve different types of data normalization for the proposition of classification, univariate and multivariate regression models for the direct analyses of alloys by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 31, n. 10, p. 2005–2014, 2016.

CHANG, C.-W.; LAIRD, D. A.; MAUSBACH, M. J.; HURBURGH, C. R. Near-infrared reflectance spectroscopy - principal components regression analyses of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 2, p. 480–490, 2001.

CHANGWEN, D.; LINKER, R.; SHAVIV, A. Characterization of soils using photoacoustic mid-infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 61, n. 10, p. 1063–1067, 2007.

CHERUBIN, M. R.; SANTI, A. L.; EITELWEIN, M. T.; AMADO, T. J. C.; SIMON, D. H.; DAMIAN, J. M. Dimensão da malha amostral para caracterização da variabilidade espacial de fósforo e potássio em Latossolo Vermelho Sampling grid size for characterization of the spatial variability of phosphorus and potassium in an Oxisol. v. 50, n. 2, p. 168–177, 2015.

COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, p. 1–23, 2006.

COÛTEAUX, M.-M.; BERG, B.; ROVIRA, P. Near infrared reflectance spectroscopy for determination of organic matter fractions including microbial biomass in coniferous forest soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 35, n. 12, p. 1587–1600, 2003.

COZZOLINO, D.; MORÓN, a. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy to analyse soil chemical and physical characteristics. **Journal of Agricultural Science**, v. 140, p. 65–71, 2003.

DEMATTE, J. A. M.; CAMPOS, R. C.; ALVES, M. C.; FIORIO, P. R.; NANNI, M. R. Visible-NIR reflectance: A new approach on soil evaluation. **Geoderma**, v. 121, n. 1–2, p. 95–112, 2004.

DEMATTE, J. A. M.; RAMIREZ-LOPEZ, L.; MARQUES, K. P. P.; RODELLA, A. A. Chemometric soil analysis on the determination of specific bands for the detection of magnesium and potassium by spectroscopy. **Geoderma**, v. 288, p. 8–22, 2017.

DÍAZ, D.; HAHN, D. W.; MOLINA, A. Evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a measurement technique for evaluation of total elemental concentration in soils. **Applied Spectroscopy**, v. 66, n. 1, p. 99–106, 2012.

DU, C.; ZHOU, J. Evaluation of soil fertility using infrared spectroscopy: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 2, p. 97–113, 2009.

EBERHARDT, D. N.; VENDRAME, P. R. S.; BECQUER, T.; DE FÁTIMA GUIMARÃES, M. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em latossolos sob pastagens no cerrado. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 32, n. 3, p. 1009–1016, 2008.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. CENTRO NACIONAL DE; SOLOS, P. de. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. [s.l: s.n.]

EPIPHANIO, J. C. N.; FORMAGGIO, A. R.; VALERIANO, M. de M.; OLIVEIRA, J. B. **Comportamento espectral de solos do estado de São Paulo**. São José dos Campos: INPE, 1992.

FELIX, J. C.; VENDRAME, P. R. S.; MARCHÃO, R. L.; OLIVEIRA, J. F.; GUIMARÃES, M. F.; BROSSARD, M.; BECQUER, T.; BRITO, O. R. Predição de fósforo, carbono e nitrogênio em solos de basalto, por meio de espectroscopia NIR. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, n. 9, p. 1405–1416, 2016.

FERGUSON, R. B.; HERGERT, G. W.; SPECIALISTS, E. S. **Soil Sampling for Precision Agriculture**. [s.l: s.n.].

FERREIRA, E. C.; MILORI, D. M. B. P.; FERREIRA, E. J.; DOS SANTOS, L. M.; MARTINETO, L.; NOGUEIRA, A. R. D. A. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for multielemental determination in soils under sewage sludge application. **Talanta**, v. 85, n. 1, p. 435–440, 2011.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações**. 1. ed. Campinas: Unicamp, 2015.

FINK, J. R.; INDA, A. V.; TIECHER, T.; BARRÓN, V. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 40, n. 4, p. 369–379, 2016.

FYSTRO, G. The prediction of C and N content and their potential mineralisation in heterogeneous soil samples using Vis-NIR spectroscopy and comparative methods. **Plant and Soil**, v. 246, n. 2, p. 139–149, 2002.

HASSINK, J.; BOUWMAN, L. A.; ZWART, K. B.; BRUSSAARD, L. RELATIONSHIPS BETWEEN HABITABLE PORE SPACE.pdf. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 25, p. 47–55, 1993.

HE, Y.; HUANG, M.; GARCÍA, A.; HERNÁNDEZ, A.; SONG, H. Prediction of soil macronutrients content using near-infrared spectroscopy. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 58, n. 2, p. 144–153, 2007.

HUSSAIN, T.; GONDAL, M. A.; YAMANI, Z. H.; BAIG, M. A. Measurement of nutrients in green house soil with laser induced breakdown spectroscopy. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 124, n. 1–3, p. 131–139, 2007.

IZNAGA, A. C.; OROZCO, M. R.; ALCANTARA, E. A. A.; PAIROL, M. C.; SICILIA, Y. E. D.; BAERDEMAEKER, J. de; SAEYS, W. Vis/NIR spectroscopic measurement of selected soil fertility parameters of Cuban agricultural Cambisols. **Biosystems Engineering**, v. 125, p. 105–121, 2014.

JI, W.; ADAMCHUK, V. I.; BISWAS, A.; DHAWALE, N. M.; SUDARSAN, B.; ZHANG, Y.; VISCARRA ROSSEL, R. A.; SHI, Z. Assessment of soil properties in situ using a prototype portable MIR spectrometer in two agricultural fields. **Biosystems Engineering**, v. 152, p. 14–27, 2016a.

JI, W.; LI, S.; CHEN, S.; SHI, Z.; VISCARRA ROSSEL, R. A.; MOUAZEN, A. M. Prediction of soil attributes using the Chinese soil spectral library and standardized spectra recorded at field conditions. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 492–500, 2016b.

KEARTON, B.; MATTLEY, Y. Laser-induced breakdown spectroscopy: Sparking new applications. **Nature Photonics**, v. 2, n. 9, p. 537–540, 2008.

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

KNADEL, M.; GISLUM, R.; HERMANSEN, C.; PENG, Y.; MOLDRUP, P.; DE JONGE, L. W.; GREVE, M. H. Comparing predictive ability of laser-induced breakdown spectroscopy to visible near-infrared spectroscopy for soil property determination. **Biosystems Engineering**, v. 156, p. 157–172, 2017.

KRAMIDA, A.; RALCHENKO, Y.; READER, J. **NIST Atomic Spectra Database**. Disponível em: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html>. Acesso em: 15 out. 2017.

KUANG, B.; MOUAZEN, A. M. Non-biased prediction of soil organic carbon and total nitrogen with vis-NIR spectroscopy, as affected by soil moisture content and texture. **Biosystems Engineering**, v. 114, n. 3, p. 249–258, 2013.

LEONARD, E. C. Precision Agriculture. **Encyclopedia of Food Grains**, v. 4, p. 162–167, 2016.

LU, C.; WANG, L.; HU, H.; ZHUANG, Z.; WANG, Y.; WANG, R.; SONG, L. Analysis of total nitrogen and total phosphorus in soil using laser-induced breakdown spectroscopy. **Chinese Optics Letters**, v. 11, n. 5, p. 53004, 2013.

LUCÀ, F.; CONFORTI, M.; CASTRIGNANÒ, A.; MATTEUCCI, G.; BUTTAFUOCO, G. Effect of calibration set size on prediction at local scale of soil carbon by Vis-NIR spectroscopy. **Geoderma**, v. 288, p. 175–183, 2017.

MARANGONI, B. S.; SILVA, K. S. G.; NICOLODELLI, G.; SENESI, G. S.; CABRAL, J. S.; VILLAS-BOAS, P. R.; SILVA, C. S.; TEIXEIRA, P. C.; NOGUEIRA, A. R. a.; BENITES, V. M.; MILORI, D. M. B. P. Phosphorus quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a methodology of analysis to correct physical matrix effects. **Anal. Methods**, v. 8, p. 78–82, 2015.

MCCARTY, G. W.; REEVES, J. B. Comparison of near infrared and mid infrared diffuse reflectance spectroscopy for field-scale measurement of soil fertility parameters. **Soil Science**, v. 171, n. 2, p. 94–102, 2006.

MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B.; BELLON-MAUREL, V.; ROGER, J.-M.; GOBRECHT, A.; FERRAND, L.; JOALLAND, S. Removing the effect of soil moisture from NIR diffuse reflectance spectra for the prediction of soil organic carbon. **Geoderma**, v. 167–168, p. 118–124, 2011.

MOLIN, J. P.; AMARAL, L. R.; COLAÇO, A. F. **Agricultura de Precisão**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2015.

MORON, A.; COZZOLINO, D. Determination of potentially mineralizable nitrogen and nitrogen in particulate organic matter fractions in soil by visible and near-infrared reflectance spectroscopy. **The Journal of Agricultural Science**, v. 142, p. 335–343, 2004.

MOUAZEN, A. M.; DE BAERDEMAEKER, J.; RAMON, H. Towards development of on-line soil moisture content sensor using a fibre-type NIR spectrophotometer. **Soil and Tillage Research**, v. 80, n. 1–2, p. 171–183, 2005.

MOUAZEN, A. M.; KAROUI, R.; DE BAERDEMAEKER, J.; RAMON, H. Characterization of Soil Water Content Using Measured Visible and Near Infrared Spectra. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, n. 4, p. 1295, 2006.

MOUAZEN, A. M.; KUANG, B. On-line visible and near infrared spectroscopy for in-field phosphorous management. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 471–477, 2016.

MOUAZEN, A. M.; MALEKI, M. R.; DE BAERDEMAEKER, J.; RAMON, H. On-line measurement of some selected soil properties using a VIS-NIR sensor. **Soil and Tillage Research**, v. 93, n. 1, p. 13–27, 2007.

MULLA, D. J. Twenty five years of remote sensing in precision agriculture: Key advances and remaining knowledge gaps. **Biosystems Engineering**, v. 114, n. 4, p. 358–371, 2013.

NANNI, M. R.; DEMATTÊ, J. A. M. Spectral Reflectance Methodology in Comparison to Traditional Soil Analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, n. 2, p. 393, 2006.

NANNI, M. R.; POVH, F. P.; DEMATTÊ, J. A. M.; OLIVEIRA, R. B. De; CHICATI, M. L.; CEZAR, E. Optimum size in grid soil sampling for variable rate application in site-specific management. **Scientia Agricola**, v. 68, n. 3, p. 386–392, 2011.

NDUWAMUNGU, C.; ZIADI, N.; TREMBLAY, G. F.; PARENT, L.-É. Near-infrared reflectance spectroscopy prediction of soil properties: Effects of sample cups and preparation. **Soil Science Society of America Journal**, v. 73, n. 6, p. 1896–1903, 2009.

O'ROURKE, S. M.; MINASNY, B.; HOLDEN, N. M.; MCBRATNEY, A. B. Synergistic Use of Vis-NIR, MIR, and XRF Spectroscopy for the Determination of Soil Geochemistry. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 80, p. 888–899, 2016.

PASQUINE, C.; CORTTEZ, J.; SILVA, L. M. C.; GONZAGA, F. B. Laser-induced breakdown spectroscopy. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 3, p. 463, 2007.

PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo - Decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 32, n. 3, p. 911–920, 2008.

PEAK, D. **The Nature of Molecular Vibrations ST**, 2004. . (Nota técnica).

PONTES, M. J. C.; CORTEZ, J.; GALVÃO, R. K. H.; PASQUINI, C.; ARAÚJO, M. C. U.; COELHO, R. M.; CHIBA, M. K.; DE ABREU, M. F.; MADARI, B. E. Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain. **Analytica Chimica Acta**, v. 642, n. 1–2, p. 12–18, 2009.

QIAN, P.; SCHOENAU, J. J. Practical applications of ion exchange resins in agricultural and environmental soil research. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 82, n. 1, p. 9–21, 2002.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A.; SILVA, N. M. da. Extraction of phosphorus, potassium, calcium, and magnesium from soils by an ion-exchange resin procedure. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 17, n. 5, p. 547–566, 1986.

RAIJ, B. B. Van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. a. Ion exchange resin for assessing phosphorus availability in soils. **Better Crops**, v. 1, p. 23–25, 2009.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações da adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônômico & Fundação IAC, 1996.

RAPHAEL, L. Application of FTIR Spectroscopy to Agricultural Soils Analysis. **Fourier Transforms - New Analytical Approaches and FTIR Strategies**, p. 385–404, 2011.

REEVES, J. B. Near- versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: Where are we and what needs to be done? **Geoderma**, v. 158, n. 1–2, p. 3–14, 2010.

ROSSEL, R. A. V.; 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**, v. 131, n. 1–2, p. 59–75, 2006.

SAMUEL-ROSA, A.; HEUVELINK, G. B. M.; VASQUES, G. M.; ANJOS, L. H. C. Do more detailed environmental covariates deliver more accurate soil maps? **Geoderma**, v. 243–244, p. 214–227, 2015.

SHEPHERD, K. D.; WALSH, M. G. Review: Infrared spectroscopy - Enabling an evidence-based diagnostic surveillance approach to agricultural and environmental management in developing countries. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 15, n. 1, p. 1–19, 2007.

SHI, T.; CUI, L.; WANG, J.; FEI, T.; CHEN, Y.; WU, G. Comparison of multivariate methods for estimating soil total nitrogen with visible/near-infrared spectroscopy. **Plant and Soil**, v. 366, n. 1–2, p. 363–375, 2013.

SORIANO-DISLA, J. M.; JANIK, L. J.; VISCARRA ROSSEL, R. a; MACDONALD, L. M.; MCLAUGHLIN, M. J. The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 49, n. 2, p. 139–186, 2014.

SOUZA, W. J. O.; MELO, W. J. Teores De Nitrogênio No Solo E Nas Frações Da Matéria Orgânica Sob Diferentes Sistemas De Produção De Milho. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 24, n. 1, p. 885–896, 2000.

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

TEIXEIRA, D. D. B.; MARQUES JUNIOR, J.; SIQUEIRA, D. S.; VASCONCELOS, V.; CARVALHO JUNIOR, O. A.; MARTINS, É. S.; PEREIRA, G. T. Sample planning for quantifying and mapping magnetic susceptibility, clay content, and base saturation using auxiliary information. **Geoderma**, v. 305, n. December 2016, p. 208–218, 2017.

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

UNNIKRISHNAN, V. K.; NAYAK, R.; AITHAL, K.; KARTHA, V. B.; SANTHOSH, C.; GUPTA, G. P.; SURI, B. M. Analysis of trace elements in complex matrices (soil) by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). **Analytical Methods**, v. 5, n. 5, p. 1294, 2013.

VAN GROENIGEN, J. W.; MUTTERS, C. S.; HORWATH, W. R.; VAN KESSEL, C. NIR and DRIFT-MIR spectrometry of soils for predicting soil and crop parameters in a flooded field. **Plant and Soil**, v. 250, n. 1, p. 155–165, 2003.

VILLAS-BOAS, P. R.; ROMANO, R. A.; DE MENEZES FRANCO, M. A.; FERREIRA, E. C.; FERREIRA, E. J.; CRESTANA, S.; MILORI, D. M. B. P. Laser-induced breakdown spectroscopy to determine soil texture: A fast analytical technique. **Geoderma**, v. 263, p. 195–202, 2016.

WOLD, H. Partial Least Squares. **Encyclopedia of Statistical Sciences**, v. 6, p. 581–591, 1985.

WU, C. Y.; JACOBSON, A. R.; LABA, M.; BAVEYE, P. C. Accounting for surface roughness effects in the near-infrared reflectance sensing of soils. **Geoderma**, v. 152, n. 1–2, p. 171–180, 2009.

YU, D.-S.; ZHANG, Z.-Q.; YANG, H.; SHI, X.-Z.; TAN, M.-Z.; SUN, W.-X.; WANG, H.-J. Effect of Soil Sampling Density on Detected Spatial Variability of Soil Organic Carbon in a Red Soil Region of China. **Pedosphere**, v. 21, n. 2, p. 207–213, 2011.

ZHANG, Y.; LI, M.; ZHENG, L.; ZHAO, Y.; PEI, X. Soil nitrogen content forecasting based on real-time NIR spectroscopy. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 124, p. 29–36, 2016.

ZÖRB, C.; SENBAYRAM, M.; PEITER, E. Potassium in agriculture - Status and perspectives. **Journal of Plant Physiology**, v. 171, n. 9, p. 656–669, 2014.

Apêndice 1 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA DEFINIR A CONFIGURAÇÃO DO APARELHO LIBS

Tabela 11. Delineamento do experimento fatorial composto central 2^3

Fatores			
Experimento	Ganho MCP	Tempo de atraso (μ s)	Tempo de integração (μ s)
1	50	1,5	0,5
2	100	1,5	0,5
3	50	2,5	0,5
4	100	2,5	0,5
5	50	1,5	1,5
6	100	1,5	1,5
7	50	2,5	1,5
8	100	2,5	1,5
PC1	75	2,0	1,0
PC2	75	2,0	1,0
PC3	75	2,0	1,0
PC4	75	2,0	1,0

PC = ponto central

Tabela 12. Efeitos calculados para os fatores ganho MCP(1), tempo de atraso (2) e tempo de integração(3) em função do tamanho das malhas das peneiras utilizadas. Teste t a 95%

Fatores	2mm		0,71mm		0,25mm	
	Efeitos	Teste t	Efeitos	Teste t	Efeitos	Teste t
Ymed.	103,67	s	131,17	s	129,67	s
1	133,96	s	175,73	s	139,90	s
2	-36,44	ns	16,65	ns	-19,80	ns
3	79,76	s	192,22	s	180,91	s
1x2	-55,93	ns	-41,16	ns	-28,71	ns
1x3	62,11	ns	114,04	s	95,58	s
2x3	15,47	ns	11,70	ns	-20,47	ns
1x2x3	-15,51	ns	-45,13	ns	-58,54	ns

ns = não significativo a 95% de confiança

s = significativo a 95% de confiança

Apêndice 2 – AJUSTE DOS MODELOS VIS-NIR PARA NPK

Figura 12. Validação cruzada para o N em função dos tratamentos utilizados para preparo das amostras

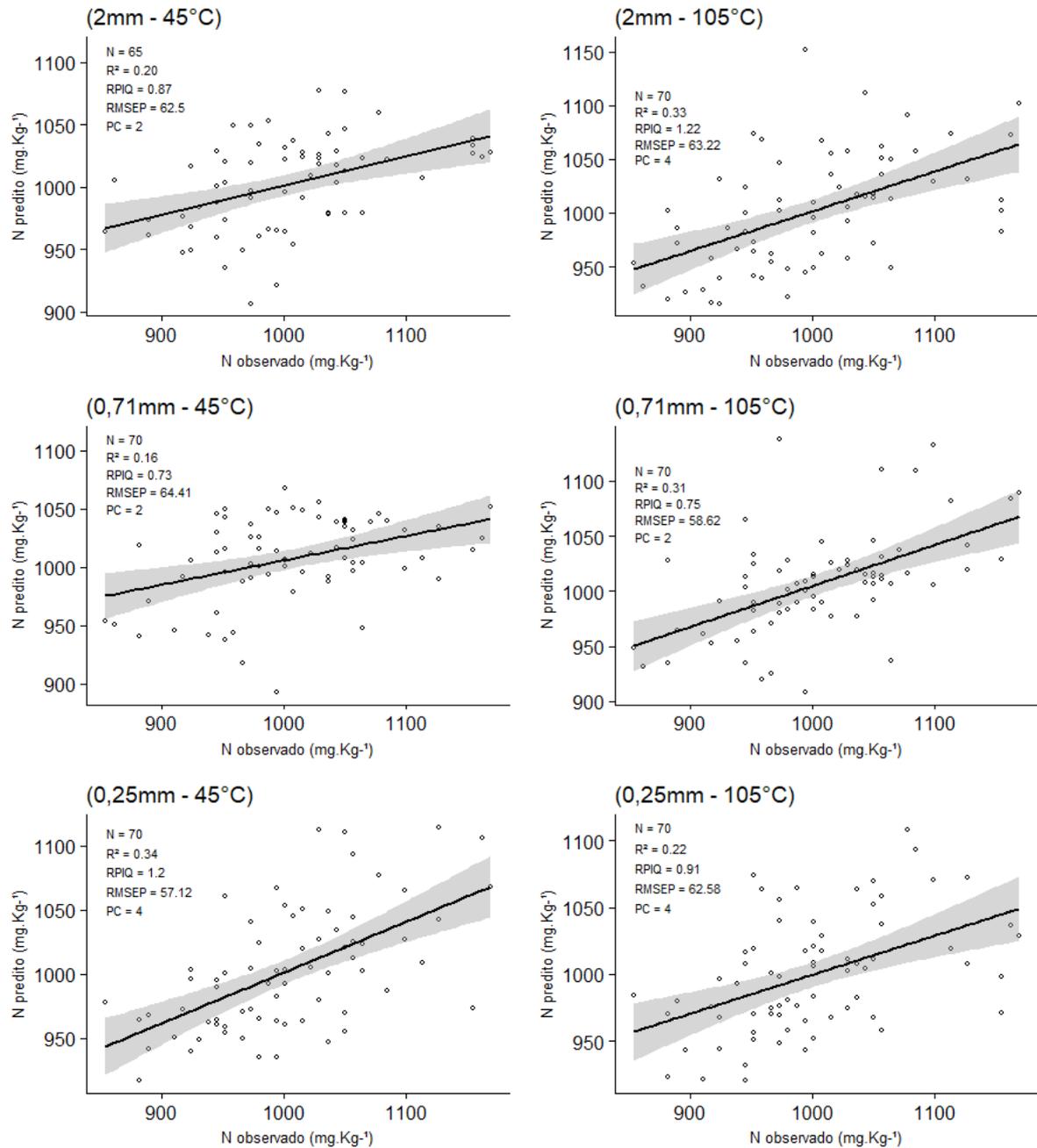


Figura 13. Validação cruzada para o K em função dos tratamentos utilizado para preparo das amostras

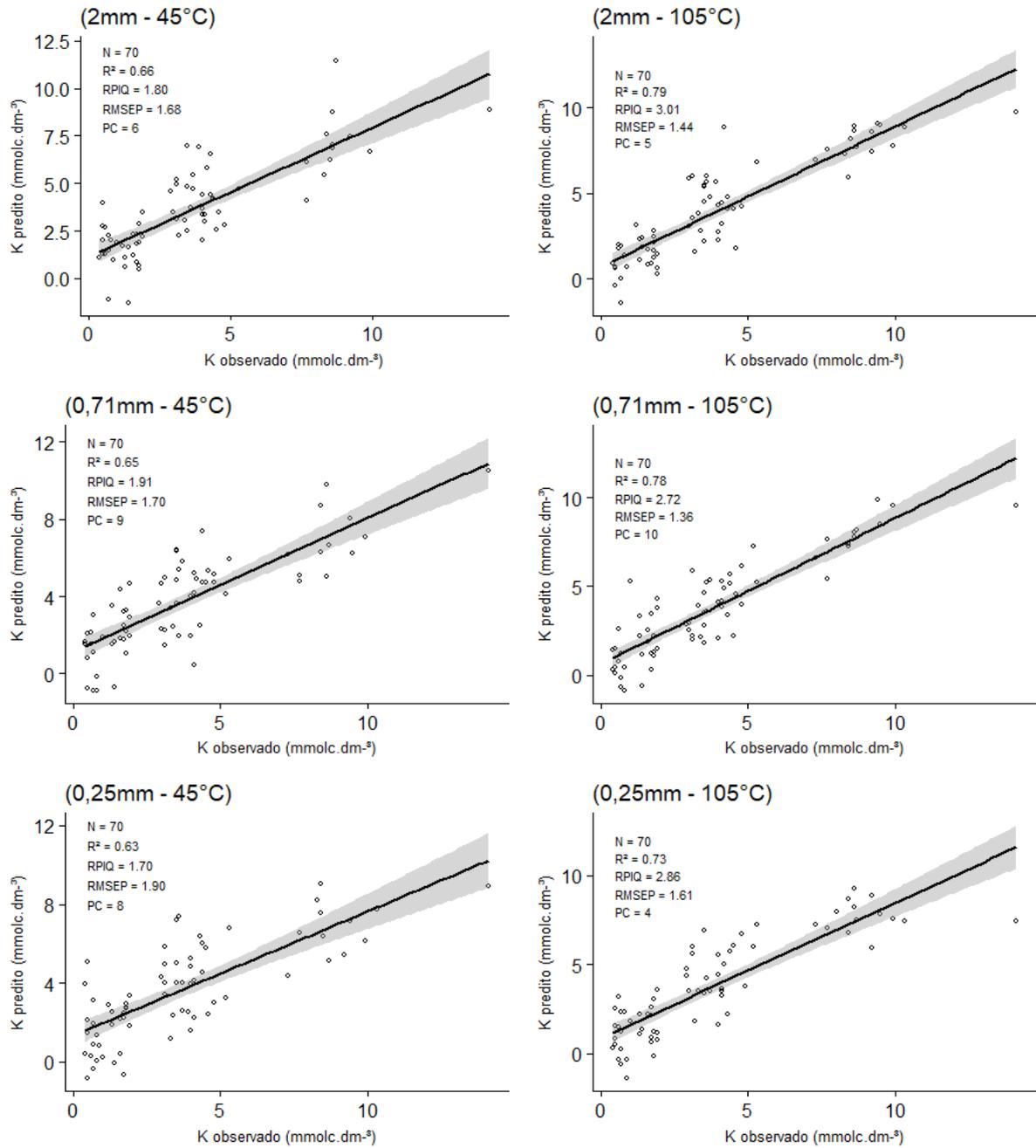


Figura 14. Validação cruzada para o P em função dos tratamentos utilizados para preparo das amostras

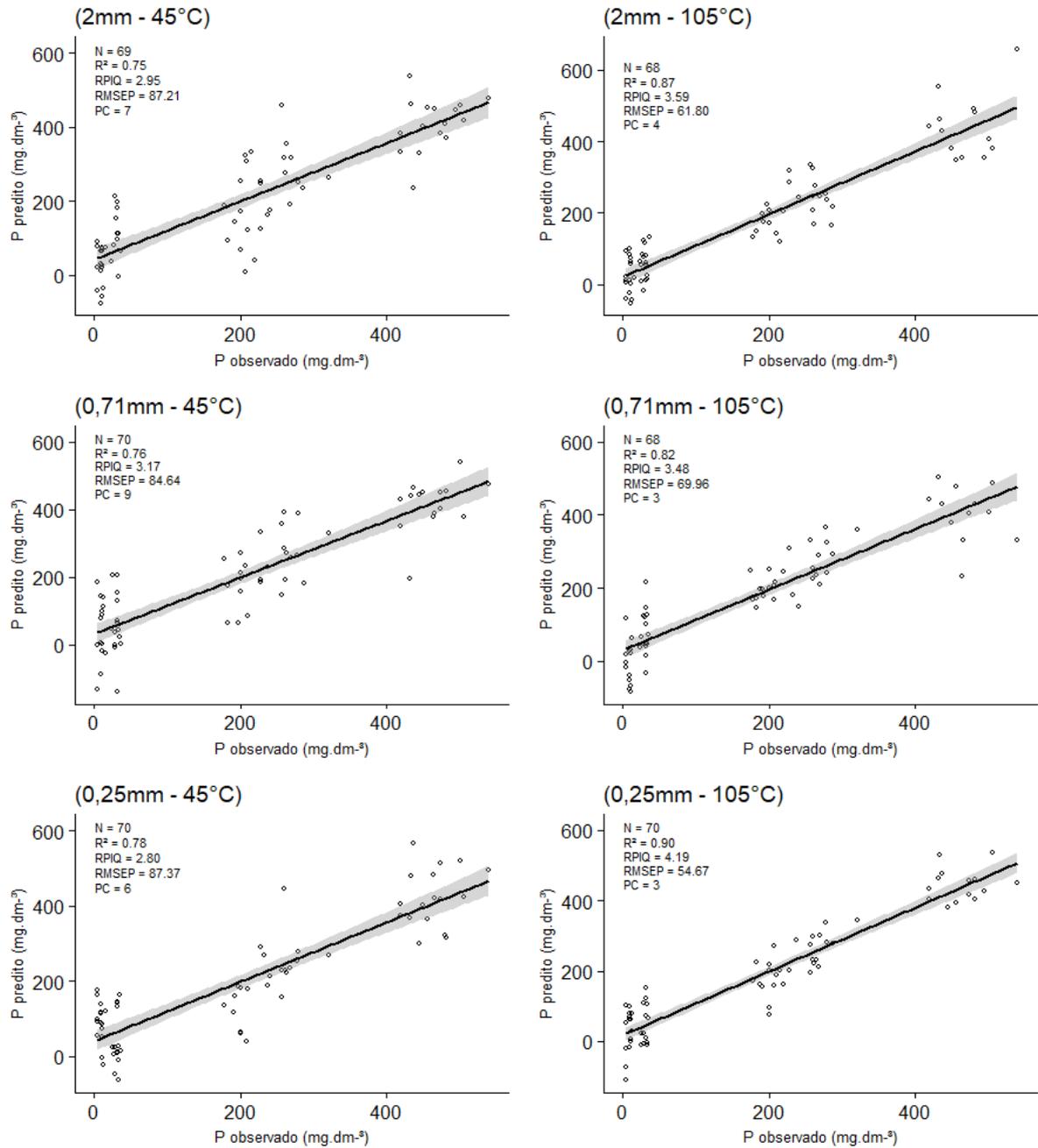


Figura 15. Resíduos dos modelos do N indicados pela validação cruzada em função das formas de preparo das amostras

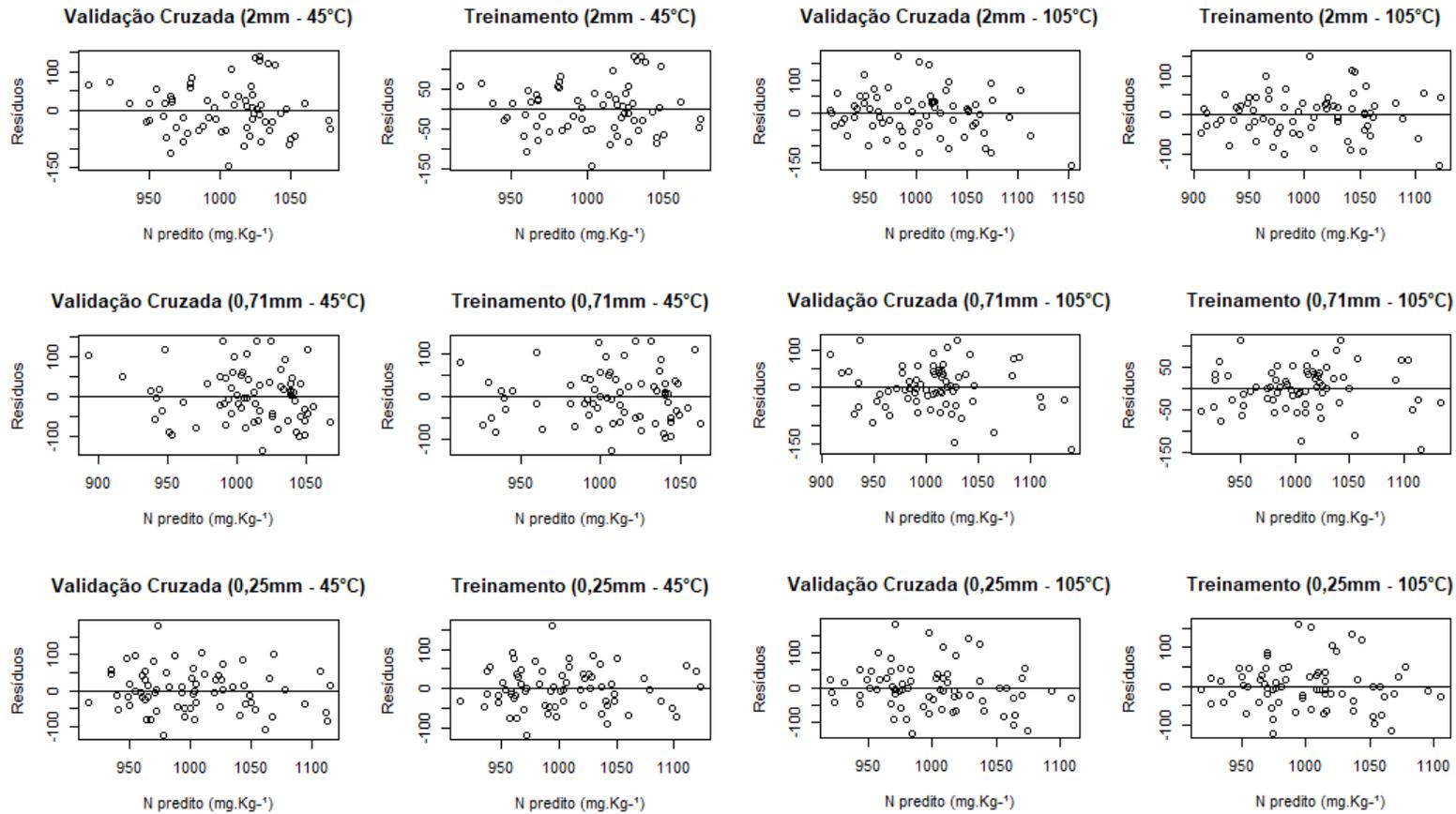


Figura 16. Resíduos dos modelos do K indicados pela validação cruzada em função das formas de preparo das amostras

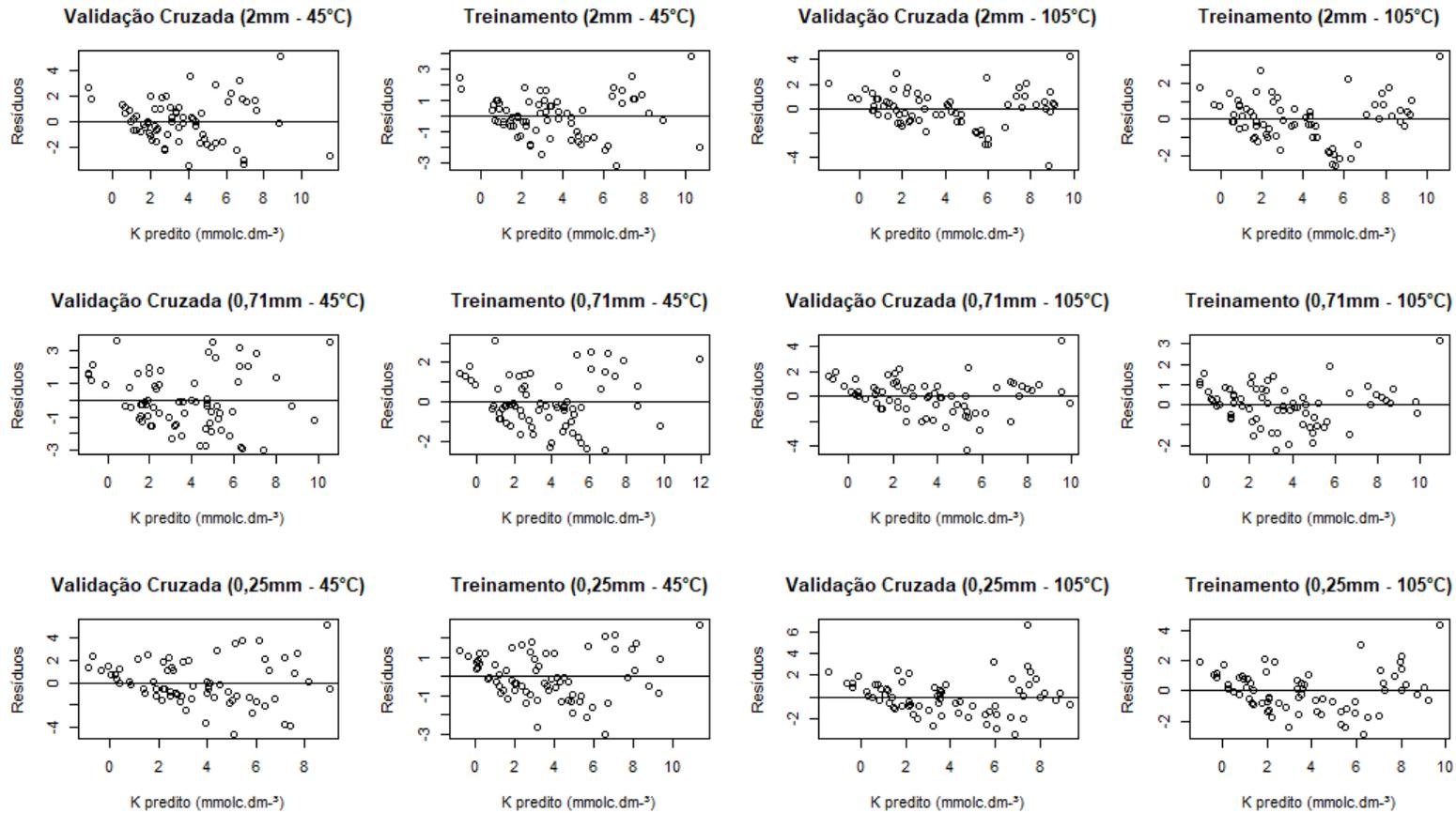


Figura 17. Resíduos dos modelos do P indicados pela validação cruzada em função das formas de preparo das amostras

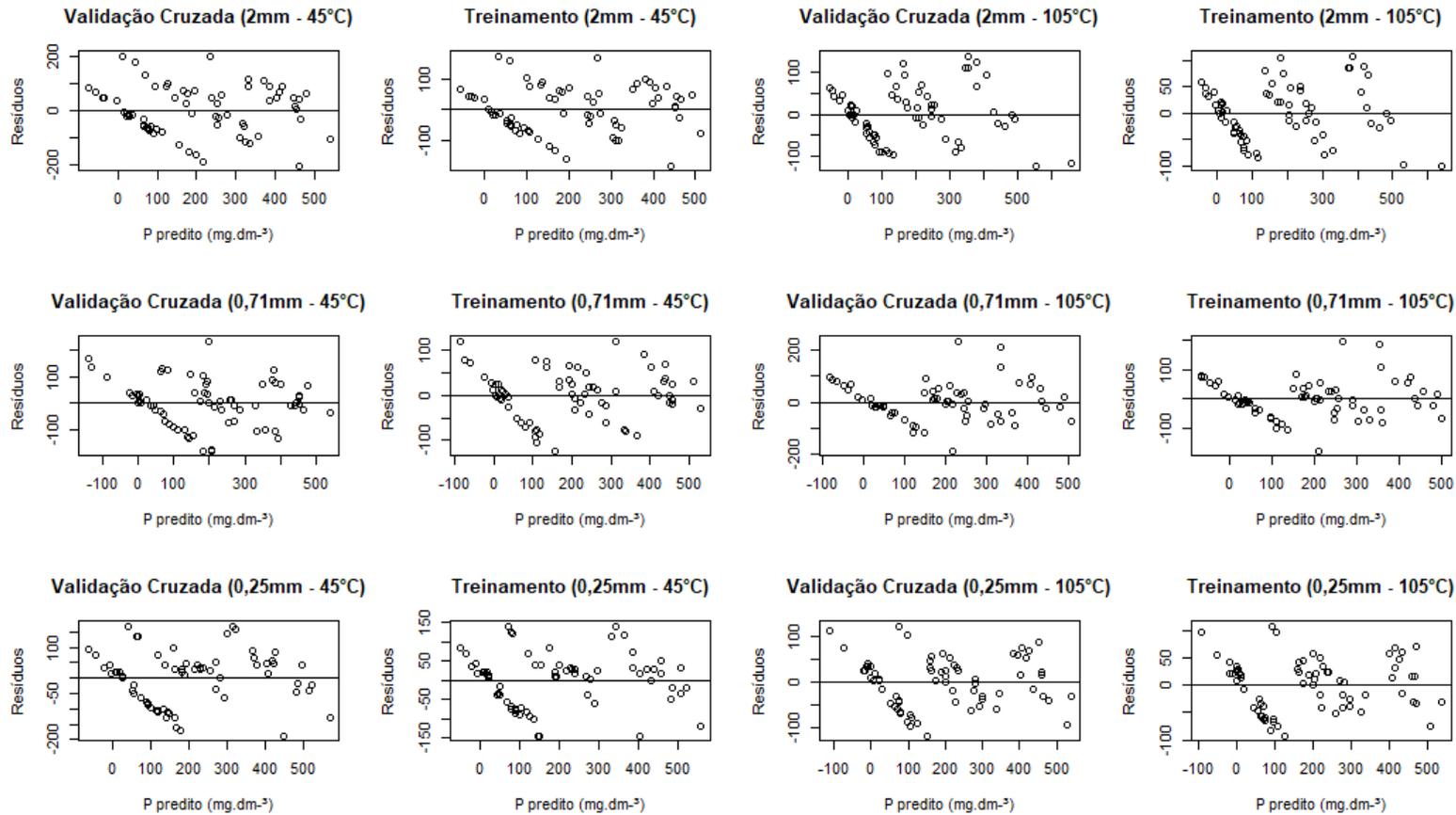


Figura 18. Validação externa dos modelos para N, em função da forma de preparo das amostras

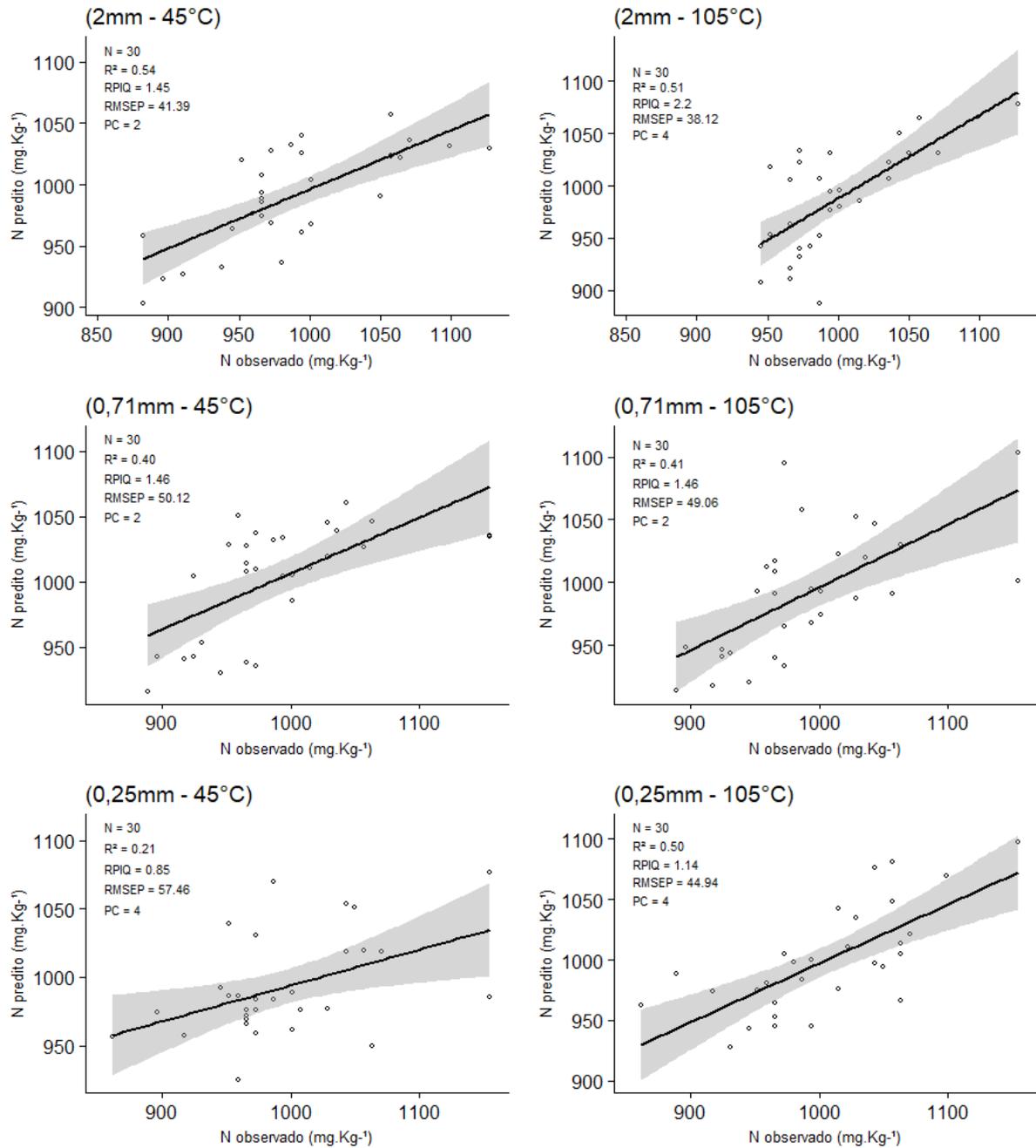


Figura 19. Validação externa dos modelos para K, em função da forma de preparo das amostras

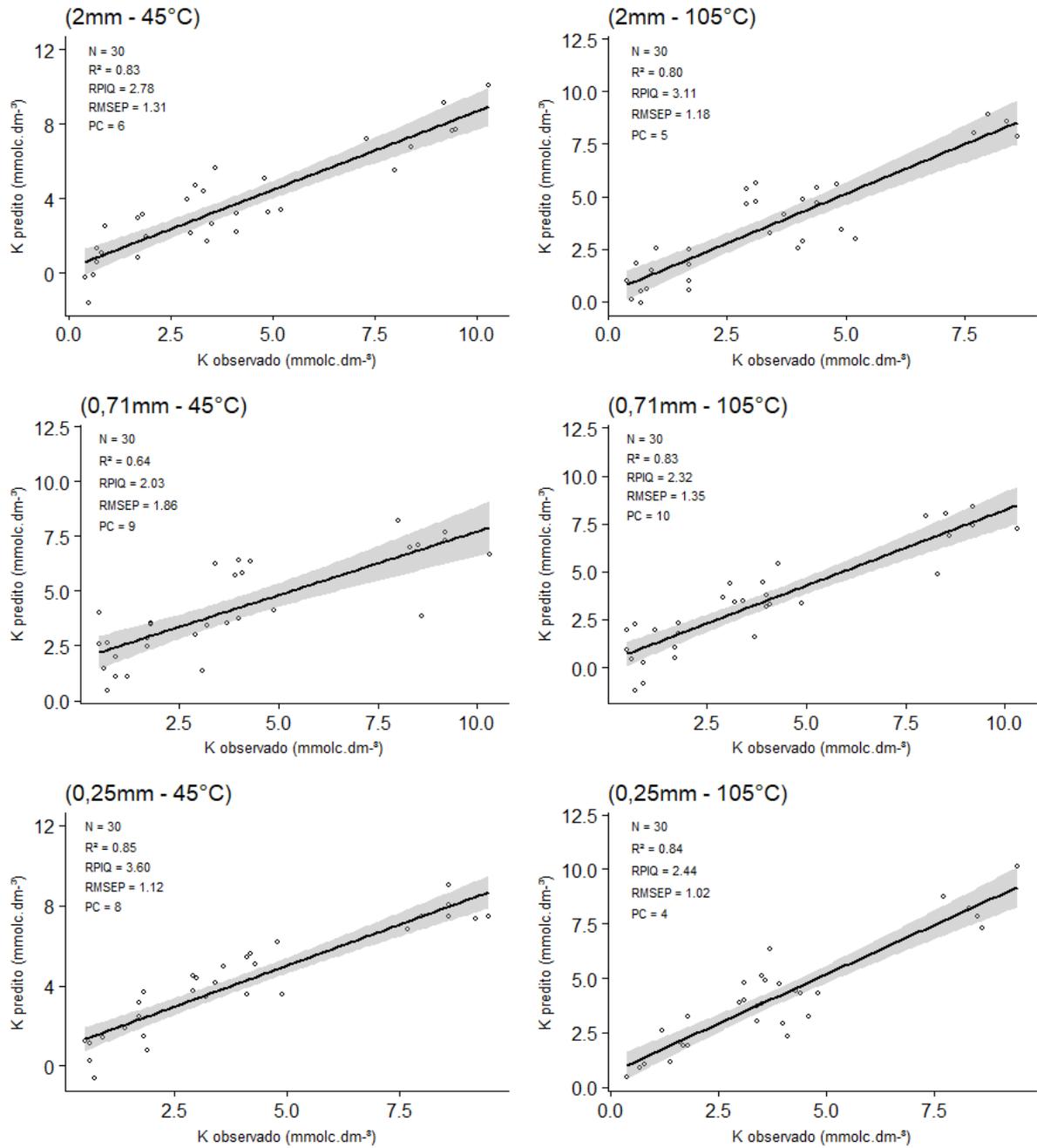


Figura 20. Validação externa dos modelos para P, em função da forma de preparo das amostras

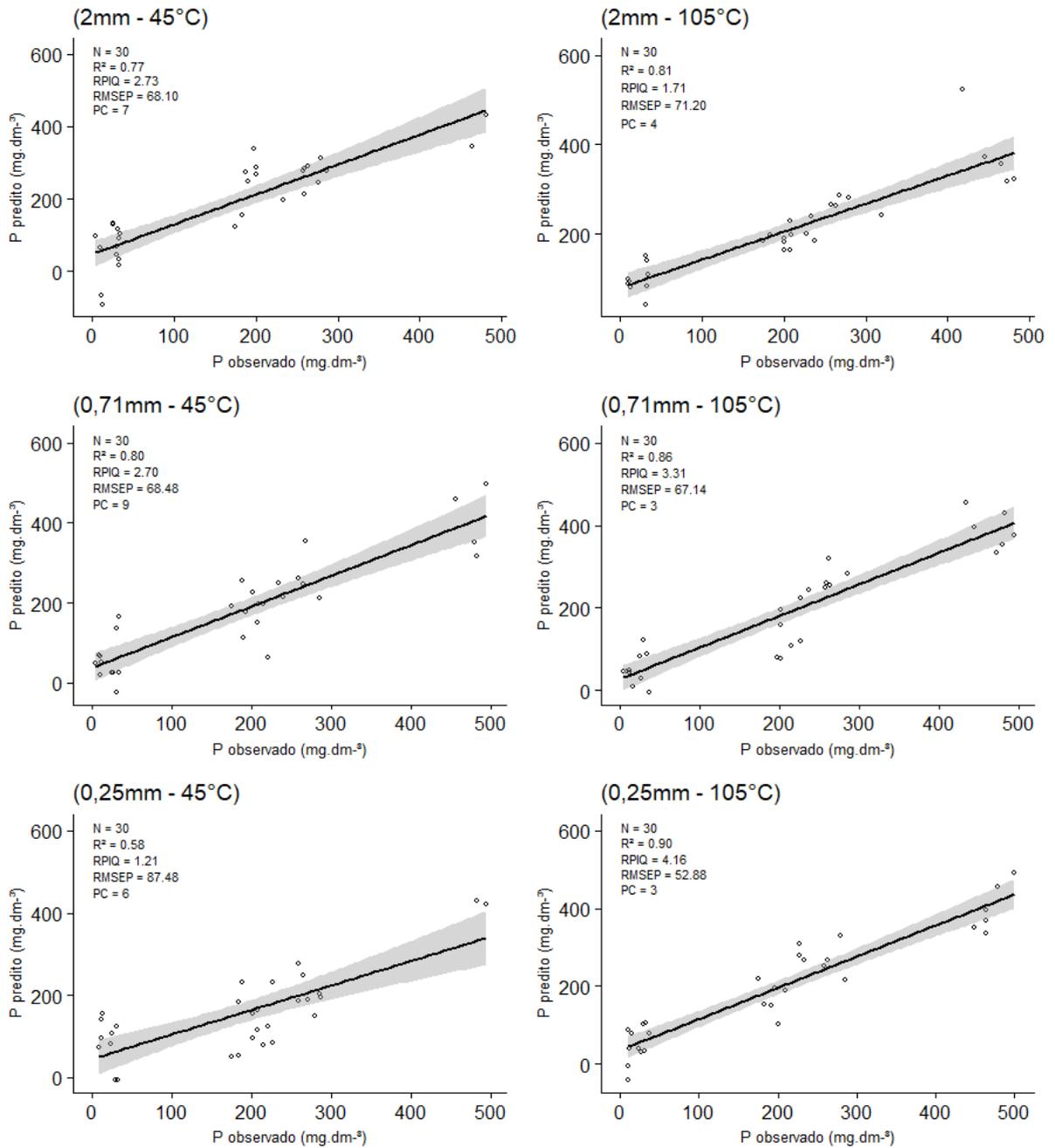


Figura 21. Resíduos dos modelos do N e K indicados pela validação externa em função das formas de preparo das amostras

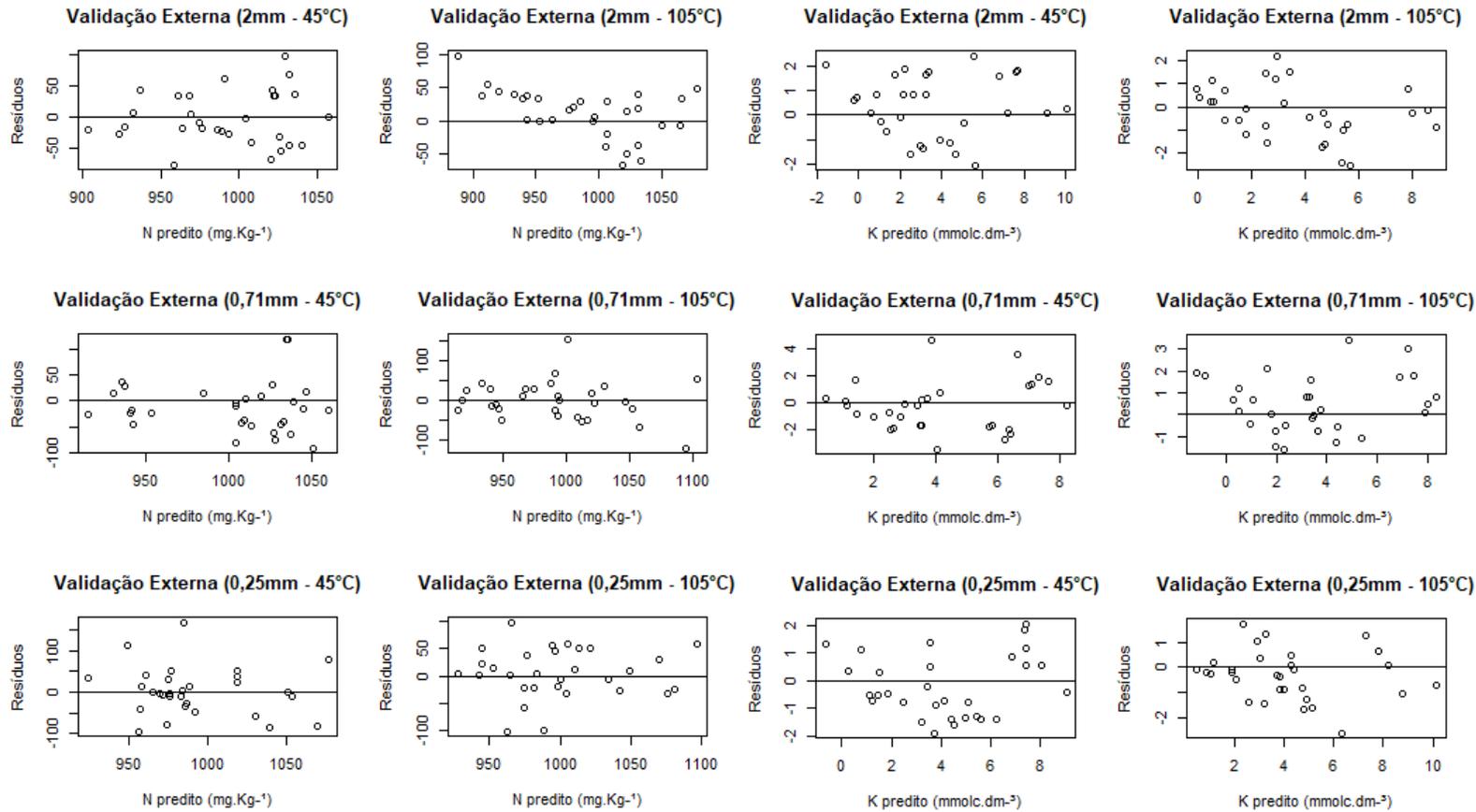
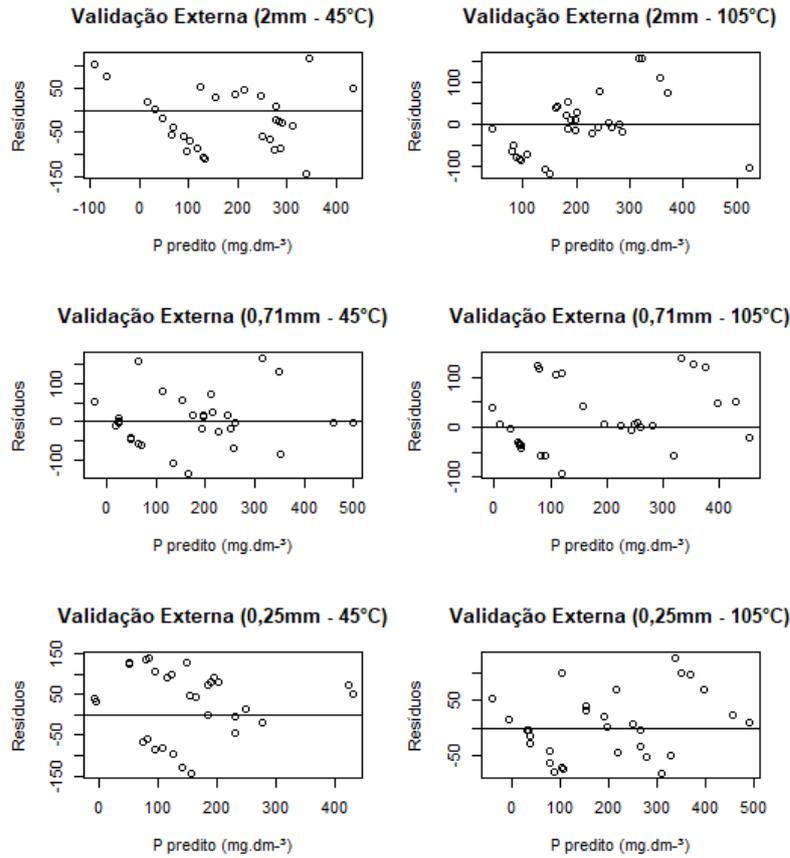
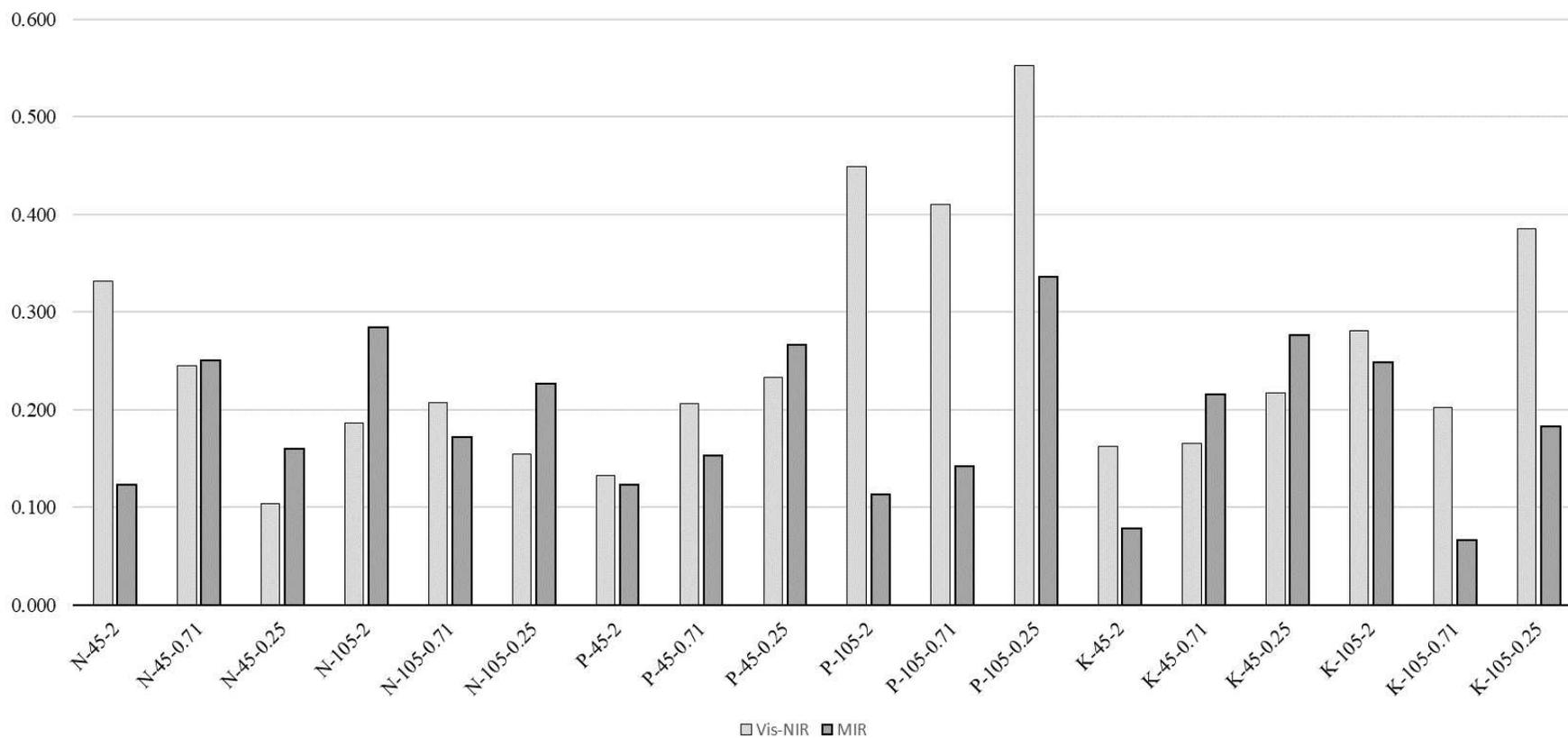


Figura 22. Resíduos dos modelos do P indicados pela validação externa em função das formas de preparo das amostras



Apêndice 3 – CORRELAÇÃO MÉDIA DAS VARIÁVEIS UTILIZADAS NA CONSTRUÇÃO DOS MODELOS VIS-NIR E MIR COM OS ANALITOS NPK

Figura 23. Correlação média das variáveis utilizadas na construção dos modelos de treinamento nas regiões Vis-NIR e MIR do espectro com os analitos N, P e K



Apêndice 4 – AJUSTE DOS MODELOS MIR PARA NPK

Figura 24. Validação cruzada para o N em função dos tratamentos utilizados para preparo das amostras

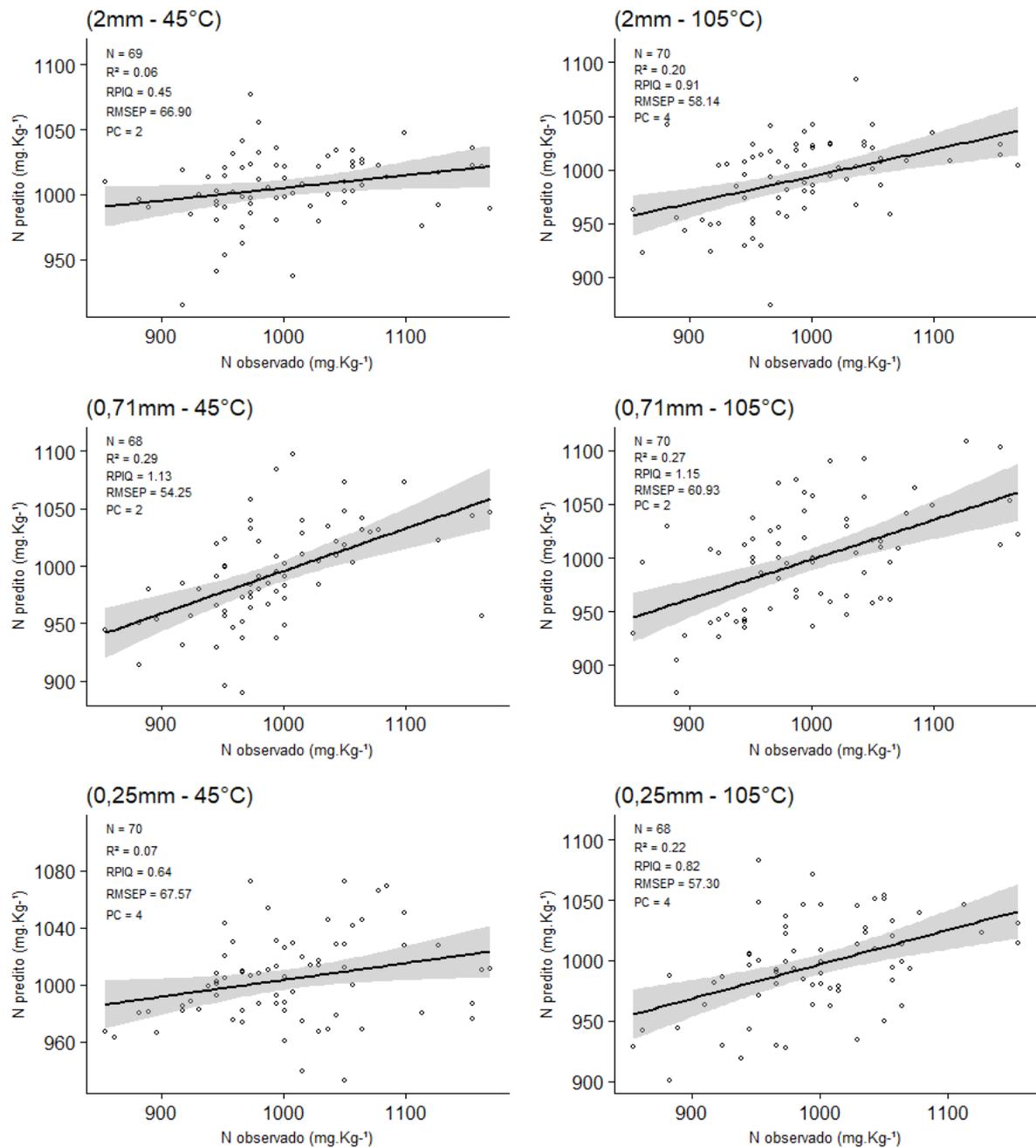


Figura 25. Validação cruzada para o K em função dos tratamentos utilizados para preparo das amostras

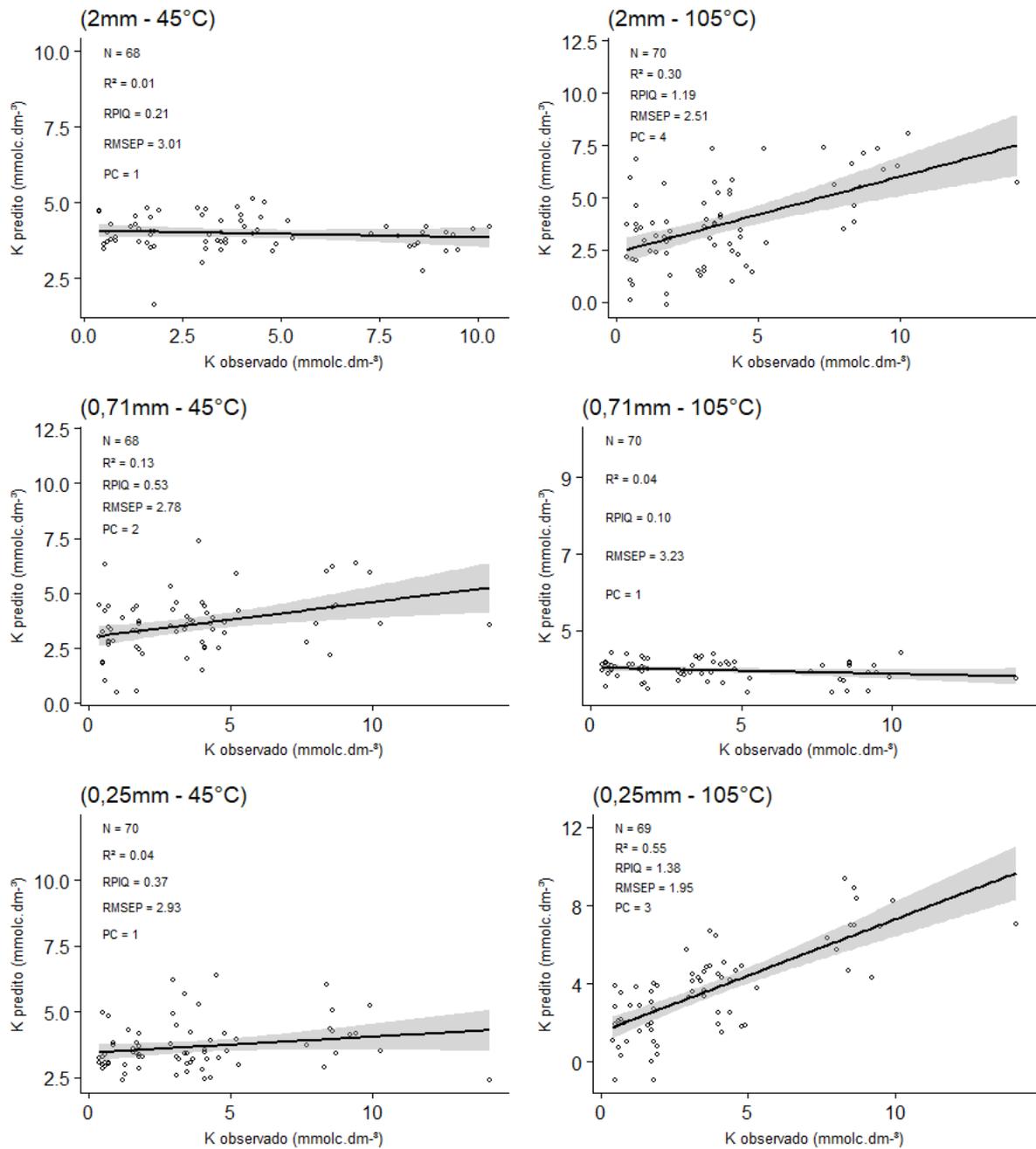


Figura 26. Validação cruzada para o P em função dos tratamentos utilizados para preparo das amostras

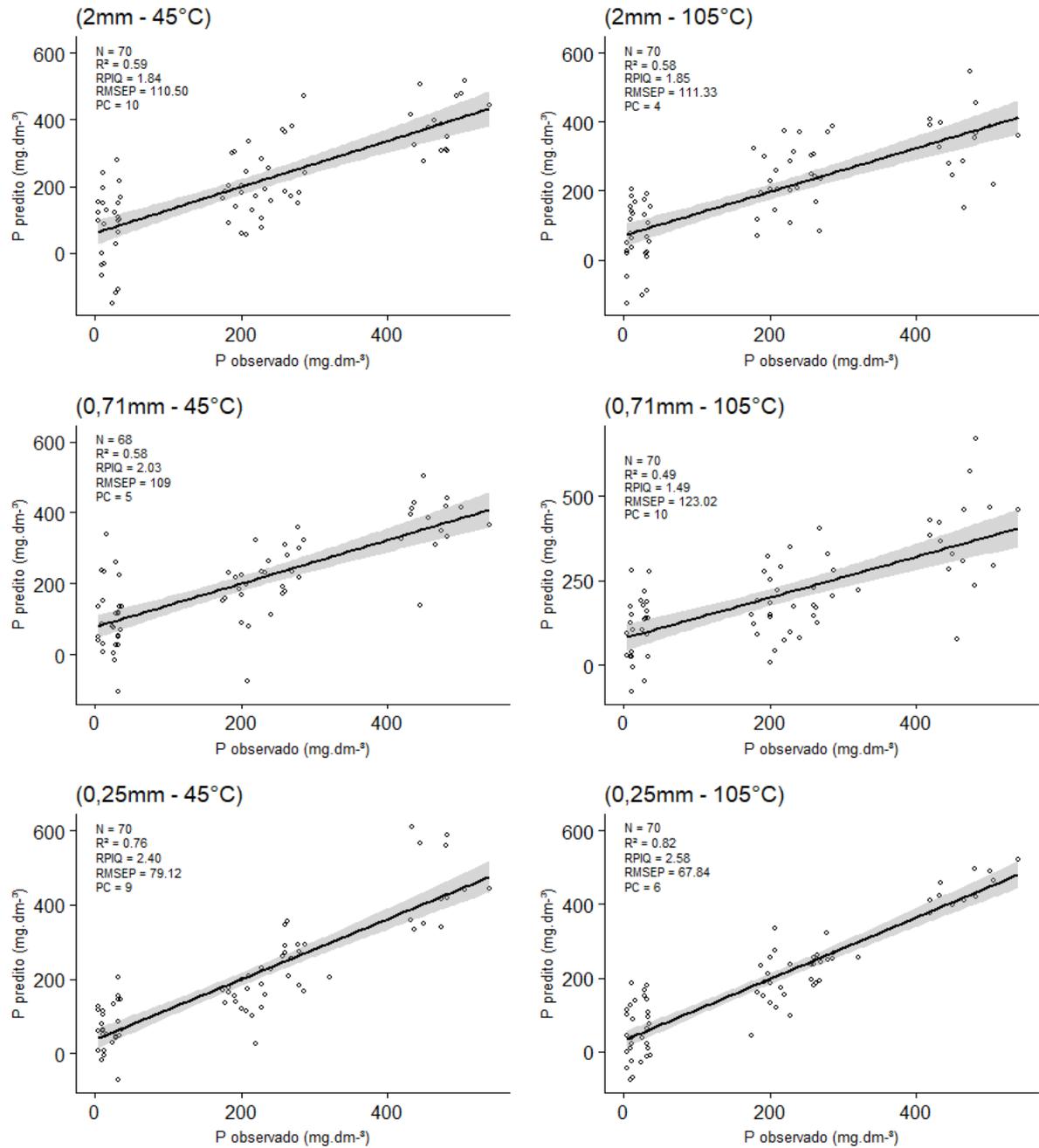


Figura 27. Resíduos dos modelos do N indicados pela validação cruzada em função das formas de preparo das amostras

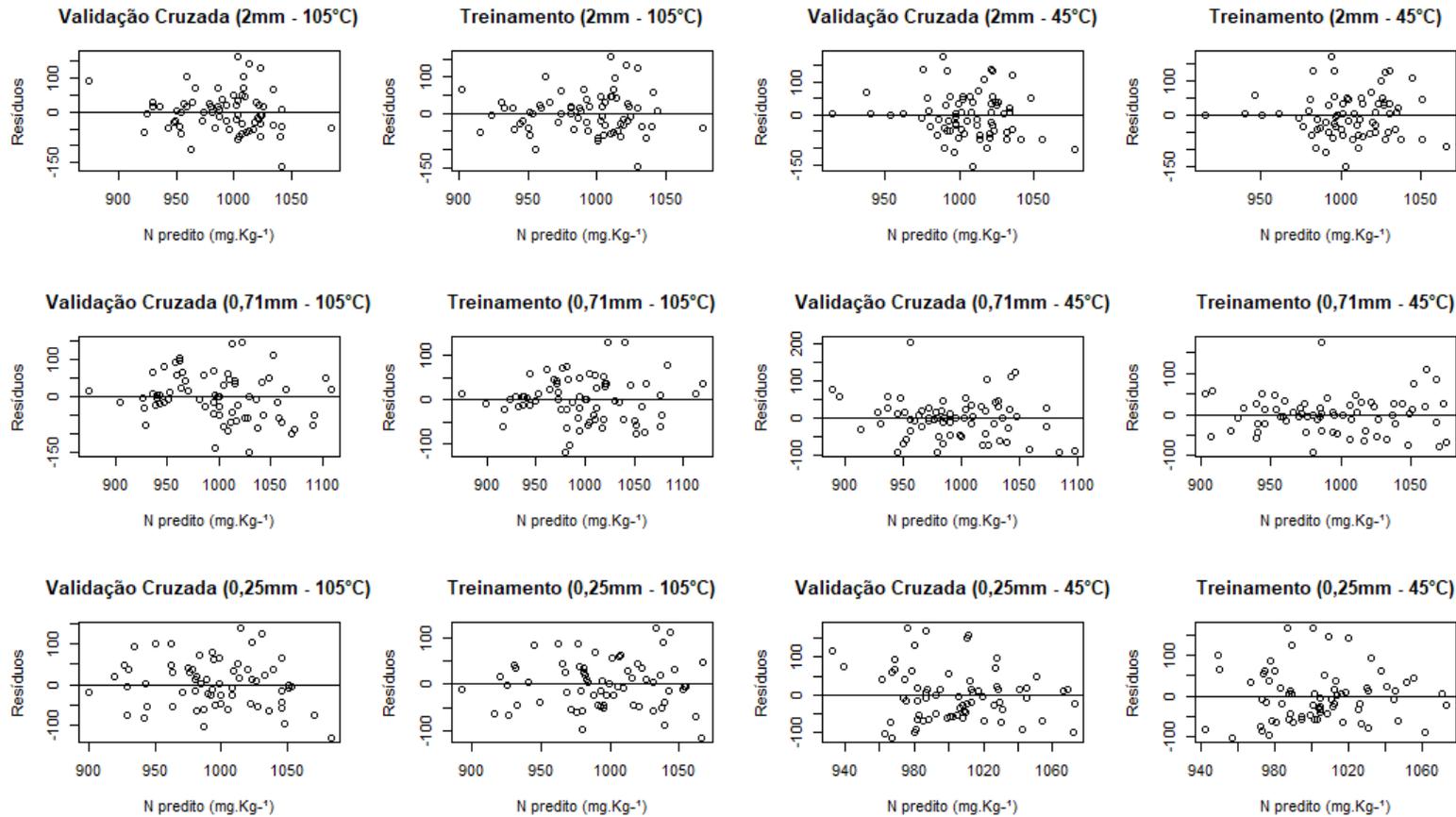


Figura 28. Resíduos dos modelos do K indicados pela validação cruzada em função das formas de preparo das amostras

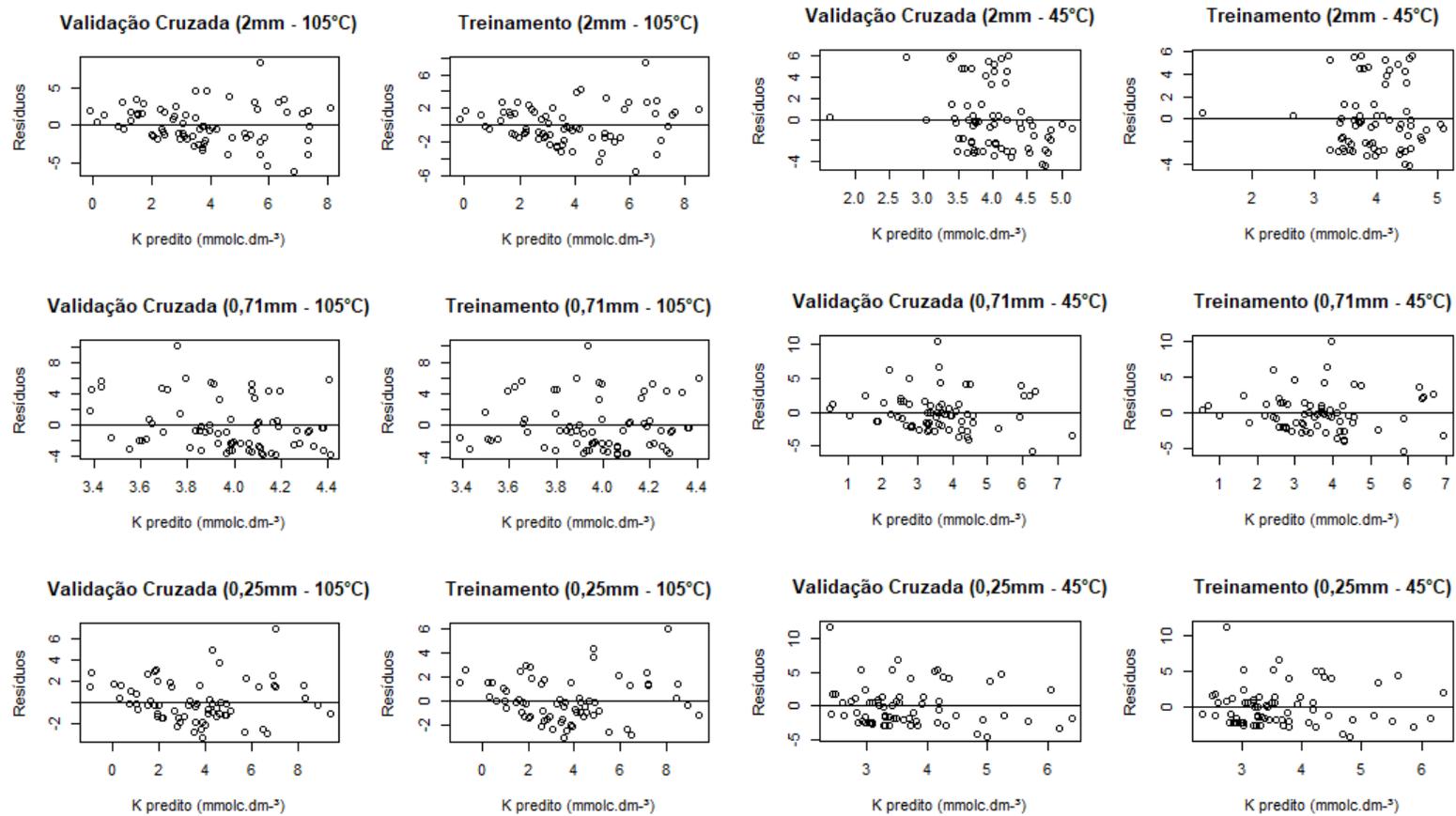


Figura 29. Resíduos dos modelos do P indicados pela validação cruzada em função das formas de preparo das amostras

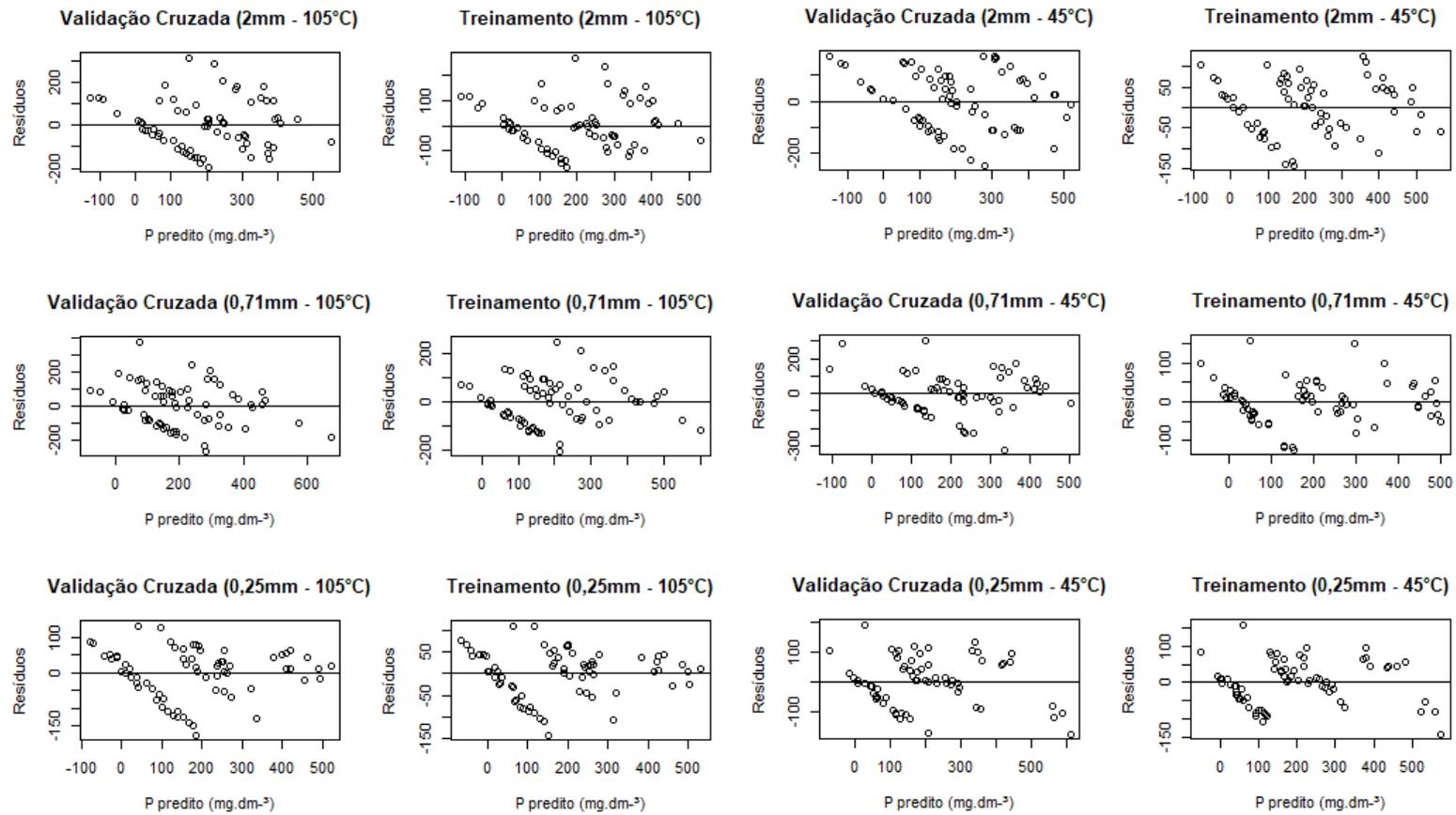


Figura 30. Validação externa dos modelos para N, em função da forma de preparo das amostras

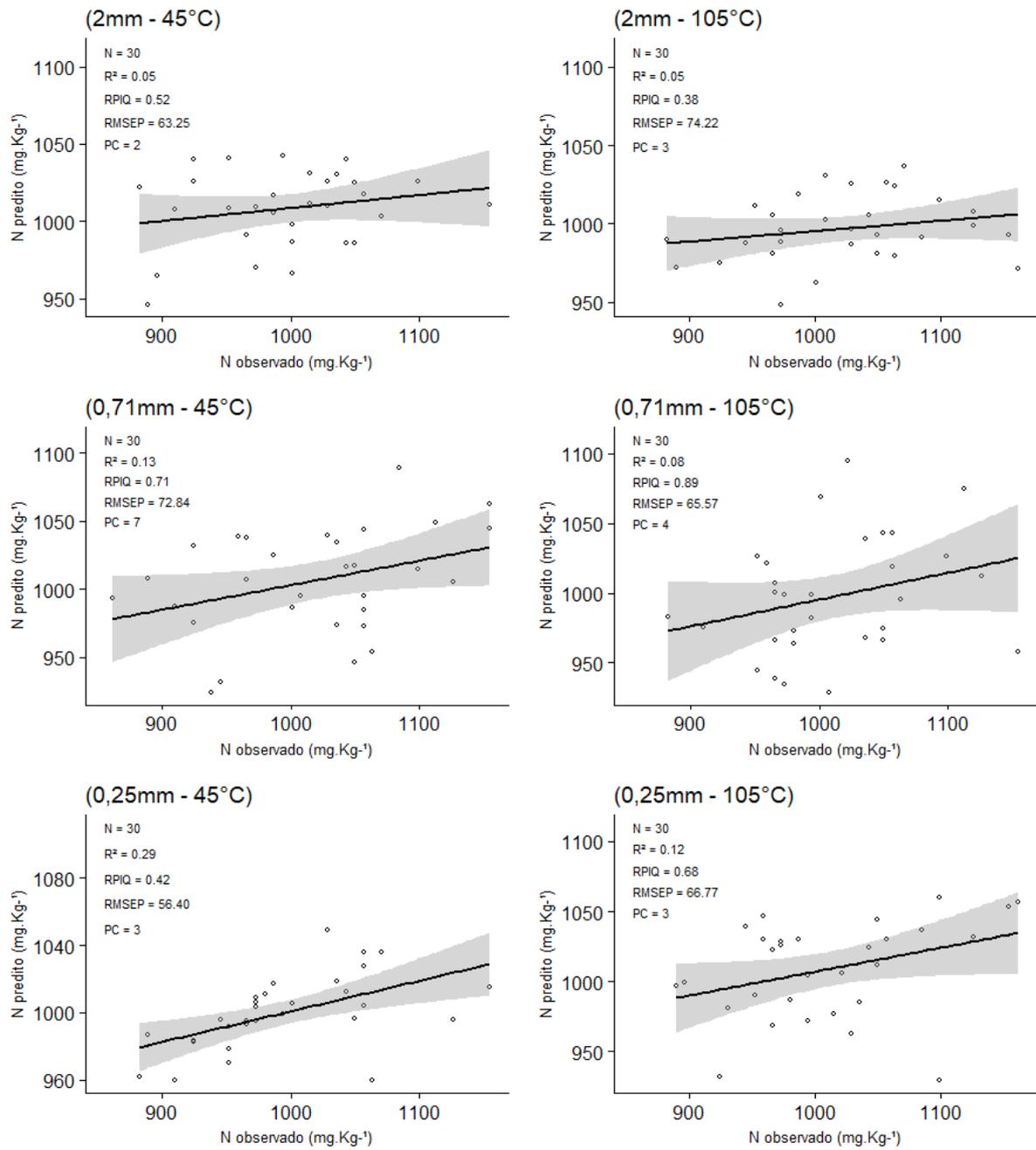


Figura 31. Validação externa dos modelos para K, em função da forma de preparo das amostras

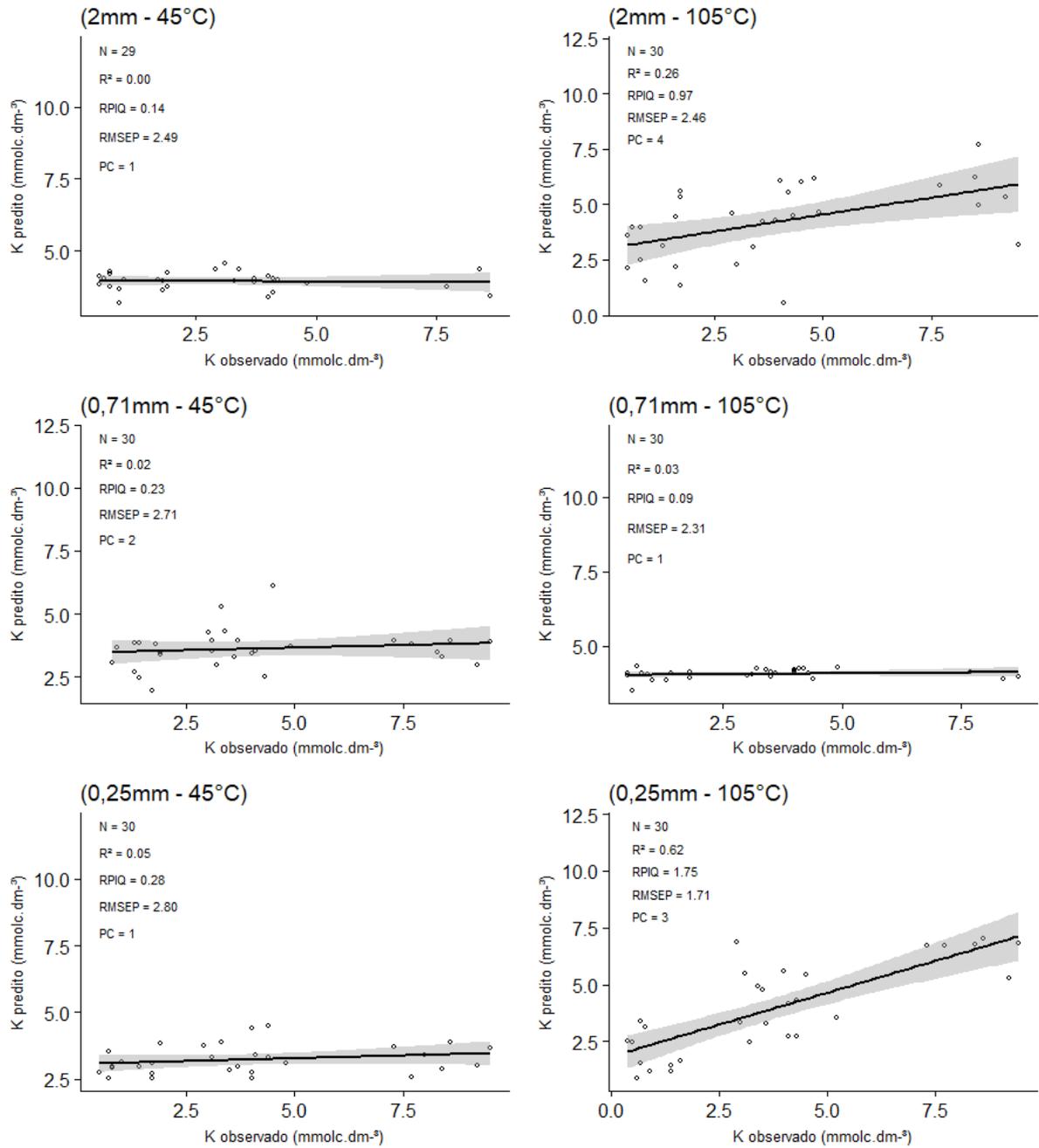


Figura 32. Validação externa dos modelos para P, em função da forma de preparo das amostras

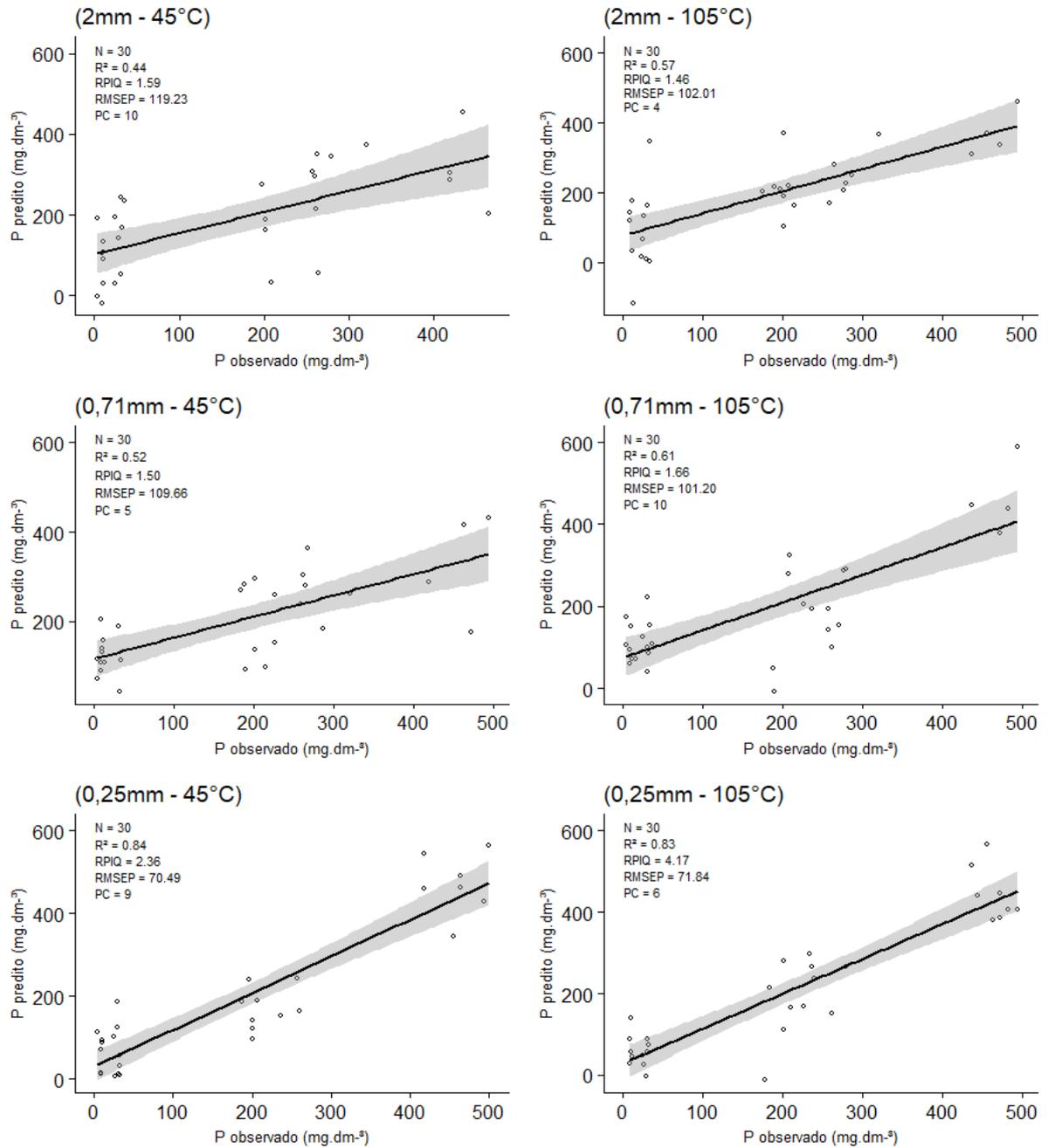


Figura 33. Resíduos dos modelos do N e K indicados pela validação externa em função das formas de preparo das amostras

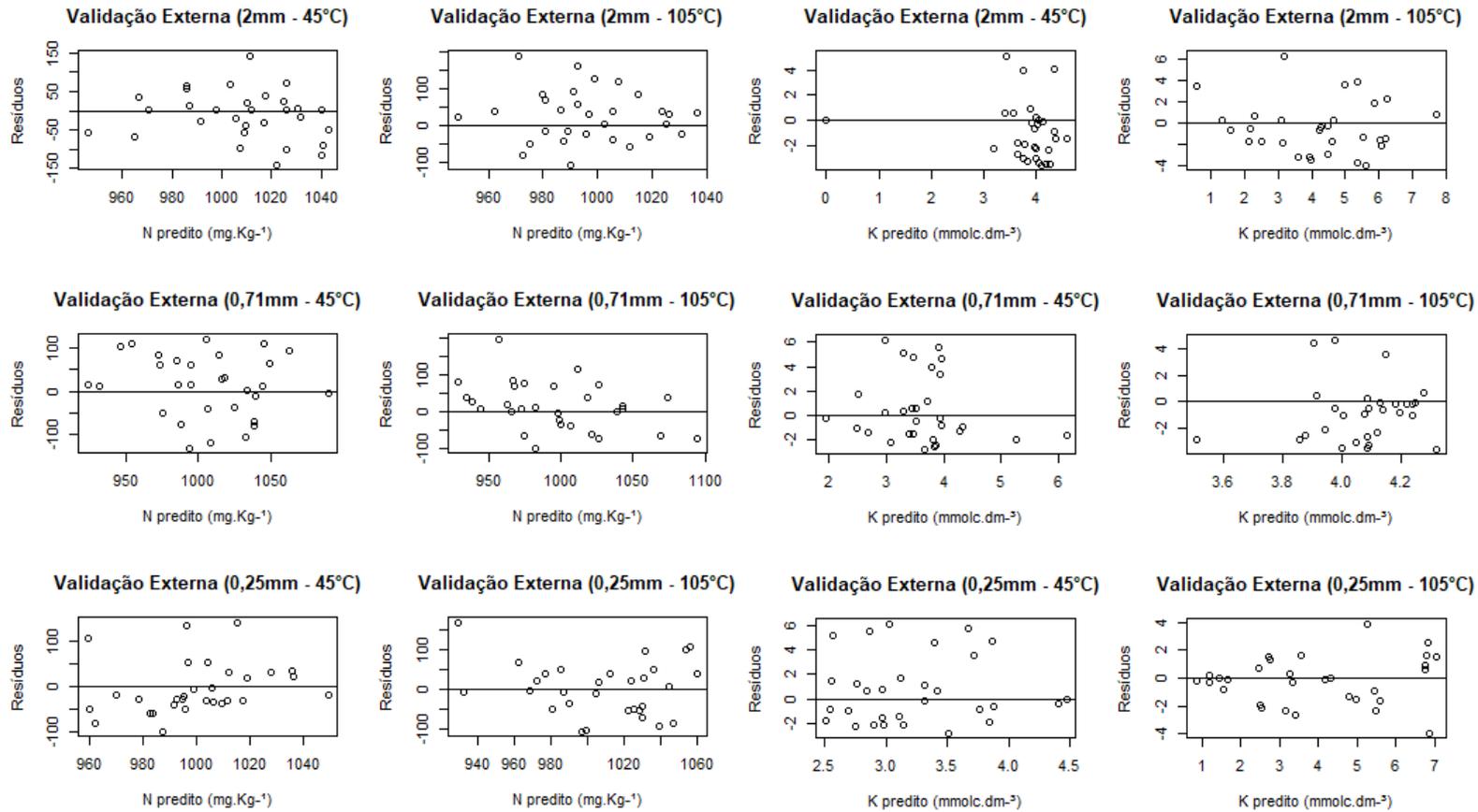


Figura 34. Resíduos dos modelos do P indicados pela validação externa em função das formas de preparo das amostras

