UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

VITOR DA SILVEIRA FREITAS

**Uso de técnicas espectroscópicas no infravermelho, fluorescência
induzida por laser e LIBS para a determinação de atributos químicos e
físicos do solo**

São Carlos

2020

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

VITOR DA SILVEIRA FREITAS

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

**Uso de técnicas espectroscópicas no infravermelho, fluorescência
induzida por laser e LIBS para a determinação de atributos químicos e
físicos do solo**

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz

Embrapa Instrumentação Agropecuária – São Carlos

São Carlos

2020

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a minha mãe Maria Cristina e meu pai Cláudio, por todo o suporte e ajuda em todos os momentos, sem vocês seria muito difícil chegar até aqui.

Ao Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz, pela oportunidade de desenvolvimento do trabalho e orientação, gostei muito de trabalhar nesta área e desenvolver esta pesquisa sob sua orientação.

À Dr. Debora Milori, por disponibilizar os equipamentos dentro do laboratório de ótica e fotônica.

Ao Dr. Raphael Viscarra-Rossel, pela oportunidade de desenvolver uma parte da tese junto ao seu grupo de pesquisa na Universidade de Curtin (Austrália).

Ao IMA-MT pelo fornecimento das amostras e ao Rafael Galbieri pelo acesso ao banco de dados. Também a Célia Regina Grego e Júlio Franchini pelas amostras e dados das áreas de Ibaté e Campo Mourão. Ao Grupo Sementes Petrovina, pelas amostras e dados da área de Pedra Preta.

Todos os técnicos de laboratório que colaboraram para elaboração do trabalho, especialmente a Silvine Zanni.

Todos os amigos, que no decorrer dos últimos 4 anos viraram praticamente uma família. Especialmente a Carla Moraes pela amizade, risadas e imensa ajuda nas análises LIBS.

A Embrapa Instrumentação e CAPES pela bolsa concedida.

A minha noiva Maxsuelen Rodrigues, os dias ficaram mais felizes com você ao meu lado.

Muito obrigado!

Resumo

Técnicas espectroscópicas possuem um grande potencial para medir e estimar atributos químicos e físicos dos solos como a mineralogia, teor de macro e micronutrientes, teor e qualidade da matéria orgânica, dentre outros, e realizar monitoramentos e mapeamentos em larga escala. O objetivo deste trabalho foi utilizar diversas técnicas espectroscópicas como infravermelho próximo por refletância difusa (NIRS), infravermelho médio por refletância total atenuada (MIRS), fluorescência induzida por laser (LIF) e espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser (LIBS), para estabelecer métodos práticos que possam ser aplicados de forma ampla para solos brasileiros, bem como avaliar os efeitos dos atributos medidos em índices de qualidade do solo e nas produtividades de algumas culturas, nas áreas avaliadas (estado de Mato Grosso, Paraná e São Paulo). Utilizando a espectroscopia MIR, foram obtidos modelos de regressão PLS (Partial Least Square) considerados ótimos ($r^2 > 0,8$) para porcentagem de areia, porcentagem de argila e densidade de partícula (g cm^{-3}) e também modelo considerado razoável ($0,5 < r^2 < 0,69$) para porcentagem de silte no solo. Utilizando a espectroscopia NIR, obteve-se modelos considerados ótimos para porcentagem de areia no solo e densidade de partícula (g cm^{-3}). O melhor modelo foi obtido por PLS nos espectros MIR para o atributo porcentagem de areia no solo ($r^2 = 0,88$ e $\text{RMSE} = 7,57$). NIRS e MIRS mostraram-se eficientes também para a classificação e predição de locais de alta e baixa produtividade do algodoeiro, classificando corretamente 85% das áreas de baixa produtividade e 94% das áreas de alta produtividade. Os resultados obtidos utilizando a técnica LIF demonstram a aplicabilidade do índice HLIF em áreas heterogêneas em nível regional do estado do Mato Grosso, evidenciando a influência da textura do solo na estabilização da matéria orgânica, e verificando também a utilidade da técnica LIF na avaliação da qualidade do solo. A FIL, aliada a outras ferramentas de agricultura de precisão, como mapas obtidos por técnica de geoestatística, traz novas informações para o manejo e caracterização da qualidade dos solos. Não foram obtidas boas correlações lineares utilizando a técnica LIBS para quantificação dos macronutrientes Ca, K e Mg em amostras de solos. Porém, foi possível identificar linhas no espectro referentes a esses elementos, para uma avaliação e mapeamento qualitativo.

Abstract

Spectroscopic techniques have great potential to measure and estimate soil chemical and physical attributes such as mineralogy, macro and micronutrient content, soil organic matter quality, among others, in large-scale monitoring and mapping. Therefore, the objective of this study was to apply several spectroscopic techniques as near infrared spectroscopy by diffuse reflectance (NIRS), medium infrared spectroscopy by attenuated total reflectance (MIRS), laser-induced fluorescence (LIF) and laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), to establish practical methods that can be widely applied to Brazilian soils, and also evaluate the effects of the measured soil properties on soil quality indexes and the productivity of some crops, in the studied areas (Mato Grosso, Paraná and São Paulo states). MIR spectroscopy allied with Partial Least Square Regression models (PLSR) presented great models ($r^2 > 0,8$) for sand (%), clay (%) and particle density (g cm^{-3}) and also a reasonable model ($0,5 < r^2 < 0,69$) for silt (%). NIR spectroscopy allied with PLSR presented great models for sand (%) and particle density (g cm^{-3}). The PLS regression with MIR spectroscopy resulted on the best model for the percentage of sand on soil ($r^2 = 0,88$ and $\text{RMSE} = 7,57$). NIRS and MIRS also proved their efficiency for classification and prediction of high and low productive sites for cotton cultivation, correctly classifying 85% of the lower productive areas and 94% of the higher productive areas. The results obtained with LIF technique provide evidence of the applicability of HLIF index on heterogeneous areas on a regional level (Mato Grosso state), emphasizing the influence of soil texture on soil organic matter stabilization, and showing that LIF technique can be used in soil quality evaluations. The LIF technique, allied with other precision agriculture tools, such as soil mapping by geostatistics provides new information for soil quality and management. LIBS technique did not provide good models to quantify the macronutrients Ca, K and Mg. However, it was possible to identify lines referring to these elements on the spectra for qualitative mapping assessments.

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Faixas de concentrações típicas de macro e micronutrientes essenciais das plantas e as formas químicas que são absorvidas pelas plantas.	15
Tabela 2 - Tipos de transições energéticas no espectro eletromagnético.....	25
Tabela 3 - Valores mínimos, máximos, médios, moda, desvios padrão (DP) e coeficientes de variação (CV%) dos atributos químicos das 1.799 amostras de solo coletadas no Estados de Mato Grosso.	35
Tabela 4 - Estatística dos atributos químicos das 516 amostras de solo analisadas nas fazendas do Mato Grosso.	44
Tabela 5- Variância acumulada dos espectros após análise PCA.	51
Tabela 6 - Número de amostras removidas por atributo do solo pela análise de outliers realizada.	52
Tabela 7 - Variância acumulada no modelo PLSR para predição da porcentagem de Areia com a técnica MIR	53
Tabela 8 - Dados de ajuste da validação cruzada dos modelos obtidos por PLS para todos os atributos físicos e químicos do solo com as 2 técnicas de refletância utilizadas (NIRS e MIR).	54
Tabela 9 - Estatística após classificação pelos métodos k-means e Fuzzy.	58
Tabela 10 - Classificação por cluster de baixa (1) e alta produtividade (2) por Random Forest.....	60
Tabela 11 - Análises dos espectros de fluorescência das 516 amostras de solo do MT, separadas por classes texturais.....	62
Tabela 12- Coeficiente coeficientes de correlação de Pearson para diversos atributos do solo.	65
Tabela 13 - Estatística (valores mínimos, máximos, médios, desvios padrão-DP e coeficientes de variação-CV%) dos teores de argila, silte, areia, carbono total (Ct) área FIL (ALIF) e índice de humificação HLIF para 3 áreas experimentais (Ibaté, Pedra Preta e Campo Mourão).	67
Tabela 14 - Linhas de referência (NIST), observadas, coeficientes de Einstein, intensidades relativas e energia das linhas para quantificação de cálcio, potássio e magnésio com técnica de LIBS.	74

Tabela 15 - Estatística dos valores determinados para as concentrações de Ca, Mg e K nas 70 amostras de solo de Pedra Preta-MT, por espectrofotometria de absorção atômica e fotometria de chama.	76
Tabela 16 - Coeficiente de correlação linear Pearson (ρ).	78

Lista de Figuras

Figura 1 - Processo de formação do plasma na técnica LIBS.....	22
Figura 2 - Configurações de DP-LIBS: (a) colinear, (b) ortogonal de reaquecimento, (c) pré ablação ortogonal, (d) feixe cruzado.	23
Figura 3 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura (SEM) da superfície de uma amostra de solo: a-b (LIBS-SP), c-d (LIBS-DP); área dos plasmas gerados capturados com câmera fotográfica: SP-LIBS (e) e DP-LIBS (f).	24
Figura 4 - Faixas típicas dos comprimentos de onda do espectro eletromagnético, desde raios gama a ondas de rádio.	25
Figura 5 – Modos vibracionais moleculares. (+) para movimento acima do plano da página; (-) para movimento abaixo do plano da página.	26
Figura 6 - Esquema do interferômetro de Michelson.....	27
Figura 7- Esquema da interação da radiação incidente e refletida na técnica de ATR (refletância total atenuada).....	29
Figura 8 - Refletância especular e difusa.	29
Figura 9 - Mapa do Estado do Mato Grosso indicando os locais (pontos vermelhos) onde foram coletadas as amostras de solo.	34
Figura 10 - Localização das 3 áreas experimentais (talhões): cultivo de cana-de-açúcar em Ibaté-SP (a), milho em Campo Mourão-PR (b) e Pedra Preta-PR (c), com a identificação dos locais onde foram coletadas amostras de solo.	37
Figura 11 - Equipamento utilizado nas análises NIRS.	38
Figura 12 - Equipamento utilizado nas análises MIRS.	39
Figura 13 - Equipamento utilizado nas análises LIF.....	40
Figura 14– Fluxograma das análises efetuadas em cada conjunto de dados. .	43
Figura 15 - Distribuição das classes texturais dos solos sob plantio de algodão no Mato Grosso, para as 516 amostras utilizadas neste trabalho.....	46
Figura 16- Espectros obtidos por NIRS de amostras de solo de diferentes classes texturais da base de dados do Mato Grosso.....	47
Figura 17- Espectros obtidos por MIRS de amostras de solo de diferentes classes texturais da base de dados do Mato Grosso.....	49
Figura 18- Correção da linha de base nos espectros NIR e MIR.	50
Figura 19- Primeira derivada dos espectros NIR e MIR.	51

Figura 20 - Histogramas dos clusters 1, de menor produtividade (superior) e 2, de maior produtividade (inferior) utilizando as técnicas de agrupamento Fuzzy e k-means.....	59
Figura 21- Espectros de fluorescência induzida por laser	61
Figura 22- Médias de ALIF para os conjuntos de amostras de solos do Mato Grosso nas 4 classes texturais existentes e a análise de significância estatística pelo teste de Tukey a 95%. As barras indicam os desvios padrão da média...	63
Figura 23 - Correlação entre ALIF e a porcentagem de areia do solo para as 516 amostras do MT. As diferentes classes texturais são representadas por círculos de diferentes cores.	63
Figura 24- Médias de HLIF para os conjuntos de amostras de solos do Mato Grosso nas 4 classes texturais existentes. As barras indicam os desvios padrão das médias.	64
Figura 25- Correlação entre HLIF e a porcentagem de areia do solo para as 516 amostras do MT. As diferentes classes texturais são representadas por círculos de diferentes cores.	65
Figura 26 - Distribuição das classes texturais dos solos para os talhões cultivados com cana-de-açúcar, em Ibaté-SP (a), com soja, em Pedra Preta-MT (b) e com milho, em Campo Mourão-PR (c).....	68
Figura 27 - Correlação do HFIL com o teor de areia do solo para as amostras talhão de cana-de-açúcar em Ibaté-SP (a), Pedra Preta-MT (b), Campo Mourão-PR (c).	69
Figura 28 - Mapas interpolados por krigagem geoestatística para areia (a), carbono total (b) e HLIF (c) no talhão de cana-de-açúcar em Ibaté-SP.	70
Figura 29- Mapas interpolados por krigagem geoestatística para carbono total (a), porcentagem de areia no solo (b) e HLIF (c) no talhão de milho em Campo Mourão-PR.	71
Figura 30- Mapa da produtividade do milho no talhão de Campo Mourão-PR.	72
Figura 31- Espectro LIBS de amostra de solo em área de produção de soja, em Pedra Preta-MT.....	73
Figura 32 - Picos do cálcio obtidos pela técnica LIBS para uma amostra de solo nas linhas selecionadas e apresentadas na Tabela 14.	75
Figura 33 - Picos do magnésio obtidos pela técnica LIBS para uma amostra de solo nas linhas selecionadas e apresentadas na Tabela 14.	75

Figura 34 - Picos do potássio obtidos pela técnica LIBS para uma amostra de solo nas linhas selecionadas e apresentadas na Tabela 14.	76
Figura 35 – Curvas analíticas do cálcio para as linhas de 393,38 nm (a), 396,86 nm (b), 422,69 nm (c) e 643 nm (d), obtidas por LIBS.	77
Figura 36- Curvas analíticas do magnésio para as linhas de 279,57 nm (a) 280,28 nm (b) e 285,23 nm (c), obtidas por LIBS.	77
Figura 37- Curvas analíticas do potássio para as linhas de 766,55 nm (a) e 769,92 nm (b), obtidas por LIBS.....	78

Sumário

1. Introdução	12
2. Revisão Bibliográfica	14
2.1. Solo e nutrientes	14
2.2. Agricultura de precisão e análise de solos	17
2.3. Técnica de Fluorescência Induzida por Laser (LIF)	19
2.4. Espectroscopia de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS)	21
2.5. Técnica de Espectroscopia no Infravermelho	24
2.6. Técnicas de refletância e aplicações na análise de solos	28
3. Objetivo	32
3.1. Objetivos específicos	32
4. Materiais e Métodos	33
4.1. Áreas de estudo	33
4.2. Preparo de amostras para as análises espectroscópicas e carbono total no solo	37
4.3. Medida de carbono total do solo por análise elementar (CHN)	38
4.4. Análises de Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIRS)	38
4.5. Análises de Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIRS)	39
4.6. Análises de fluorescência induzida por laser (LIF)	39
4.7. Análises de Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por Laser (LIBS)	41
4.8. Obtenção de mapas por análise Geoestatística	41
4.9. Análise estatística	42
4.10. Fluxograma dos procedimentos experimentais e análises realizadas	43
5. Resultados e Discussão	44
5.1. Considerações sobre as amostras das áreas de produção de algodão no Mato Grosso	44
5.2. Análises das amostras do Mato Grosso por espectroscopia NIR e MIR	46
5.2.1. Pré-processamento espectral e remoção de <i>outliers</i>	50
5.2.2. Análise multivariada para elaboração de modelos PLS	53
5.2.3. Modelos de classificação para solos com alta e baixa produtividade	56
5.3. Aplicação da Fluorescência Induzida por Laser	61
5.3.1. Estudo do HLIF nas fazendas algodoeiras do Mato Grosso	61
5.3.2. HFIL aplicado em áreas de agricultura de precisão	66
5.4. Análise das amostras do talhão de Pedra Preta por DP-LIBS	73
6. Conclusões	79
Referências	80

1. Introdução

A agricultura brasileira é umas das mais eficientes do mundo. No período compreendendo 1996 - 2019, o produto interno bruto relativo ao setor do agronegócio apresentou crescimento de 13,2%, com projeção de aumento em 2020 de mais 2,5% (IBGE, 2019).

A produtividade agrícola sustentável depende da ação individual de fazendeiros e agricultores, desde pequenos produtores até grandes plantações mecanizadas. Para alcançar altas produtividades agrícolas é necessária a aplicação de altas doses de fertilizantes, corretivos e efetuar o monitoramento do solo através de análises químicas de macro e micronutrientes no solo para a manutenção de altos padrões de produção dos cultivos comerciais (VISCARRA ROSSEL; BOUMA, 2016).

A agricultura de precisão é definida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento (2012) como *“um sistema de gerenciamento agrícola baseada na variação espacial e temporal da unidade produtiva e visa o aumento de retorno econômico, à sustentabilidade e à minimização do efeito ao ambiente”*. Para isso, necessita de grande quantidade de dados georreferenciados de um cultivo agrícola, com os mesmos sendo processados de modo a definir estratégias de ação de manejo localizado dentro do campo, proporcionando o uso mais racional dos insumos aplicados.

Enquanto a maioria dos sistemas de produção agrícolas utiliza um manejo convencional, tratando toda sua área de plantio com a mesma dose de fertilizantes, pesticidas e etc, a agricultura de precisão divide as áreas de cultivo em zonas que recebem tratamento diferenciado, aumentando a produtividade e levando a melhor qualidade ambiental com redução de insumos gastos. Quando uma área cultivada apresenta variações espaciais significativas na produtividade e a aplicação dos insumos é realizada uniformemente, muito provavelmente deve estar havendo aplicações de insumos insuficientes em algumas áreas e excessivos em outras, reduzindo a oportunidade de se elevar a produtividade da área total (BERNARDI *et al.*, 2014; MULLA, 2013).

Técnicas convencionas de análise de macro e micronutrientes no solo são demoradas e de alto custo, devido ao grande uso de reagentes químicos,

necessidade de preparo e extração das amostras, equipamentos complexos, mão de obra qualificada e geração de resíduos que necessitam destinações adequadas. Assim, o desenvolvimento de métodos rápidos, de baixo custo e precisos para a determinação de nutrientes do solo são de grande interesse (GARDNER *et al.*, 2009; HARMON *et al.*, 2013) .

Desta forma, análises de solos empregando técnicas como a espectroscopia no infravermelho médio por refletância total atenuada (MIRS), espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS), fluorescência induzida por laser (FIL) e espectroscopia de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS) surgem como alternativas para suprir essas necessidades, uma vez que não necessitam de extrações, reduzindo a geração de resíduos, o tempo de análise e os custos.

Diante disso as hipóteses levantadas neste trabalho são:

- i. É possível estabelecer métodos confiáveis para quantificação de propriedades do solo através do uso da espectroscopia no infravermelho áreas que apresentem grande variação em suas características físicas e químicas;
- ii. As técnicas espectroscópicas NIR e MIR são alternativas viáveis às análises convencionais de solo podendo ser implementadas junto ao conceito de agricultura de precisão;
- iii. A textura do solo influencia diretamente a qualidade e acúmulo de matéria orgânica no solo;
- iv. A técnica de FIL pode ser implementada como uma ferramenta qualitativa dentro do conceito de agricultura de precisão;
- v. A técnica LIBS é eficaz na quantificação de macronutrientes em solos argilosos submetidos ao plantio de soja e algodão.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Solo e nutrientes

O solo é composto de uma fase sólida (partículas minerais, raízes de plantas, microrganismos macro e microscópicos e matéria orgânica em diversos estágios de decomposição), líquida (água com materiais dissolvidos) e gasosa (contém os mesmos gases atmosféricos em concentrações distintas). A proporção dessas 3 fases varia em função do tipo de solo, do seu manejo e das condições ambientais, porém de modo geral a fase sólida representa 45% do volume total, o espaço poroso 50% (fase líquida e gasosa) e a matéria orgânica 5% (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

A classificação de um solo se dá através de análises morfológicas, físico-químicas e mineralógicas, considerando ainda aspectos ambientais como clima, vegetação, relevo e a condição hídrica do solo (EMBRAPA, 2018). Os macronutrientes das plantas no solo (nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) são absorvidos pelas plantas em maior proporção que os micronutrientes (boro, zinco, cobre, ferro, molibdênio, cloro, níquel e manganês), e para estarem disponíveis é necessário bom manejo do solo (RONQUIN, 2010).

Solos contribuem para as necessidades básicas humanas provendo alimentos, atuando no ciclo hidrológico (KEESSTRA et al., 2016) e acumulando cerca de 2300 Gt de carbono orgânico nos primeiros três metros de profundidade (1500 Gt na primeira camada de 1 metro e 650 Gt até os primeiros 20 cm de profundidade) (STOCKMANN et al., 2013). Quando utilizados em práticas agrícolas, dependendo do manejo empregado, os solos podem atuar com acumuladores de gases do efeito estufa (por exemplo, com sequestro de carbono pelo solos) ou emissores de gases estufa (IPCC, 2001).

Para um desenvolvimento adequado das plantas, as concentrações dos elementos essenciais da nutrição mineral das plantas devem ser maiores que as concentrações críticas, que variam para cada um dos elementos e espécies de plantas. A tabela 1 apresenta faixas médias de concentrações adequadas de macro e micronutrientes para as plantas.

Os solos tropicais brasileiros são altamente intemperizados e possuem geralmente baixa fertilidade natural, alta concentração de alumínio tóxico e baixo valor de pH. Dessa forma, para se obter altas produtividades agrícolas é necessário a aplicação de altas doses de fertilizantes e corretivos de acidez no solo e, para tanto, a análise química dos macro e micronutrientes do solo é fundamental importância para a manutenção de altos padrões de produção dos cultivos comerciais (BERNARDI *et al.*, 2014).

Tabela 1 - Faixas de concentrações típicas de macro e micronutrientes essenciais das plantas e as formas químicas que são absorvidas pelas plantas.

Elemento	Símbolo	Concentração (mg kg ⁻¹)	Formas químicas
Nitrogênio	N	2.000 (200 – 5.000)*	orgânico, [NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , NH ₃ (g)]
Potássio	K	14.000 (80 – 37.000)*	K ⁺
Cálcio	Ca	15.000 (700 – 500.000)*	Ca ²⁺
Magnésio	Mg	5.000 (400 – 9.000)*	Mg ²⁺
Fósforo	P	800 (35 – 5.300)*	orgânico, [HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻]
Enxofre	S	700 (30 – 1.600)*	orgânico, [SO ₄ ²⁻ , H ₂ S, HS ⁻ , S ²⁻]
Cloro	Cl	100 (8 – 1.800)*	Cl ⁻
Ferro	Fe	40.000 (2.000 – 550.000)*	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , FeOH ²⁺ , Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₃ , Fe(OH) ₄ ⁻
Boro	B	20 (2 – 270)*	B(OH) ₃ , B(OH) ₄ ⁻
Manganês	Mn	1.000 (20 – 10.000)*	Mn ²⁺
Zinco	Zn	90 (1 – 900)*	Zn ²⁺
Cobre	Cu	30 (2 – 250)*	Cu ²⁺
Molibdênio	Mo	1,2 (0,1 – 40)*	MoO ₄ ²⁻
Níquel	Ni	50 (2 – 750)*	Ni ²⁺

*Valores entre parênteses representam a variação em concentração. Adaptado de Essington (2004).

Os elementos trocáveis de maior importância no solo são o cálcio, magnésio e potássio, por serem nutrientes das plantas, e o sódio por ser parte importante do complexo coloidal de solos salinos e alcalinos. Esses elementos são normalmente determinados por espectrometria de absorção ou emissão atômica. Apesar de não haver um método considerado ideal para avaliar a disponibilidade de enxofre para as plantas, tem-se utilizado o procedimento de extração com solução de acetato de amônio-ácido acético, conforme descrito por Williams e Steinberg (1962). Em solos com características tiomórficas (altos teores de enxofre) utiliza-se, em geral, uma extração ácida mais agressiva para se extrair o enxofre inorgânico do solo, na forma de sulfato (CAMARGO *et al.*, 2009).

O fósforo total do solo encontra-se em diferentes formas em função da natureza química e da energia da interação com os coloides do solo, podendo ser encontrado como P orgânico diéster, P orgânico monoéster, P inorgânico em ligações com Fe, Al, Ca, argilas silicatadas e óxidos, dentre outras (PARFITT, 1979). As plantas absorvem o fósforo da solução do solo, sendo que os teores de P na solução são em geral muito baixos e à medida que ocorre a depleção com a absorção pelas raízes das plantas, ocorre a reposição através do P adsorvido nas partículas do solo ou em formas sólidas (fertilizantes fosfatados), que se encontram em equilíbrio com o P da fase líquida. O P da fase sólida que está em equilíbrio com o P da fase líquida tem sido chamado de "fosforo lábil". Uma das dificuldades da escolha de um método para fósforo é que não há uma transição clara entre o fosforo lábil e o não lábil dos solos. Além disso, o fósforo encontra-se no solo em diversos tipos de ligações químicas, principalmente em compostos de ferro, alumínio, cálcio e na matéria orgânica e o desejável de um extrator e que ele retire do solo apenas o P-lábil (BORTOLON *et al.*, 2009). Um dos métodos mais utilizados para a análise do P em solos é por determinação colorimétrica do fosfomolibdato formado pela reação entre fosfato e molibdato em ácido sulfúrico e reduzido com ácido ascórbico (CAMARGO *et al.* 2009).

Os principais micronutrientes de plantas são Zn, Cu, Fe e Mn, sendo que em excesso ou falta podem causar toxidez ou doenças associadas as deficiências nas plantas. Em geral, a extração desses micronutrientes no solo é realizada por DTPA-TEA (solução contendo ácido dietilenotriaminopentacético e

trietanolamina) em pH 7,3 com análise por espectrometria de absorção atômica (KILBRIDE *et al.*, 2006; SEYHAN *et al.*, 2007; ŽEMBERYOVÁ *et al.*, 2007).

2.2. Agricultura de precisão e análise de solos

Ao longo das últimas 4 décadas, o Brasil desenvolveu e consolidou uma das agropecuárias mais eficientes do mundo, segundo informações da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) entre 1990 a 2019 a área total plantada de algodão foi reduzida em 18% com um aumento de produção de 219%. Já para o cultivo de café entre os anos de 2008 a 2020, a área total plantada reduziu em 13% com aumento de produção de 190%.

A análise de solos é importante para o manejo correto, com aplicação de fertilizantes, corretivos agrícolas e pesticidas visando o aumento de produtividade e economia de insumos. Com aumento na escala produtiva e intensa mecanização, monitorar as variáveis de campo sem o desenvolvimento de novas tecnologias tornou-se cada vez mais difícil (STAFFORD, 2000), segundo Sinfield *et al.* (2010), o aumento do preço dos fertilizantes e a lixiviação de produtos químicos para fontes de água potável, trazem as vistas o problema da agricultura empregada sem manejo sítio-específico.

Segundo Zhang *et al.* (2002) as variáveis que influenciam significativamente a variabilidade espacial e temporal da produtividade das culturas podem ser agrupadas nas seguintes classes:

- Dados topográficos e climáticos: declividade, altimetria, inclinação com relação sol, precipitação, evapotranspiração;
- Parâmetros químicos e físicos do solo: macro e micronutrientes, pH, CTC, matéria orgânica, textura, densidade, porosidade, umidade, condutividade elétrica;
- Dados da cultura: densidade das sementes, espaçamento de linha, altura das plantas, deficiências nutricionais e hídricas;
- Pragas e doenças: ervas daninhas, insetos, nematoides e doenças na planta;
- Tratamento da área: tipo de manejo empregado, rotação de cultura, aplicação de pesticidas e inseticidas, tipo de irrigação empregada.

A agricultura de precisão preconiza a aplicação localizada (sítio-específica) de insumos (fertilizantes, corretivos, agroquímicos, água, sementes), em função de levantamentos e mapeamentos prévios ou "on-the-go", com o uso de sensores embarcados. É, portanto, um sistema de gestão que leva em conta a variabilidade espacial do campo, com objetivo de obter um resultado sustentável social, econômico e ambientalmente. Muitos pesquisadores consideram que o mapeamento da produtividade é o principal parâmetro a ser aferido para se estimar a heterogeneidade da lavoura dentro da agricultura de precisão. Com a utilização de mapas de produtividade sendo um dos melhores métodos empregados evidenciando regiões de alta e baixa produtividade, porém os mesmos não explicam as causas de tal variação (BERNARDI *et al.*, 2014; BONGIOVANNI; DEBOER, 2004; MULLA, 2013).

A adoção de tecnologias dentro do conceito de agricultura de precisão traz ao produtor informações específicas da lavoura, assim, otimizando a aplicação de insumos visando elevar a produtividade de áreas que necessitam de tratamento diferenciado. Balafoutis *et al.* (2017) dividiu as tecnologias empregadas dentro da agricultura de precisão em três categorias:

1. Sistemas de controle: incluindo software e hardware utilizados para guiar remotamente equipamentos mecanizados;
2. Tecnologias de coleta de informação: como sensores de produtividade agrícola, mapeamento de atributos do solo através de sensores óticos e eletroquímicos, entre outros;
3. Tecnologias reativas: sistemas acoplados que a partir da informação coletada irão atuar de modo a aplicar taxas variadas dos insumos desejados.

A análise de nutrientes no solo é uma importante ferramenta dentro da agricultura de precisão. Técnicas convencionas de análise de macro e micronutrientes no solo limitam o número de amostras que podem ser analisadas, por serem demoradas e de alto custo (LASKAR; MUKHERJEE, 2016). Assim, o desenvolvimento de técnicas com baixo custo e boa precisão, são fundamentais para viabilizar o mapeamento do solo para fins de agricultura de precisão, uma vez que, em geral, grande número de análises são necessárias

para se caracterizar a variabilidade espacial (GARDNER *et al.*, 2009; HARMON *et al.*, 2006).

Deste modo, técnicas espectroscópicas na região do infravermelho como espectroscopia no visível/infravermelho próximo (vis-NIR) e espectroscopia no infravermelho médio (FTIR), aliadas a utilização de modelos de regressão multivariados (PLS, SVM, árvores de decisão, entre outros), vem sendo utilizadas na quantificação de propriedades físico-químicas do solo como alternativa aos métodos convencionais (HUTENGES *et al.*, 2019; TERRA *et al.*, 2015; VAN DE BROEK; GOVERS, 2019; VISCARRA ROSSEL *et al.*, 2016; VISCARRA ROSSEL; HICKS, 2015). Outras técnicas de espectroscopia a laser tem sido utilizadas, como a de LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) para a quantificação de elementos químicos no solo (NICOLODELLI *et al.*, 2014; RÜHLMANN *et al.*, 2018; SENESI *et al.*, 2018; SENESI; SENESI, 2016; VILLAS-BOAS *et al.*, 2019a), e de FIL (Fluorescência induzida por Laser) para avaliação da qualidade da matéria orgânica do solo (SANTOS *et al.*, 2015; MARTINS *et al.*, 2011; TADINI *et al.*, 2015; TIVET *et al.*, 2013; VILLAS-BOAS *et al.*, 2019b).

2.3. Técnica de Fluorescência Induzida por Laser (LIF)

Técnicas que empregam fluorescência são utilizadas para monitorar a fisiologia de plantações durante os ciclos das culturas e podem auxiliar no diagnóstico de deficiências nutricionais das plantas, com vantagens quando comparadas às técnicas de refletância (TREMBLAY *et al.*, 2012).

A matéria orgânica do solo representa um dos principais estoques de carbono do planeta e possui um papel fundamental no ciclo do carbono, compreendendo as substâncias húmicas que podem ser fracionadas em ácidos fúlvicos, húmicos e humina, de acordo com sua solubilidade. As substâncias húmicas apresentam um papel importante na fertilidade do solo por estocarem grandes quantidades de carbono orgânico, atuando na estabilidade dos agregados do solo, com informações importantes sendo extraídas quando avaliado o grau de humificação da matéria orgânica no solo (STEVENSON, 1994; DOS SANTOS *et al.*, 2015; MILORI *et al.*, 2002).

Para avaliação do grau de humificação da matéria orgânica do solo Zsolnay *et al.* (1999) propuseram um índice de humificação denominado A_4/A_1 ,

baseado na excitação de amostras de solo (em solução) com radiação ultravioleta no comprimento de onda 240 nm, pela divisão da área de emissão A_4 (570-641 nm) pela área A_1 (365-432 nm). Kalbitz e colaboradores (1999) propuseram um índice de humificação baseado na relação da intensidade de fluorescência em 400 e 360 nm (I_{400}/I_{360}) ou em 470 e 360 nm (I_{470}/I_{360}), quando trabalhado com ácidos húmicos em solução. Milori e colaboradores (2002) realizaram estudos com ácidos húmicos dissolvidos em concentração máxima de 20 mg L⁻¹ e pH 8 e observando que para comprimentos de onda na região espectral do azul a excitação das estruturas dos ácidos húmicos era mais eficiente. Assim, propuseram que a área do espectro de fluorescência relativa a excitação na região de comprimento de onda do azul é proporcional ao grau de humificação da matéria orgânica, sugerindo um novo índice de humificação denominado A_{465} .

O índice de humificação pode ser utilizado como um indicador da qualidade dos solos, onde o aumento do HLIF sugere que os mecanismos físicos de proteção do solo não são suficientes para proteger as frações lábeis da matéria orgânica. Assim, valores mais baixos de HLIF indicam que os mecanismos de agregação das partículas no solo protegem a matéria orgânica lábil levando a solos de melhor qualidade (MILORI *et al.* 2006; MARTINS *et al.* 2011; SENESI *et al.* 2016; TIVET *et al.* 2013).

Milori *et al.* (2006) propuseram um método para a determinação do grau de humificação de solos por LIF direto em pastilhas de solo prensado, sem a necessidade de extração. A excitação da matéria orgânica por laser na região espectral do azul (465 nm) coincide com o perfil de absorção de moléculas mais rígidas e complexas das substâncias húmicas (aromáticos e compostos heterocíclicos). Assim foi proposto um índice de humificação (HLIF), onde a área de emissão do espectro de fluorescência pelo teor de carbono total do solo (Eq. 1).

$$HLIF = \frac{A_{LIF}}{C_t} \quad (1)$$

onde, A_{LIF} é a área de emissão do espectro de fluorescência (de 450 a 800 nm) e C_t o teor de carbono total da amostra.

Trabalhos mais recentes, como de Martins et al. (2011), utilizaram o índice proposto por Milori et al. (2006), juntamente com a relação C/N, para determinar a humificação da matéria orgânica em três tipos de manejo (plantio direto, plantio convencional e plantio reduzido) em diferentes frações granulométricas do solo ($< 2 \mu\text{m}$; $2-20 \mu\text{m}$; e $20-1000 \mu\text{m}$). No plantio direto, a fração mais fina ($< 2 \mu\text{m}$) apresentou menor humificação da matéria orgânica. Tadini et al. (2015) utilizaram o índice HLIF e uma combinação das técnicas de espectroscopia de fluorescência em matriz excitação-emissão (EEM) com análise paralela de fatores para avaliar as características da humina (HU) extraída de solos Amazônicos. Os resultados indicaram o aumento gradual da humificação com a profundidade devido a presença de maior quantidade de grupos aromáticos na estrutura da humina.

2.4. Espectroscopia de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS)

A técnica LIBS apresenta diversas vantagens para análises de solo, como preparo mínimo da amostra e tempo de análise bastante reduzido (segundos), análises em amostras sólidas, líquidas e gasosas, baixo custo, possibilidade de medidas *in-situ* e detecção simultânea multielementar (MARKIEWICZ-KESZYCKA *et al.*, 2017).

LIBS é uma técnica de espectroscopia de emissão, que utiliza como fonte energética um laser pulsado que em uma única etapa atomiza e excita espécies presentes na amostra (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006). Quando o pulso de laser incide sobre a amostra, parte da superfície é removida gerando um plasma, que é composto por átomos neutros livres, íons, fragmentos moleculares e elétrons livres. A alta temperatura do plasma promove a excitação das espécies contidas no plasma para formas atomizadas e ionizadas. Durante o processo de resfriamento do plasma, os átomos, íons e elétrons presentes perdem energia, passando pelo processo de relaxamento, emitindo radiação eletromagnética característica dos elementos presentes (CREMERS *et al.*, 2001). A Figura 1 ilustra as etapas do processo de medida da técnica LIBS.

Figura 1 - Processo de formação do plasma na técnica LIBS.

Fonte: Adaptado de Markiewicz-Keszycka et al. (2017).

Análises quantitativas por LIBS são possíveis pelo fato de que a intensidade de emissão das espécies presentes no plasma é proporcional a concentração dos analitos presentes na amostras. Para isso, as espécies presentes no plasma (átomos, íons e elétrons livres) devem estar em equilíbrio termoninâmico e o plasma deve ser óticamente fino (presume-se que não ocorre absorção dos fótons emitidos pelo decaimento energético das espécies ionizadas ou atomizadas presentes) (CRISTOFORETTI *et al.*, 2010; HARMON *et al.*, 2013).

O espectro LIBS é complexo e possui grande quantidade de informação das linhas de emissão dos elementos que compõem a amostra (YANG *et al.*, 2010). Idealmente, a intensidade de emissão de uma linha no espectro LIBS é proporcional à concentração do elemento de interesse na amostra. Porém, efeitos de matriz e flutuações no laser podem adicionar erros na medida. Para minimizar esses problemas e viabilizar as análises quantitativas, tem se utilizado procedimentos como a aplicação de padrão interno para corrigir flutuações na formação do plasma, padrão externo para validações de conjuntos de amostras, normalização da área obtida pela linha espectral, homogeneização das amostras e obtenção de espectros médios para diversas medidas em diferentes posições da amostra (VILLAS-BOAS *et al.*, 2019a).

Um sistema de duplo pulso (DP-LIBS) pode ser utilizado para melhorar a relação sinal-ruído. O sistema pode ser montado utilizando um laser para a etapa de ablação da amostra e re-excitação do plasma, ou com 2 lasers, sendo o primeiro pulso (de maior energia) utilizado para a ablação da amostra, e o

segundo (de menor energia) para a re-excitação do plasma (PASQUINI *et al.*, 2007). Quando são utilizadas duas fontes de laser, o sistema DP-LIBS pode ser montado em diferentes configurações (Figura 2): configuração colinear (a) e ortogonal de reaquecimento (b), onde o primeiro pulso incide perpendicularmente a amostras e o segundo pulso incide horizontalmente ou a um ângulo estabelecido, pré ablação ortogonal (c), onde o primeiro pulso incide horizontalmente a amostra e o segundo pulso incide perpendicularmente, e em feixe cruzado (d). Também é possível utilizar o sistema de duplo pulso na configuração colinear quando o equipamento é montado com um laser apenas.

Figura 2 - Configurações de DP-LIBS: (a) colinear, (b) ortogonal de reaquecimento, (c) pré ablação ortogonal, (d) feixe cruzado.

Fonte: Pasquini et al (2007).

No estudo de Nicolodelli et al. (2016), comparando um sistema LIBS de pulso simples (SP-LIBS) com um sistema DP-LIBS na geometria colinear em amostras de solo, constataram um aumento na massa ablada da superfície da amostra de aproximadamente 8 vezes, e que o volume do plasma foi elevado aproximadamente 3 vezes na configuração DP-LIBS (Figura 3).

Figura 3 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura (SEM) da superfície de uma amostra de solo: a-b (LIBS-SP), c-d (LIBS-DP); área dos plasmas gerados capturados com câmera fotográfica: SP-LIBS (e) e DP-LIBS (f).

Fonte: Nicolodelli et al. (2016).

Ruhlmann et al (2018) utilizaram a técnica de DP-LIBS na quantificação de cálcio em amostras de solo obtendo um coeficiente de determinação (r^2) igual a 0,91, com as concentrações obtidas estando subestimadas em cerca de 10%, devido a variação na textura das amostras de solo utilizadas, quando comparadas com a referência obtida por ICP-OES. Singh et al. (2017) obtiveram boas curvas de calibração ($r^2 > 0,95$) na quantificação de magnésio, cálcio, sódio e potássio em sementes de abóbora. Markiewicz-Keszycka et al. (2018) obtiveram ótimos coeficientes de determinação ($r^2_{cal} = 0,99$) na geração do modelo para potássio e magnésio em farinhas utilizando método de regressão multivariada (PLSR). Esses resultados indicam que a técnica LIBS pode ser utilizada na quantificação de macronutrientes em solos.

2.5. Técnica de Espectroscopia no Infravermelho

O termo espectroscopia está relacionado com o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A região do espectro eletromagnético que compreende o infravermelho médio varia de 2500 – 25000 nm e o infravermelho próximo entre 1000 – 2500 nm (TERRA et al., 2015).

Figura 4 - Faixas típicas dos comprimentos de onda do espectro eletromagnético, desde raios gama a ondas de rádio.

Fonte: Barbosa, 2007, p. 16.

Segundo Barbosa (2007) a região vibracional do infravermelho está situada entre a faixa de comprimentos de onda de 2,5 μm a 25 μm (2500 - 25000 nm), sendo que na região do infravermelho ocorrem alterações nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. A interação entre luz e matéria pode ocorrer de diversas formas, estando relacionada com a complexidade da matéria e seus níveis energéticos.

Tabela 2 - Tipos de transições energéticas no espectro eletromagnético.

Região do espectro	Transição de energia
Raio – X	Quebra de ligações
Ultravioleta/visível	Eletrônica
Infravermelho	Vibracional, rotacional
Microondas	Rotacional
Radiofrequência	Spin nuclear, Spin eletrônico

Fonte: Adaptado de Barbosa, 2007, p.16.

Para que uma molécula apresente absorção no infravermelho é necessário que ela possua um momento de dipolo que varie com a incidência da radiação eletromagnética podendo ocorrer alteração no comprimento das ligações moleculares ou seu ângulo de ligação, denominadas estiramento e

desdobramento, respectivamente (STUART, 2000). A Figura 5 apresenta exemplos de estiramentos e desdobramentos moleculares.

Figura 5 – Modos vibracionais moleculares. (+) para movimento acima do plano da página; (-) para movimento abaixo do plano da página.

Fonte: Adaptado de Barbosa, 2007, p. 19.

A espectroscopia no infravermelho (IR) juntamente com o método matemático denominado transformada de Fourier (FT), baseia-se na ideia da interferência da radiação entre dois feixes de luz para produção de um interferograma. A transformada de Fourier possibilita a separação das frequências individuais contidas em um interferograma, obtendo-se uma melhor relação sinal/ruído do que quando utilizados equipamentos de infravermelho dispersivos (BARBOSA, 2007; STUART, 2000).

Figura 6 - Esquema do interferômetro de Michelson.

Fonte: Barbosa, 2007, p. 24.

No interferômetro de Michelson a energia proveniente da fonte atravessa um divisor de feixes, separando-a em dois feixes perpendiculares. Onde metade da radiação é desviada de forma a encontrar-se com um espelho fixo posicionado 90° em relação ao divisor de feixes e a outra parte é transmitida a um espelho móvel. Quando os dois feixes energéticos retornam ao divisor de feixes eles se recombinaem e a diferença no caminho ótico gera interações construtivas e destrutivas, e finalmente o feixe é encaminhado e interage com a amostra. O sinal que chega ao detector contém informações sobre a quantidade de energia absorvida em cada comprimento de onda e é comparado com o sinal de referência (branco) (BARBOSA, 2007).

A transformada de Fourier é então utilizada para extrair as frequências individuais e construir o gráfico típico do espectro infravermelho. As equações essenciais para a transformada de Fourier relativas ao decaimento de intensidade no detector ($I(\delta)$) e a potência de densidade espectral em um certo número de onda (ϑ), dado por $B(\vartheta)$, são apresentadas a seguir.

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\vartheta) \cos 2\pi\vartheta\delta \, d\vartheta \quad (2)$$

$$B(\vartheta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi\vartheta\delta \, d\delta \quad (3)$$

A equação 2 mostra a variação na potência de densidade como uma função da diferença no caminho ótico, que é um padrão de interferência. A

equação 3 mostra a variação da intensidade em função do número de onda (STUART, 2000). Essas duas equações podem ser convertidas entre si.

2.6. Técnicas de refletância e aplicações na análise de solos

A refletância é definida como a razão de fluxo radiante refletido pelo fluxo de radiação incidente e a refletância dos solos em qualquer comprimento de onda pode ser considerada a soma de dois componentes, ou seja, da refletância especular e difusa. O espalhamento de luz referente a refletância das amostras pode alterar o espectro de diversas formas, como descrito a seguir (ULEREY; DREES, 2008; ROBERTS *et al.*, 2004).

- *Adição de ruído ao espectro*: alterando o tamanho e largura dos picos e também de forma a esconder sinais referentes a compostos orgânicos que absorvem radiação infravermelha;
- *Tamanho de partículas do solo*: quanto menor o tamanho das partículas, maior será o espalhamento de luz;
- *Empacotamento e pressão na amostra*: a maior densidade da amostra (compactação), combinada com o menor tamanho das partículas, causa maior refletividade na amostra.

Segundo Stenberg e Viscarra Rossel (2010) para a utilização de métodos de análise com radiação infravermelha juntamente com técnicas de refletância é necessário que a radiação emitida contenha todas as frequências dentro da faixa espectral selecionada, de modo que as ligações moleculares absorvam somente a radiação que possui energia quantizada correspondente a diferença entre dois níveis energéticos de uma ligação específica. Essa energia quantizada está diretamente relacionada com a frequência ou comprimento de onda, e o efeito no espectro será seletivo, podendo dessa forma ser utilizado em análises qualitativas e também quantitativas.

A técnica de refletância total atenuada (ATR, do inglês) baseia-se no princípio de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre a reflexão interna total quando o ângulo de incidência na interface amostra-cristal for maior de que

o ângulo crítico, sendo este uma função dos índices refrativos das duas superfícies. Quando a radiação incidente penetra uma pequena fração da amostra e o material absorve seletivamente a radiação, o feixe energético perde energia no comprimento de onda absorvido pela amostra (onda evanescente), com a energia refletida após este processo sendo denominada refletância total atenuada (Stuart, 2015). A Figura 7 apresenta um esquema ilustrativo do funcionamento de um acessório de ATR.

Figura 7- Esquema da interação da radiação incidente e refletida na técnica de ATR (refletância total atenuada).

Fonte: Adaptado de Cerruti (2012).

A refletância é denominada difusa quando a distribuição angular da energia refletida é independente do ângulo de incidência, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Refletância especular e difusa.

Fonte: Adaptado de Ikematsu (2007).

No estudo de Padilla et al. (2014) verificou-se por meio da espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier, que

existe uma diferenciação dos grupos funcionais de carbono presentes nos solos de diferentes granulometrias que depende do tipo de manejo utilizado. Essa técnica pode ser utilizada para diferenciar carbonos alifáticos, compostos aromáticos carbonilas e diferentes tipos de polissacarídeos.

Shen *et al.* (2013) utilizaram a espectroscopia de refletância no infravermelho próximo (NIRS), para a determinação dos teores de carbono e argila com um equipamento portátil que permitiu análises *in situ*. Juntamente com técnicas de análise estatísticas foi possível gerar mapas detalhados desses parâmetros do solo. As absorções que predominantes no infravermelho próximo se dão através de grupos funcionais contendo ligações C-H, N-H e O-H, o que faz com que a técnica seja bastante adequada para a quantificação de carbono e nitrogênio, bem como a umidade do solo. A NIRS também é influenciada pela estrutura do solo, tamanho, forma e arranjo espacial das partículas, que afeta a radiação transmitida através da amostra (CHANG *et al.*, 2001).

Diversos estudos têm evidenciado o potencial da espectroscopia no infravermelho médio no modo de refletância difusa (MIRS) para estimar propriedades do solo como carbono total e carbono orgânico, nitrogênio total e pH. A técnica MIRS é mais precisa e gera calibrações mais robustas do que aquelas obtidas com a técnica NIRS na análise de solos secos em condições de laboratório. Isso ocorre porque as vibrações moleculares ocorrem na região do infravermelho médio, e no infravermelho próximo pode ocorrer sobreposição e combinações de bandas levando a reduções de intensidade dessas bandas (LUDWIG *et al.*, 2015).

Terra *et al.* (2015) utilizaram a refletância difusa para análises de macro e micronutrientes do solo com digestão ácida das amostras, por meio das técnicas de espectroscopia no visível-infravermelho próximo e no infravermelho médio. A regressão multivariada foi efetuada utilizando o algoritmo Support Vector Machine (SVM), e os resultados foram analisados estatisticamente pelo coeficiente de determinação (r^2) e a relação performance/predição no intervalo interquartil (RPIQ). Indicando ótimo desempenho dos modelos ($0,76 \leq r^2 \leq 0,90$; e $2,81 \leq \text{RPIQ} \leq 5,62$) para areia, argila, Al, H, capacidade de troca de cátions (CTC), atividade de argila, Fe_2O_3 , e TiO_2 , e desempenho médio ($0,50 \leq r^2 \leq 0,73$; e $1,83 \leq \text{RPIQ} \leq 3,78$) para Al e Mn e micronutrientes (Cu e Mn). No caso do P, K, Fe e B, os níveis de confiança de quantificação foram baixos ($r^2 \leq 0,47$ e RPIQ

$\leq 1,83$). Os resultados provenientes dos modelos propostos para argila ($0,85 \leq r^2 \leq 0,88$; e $3,88 \leq \text{RPIQ} \leq 5,86$) e areia ($0,85 \leq r^2 \leq 0,90$; e $4,85 \leq \text{RPIQ} \leq 5,62$), mostraram ótimo desempenho dos métodos espectroscópicos de refletância para análises da granulometria dos solos, especialmente dos teores de argila e areia.

Arachichi et al. (2016) utilizaram a MIRS e NIRS por refletância difusa para estimativa de carbono nas frações de agregados do solo, com o modelo de árvore de regressão cubista. Os resultados obtidos indicaram que a melhor técnica para predição de carbono nos agregados de solo foi a MIRS (r^2 entre 0,63 e 0,85; e RPIQ-relação performance/predição no intervalo interquartil de 0,53 a 0,93). Jaconi, Vos e Don (2019) utilizaram a espectroscopia NIR aliada a razão logarítmica entre areia, silte e argila, para elaboração de modelos de predição de textura do solo, este procedimento se provou excelente pela possibilidade de modelar as três classes simultaneamente.

3. Objetivo

O objetivo desse trabalho é avaliar o desempenho das técnicas espectroscópicas de infravermelho próximo por refletância difusa (NIRS), infravermelho médio por refletância total atenuada (MIRS), fluorescência induzida por laser (LIF) e espectroscopia de emissão por plasma induzido por laser (LIBS) para estimar atributos químicos e físicos de solos brasileiros, visando aplicações em agricultura de precisão, relacionando-os com qualidade do solo e produtividade de áreas agrícolas.

3.1. Objetivos específicos

- Utilizar as técnicas de espectroscopia no infravermelho NIRS e MIRS aliados a regressão multivariada por mínimos quadrados (PLSR) para estimar atributos físicos e químicos do solo;
- Obter modelos robustos visando quantificação de teores e areia, argila, umidade do solo, densidade de partículas, CTC e carbono total, que sejam aplicáveis em solos de todo estado do Mato Grosso, utilizando espectroscopia NIRS e MIRS;
- Desenvolver um modelo para prever áreas de alta e baixa fertilidade em solos agrícolas de cultivo de algodão, utilizando espectroscopia NIRS e MIRS;
- Aplicar a técnica LIF, em âmbito regional para solos de todo estado do Mato Grosso, submetidos a diferentes tipos e manejo, com grande variação na textura e nos teores de nutrientes;
- Avaliar a relação entre a textura do solo e qualidade da matéria orgânica no solo em áreas onde se aplica o conceito de agricultura de precisão;
- Consolidar a utilização da técnica de LIF como uma ferramenta para obtenção de mapas georreferenciados para aplicações em agricultura de precisão;
- Quantificar macronutrientes (cálcio, magnésio e potássio) em um talhão onde aplica-se o conceito de agricultura de precisão, utilizando a técnica LIBS.

4. Materiais e Métodos

4.1. Áreas de estudo

Para o desenvolvimento dos modelos de estimativa dos atributos físicos e químicos do solo foram utilizados 4 conjuntos de amostras de solo, sendo 3 áreas com amostras georreferenciadas e coletados em áreas contínuas (denominado de talhões): um de produção de cana-de-açúcar (67 amostras de solo), um talhão produtor de milho com 180 amostras e um talhão de soja com 70 amostras coletadas. E outro conjunto de amostras proveniente de diferentes talhões de cultivo de algodão (516 amostras). Todas as amostras foram analisadas por técnicas convencionais para a determinação de atributos físicos e químicos, possibilitando a geração dos modelos com as técnicas espectroscópicas.

O conjunto de amostras das áreas cultivadas com algodão foram selecionadas de um banco de dados que continha inicialmente 1.799 amostras de solo coletadas em fazendas produtoras de algodão no Mato Grosso (Galbieri et al., 2016). A Figura 9 apresenta a localização geográfica dos talhões amostrados. As amostras foram caracterizadas física (granulometria, densidade do solo, densidade da partícula, porosidade, resistência, dentre outros) e quimicamente (pH, teor de matéria orgânica, CTC, teores de Ca, Mg, Al, K, P, Cu, Zn, Fe, Mn, B, dentre outros) (Galbieri et al., 2016), consistindo de um banco de dados de referência a ser utilizado no desenvolvimento das metodologias propostas para a determinação dos atributos químicos e físicos dos solos.

Figura 9 - Mapa do Estado do Mato Grosso indicando os locais (pontos vermelhos) onde foram coletadas as amostras de solo.

As amostras de solo foram coletadas em 4 safras agrícolas, de 2012 a 2015, no período mais chuvoso (fevereiro a abril) em áreas de algodão entre 60 e 130 dias após o plantio, em áreas comerciais (431 fazendas), nas 7 regiões ou núcleo de produção do Estado, pelo Instituto Matogrossense do Algodão (IMAmt). As análises químicas de rotina foram realizadas no laboratório de solos da APROSMAT (Associação dos Produtores de Sementes de Mato Grosso) e as físicas na Embrapa Instrumentação em São Carlos. A partir dessa base de dados inicial, foram selecionadas para o trabalho 516 amostras de solo das fazendas produtoras de algodão no Mato Grosso. A tabela 3 apresenta uma síntese estatística (valores mínimos, máximo, média, moda, desvio padrão e coeficiente de variação) dos atributos medidos, agrupados em parâmetros químicos e físicos do solo e outros (produtividade do algodão, espaçamento entre linhas de plantio e densidade de plantio).

Tabela 3 - Valores mínimos, máximos, médios, moda, desvios padrão (DP) e coeficientes de variação (CV%) dos atributos químicos das 1.799 amostras de solo coletadas no Estado de Mato Grosso.

	Parâmetro	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Moda	DP	CV(%)
parâmetros químicos do solo	pH água		4,8	7,5	5,9	6,1	0,4	6
	fósforo	mg dm ⁻³	2,7	87,8	34,4	45,4	16,1	47
	potássio		17,0	283,0	74,6	63,0	32,3	43
	cálcio		0,70	6,20	2,97	2,90	0,75	25
	magnésio	cmol _c dm ⁻³	0,30	1,90	1,10	1,00	0,24	22
	alumínio		0,00	0,70	0,03	0,00	0,10	318
	hidrogênio		0,10	8,90	4,05	4,10	1,21	30
	MOS*	g dm ⁻³	10,7	54,2	34,8	35,8	7,0	20
	som. bases	cmol _c dm ⁻³	1,2	8,2	4,3	3,8	1,0	24
	CTC*		3,7	14,0	8,3	8,8	1,4	17
	sat. bases		13,1	98,4	51,6	50,2	10,8	21
	zinc	mg dm ⁻³	0,70	19,20	6,34	4,20	3,04	48
	cobre		0,30	9,70	1,69	1,20	0,89	52
	ferro		22,0	212,3	81,4	57,0	28,0	34
	manganês		4,2	111,9	16,1	13,0	7,9	49
	enxofre		6,0	60,6	13,9	10,3	5,7	41
	boro		0,22	1,43	0,48	0,50	0,14	30
parâmetros físicos	densidade	g cm ⁻³	0,635	1,706	1,253	1,284	0,166	13
	umidade	cm ³ cm ⁻³	2,7	45,5	26,7	18,8	7,6	28
	porosidade		35,9	76,8	53,9	49,7	6,7	12
	argila	%	4,3	79,1	51,1	63,0	15,3	30
	silte		0,0	30,7	7,6	3,7	5,7	75
	areia		7,0	91,2	41,4	27,9	18,1	44
outros	RP	MPa	0,49	8,97	1,93	0,97	1,18	62
	produtividade	@/ha	28	417	262	280	49	19
	espaçamento	cm	45	90	79	90	15	18
	densidade de plantio	semente/m	4	70	10	9	2	23

MOS: Matéria Orgânica do Solo; CTC: Capacidade de Troca de Cátions

RP: Resistência do Solo à Penetração

espaçamento: Distância entre linhas de plantio; produtividade: Em 1 arroço de algodão

A conversão de unidades de cmol_c dm⁻³ para mg dm⁻³, segue a equação

4:

$$mg\ dm^{-3} = \frac{C \times M \times 10}{\text{valência do cátion}}$$

onde:

- C = concentração em cmol_c dm⁻³;
- M = massa do cátion (g);
- Fator de conversão multiplicativo = 10.

Os solos do cerrado do Mato Grosso, são na sua maioria formados de Latossolos, Argissolos e Neossolos, que possuem baixa fertilidade natural, alta acidez e saturação por alumínio, baixa CTC e a fração argila composta predominantemente por caulinita e óxidos de ferro e alumínio. Dessa forma, nos solos agrícolas há necessidade da aplicação intensiva de fertilizantes e calcário para a correção da acidez e neutralização do alumínio, como pode ser verificado na tabela 3. Do ponto de vista físico, esses solos são bem drenados e profundos, em geral com topografia plana e de fácil manejo mecânico devido à topografia, textura e mineralogia.

De acordo com a síntese dos dados apresentados na tabela 3 verifica-se grande variabilidade tanto em termos dos atributos físicos como químicos do solo (altos coeficientes de variação) e esse é um aspecto bastante interessante no desenvolvimento e validação das metodologias propostas.

Nas outras 3 áreas, as amostras foram coletadas em pontos georeferenciados em talhões de produção comercial de cana-de-açúcar, em Ibaté-SP (21°58'31.1"S 48°05'25.2"W) com 67 amostras, um talhão produtor de milho com 180 amostras de solo em Campo Mourão-PR (24°02'49.3"S 52°26'58.3"W), e um talhão produtor soja em Pedra Preta-MT (16°52'41.7"S 54°03'58.9"W), com 70 amostras (Figura 10). Nessas áreas estão sendo conduzidos estudos de agricultura de precisão pela Embrapa, para o manejo localizado com a aplicação de fertilizantes, corretivos e pesticidas à taxa variável.

Figura 10 - Localização das 3 áreas experimentais (talhões): cultivo de cana-de-açúcar em Ibaté-SP (a), milho em Campo Mourão-PR (b) e Pedra Preta-PR (c), com a identificação dos locais onde foram coletadas amostras de solo.

Fonte: Google Maps.

4.2. Preparo de amostras para as análises espectroscópicas e carbono total no solo

Todas as amostras foram secas em estufa à 40°C (evitando perda de matéria orgânica) por 24 horas. Posteriormente foram separadas cerca de 10 g do solo seco, macerado com almofariz e pistilo e passado em peneira de 150 mesh, para obtenção de uma granulometria fina e homogênea.

As amostras foram armazenadas em tubos plásticos para posterior análise do teor de carbono (CHN), e a obtenção dos espectros por espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) e espectroscopia no infravermelho médio no modo de refletância total atenuada (MIRS). No caso das análises por fluorescência induzida por laser (FIL) e espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS), foram preparadas pastilhas utilizando-se cerca de 300 mg de solo fino peneirado (150 mesh) com uma prensa hidráulica.

4.3. Medida de carbono total do solo por análise elementar (CHN)

Foram realizadas medidas de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) em amostras de solo fino e seco (10 mg) em cápsulas de estanho com um analisador elementar 2400 Series II (Perkin Elmer, EUA). Durante o processo de análise as amostras passam por um tubo de combustão que é rico em oxigênio (O_2) alcançando a temperatura de $925^{\circ}C$, seguem para o tubo de redução, onde os catalizadores presentes asseguram que todo o metano (CH_4) presente seja convertido a dióxido de carbono (CO_2), que é medido por um detector de condutividade térmica.

4.4 Análises de Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIRS)

Em um tubo de vidro com fundo plano inseriu-se 2 g da amostra macerada (passada em peneira de 150 mesh) e efetuou-se a varredura no intervalo de 10.000 a 4.000 cm^{-1} , no modo de refletância difusa em um espectrômetro Spectrum 100N (Perkin Elmer, EUA) (Figura 11) com transformada de Fourier, fonte de luz de lâmpada alógena de tungstênio e detector TGS (cristal de sulfato de triglicina). A resolução foi de 4 cm^{-1} e o espectro obtido resultante foi uma média de 32 espectros para o intervalo medido, sendo que todas as amostras foram analisadas em triplicata.

Para esta análise foi utilizado o conjunto de 516 amostras de fazendas produtoras de algodão do Mato Grosso. Os espectros obtidos foram utilizados na elaboração dos modelos de regressão multivariados, apresentados nos tópicos 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.3.

Figura 11 - Equipamento utilizado nas análises NIRS.

4.5. Análises de Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIRS)

As amostras de solo fino (passadas em peneira de 150 mesh) e seco foram analisadas em um espectrômetro Vertex70 (Bruker, EUA) (Figura 12) com fonte de cerâmica de alta energia e detector DLaTGS (L-Alanina dopada com sulfato de triglicina deuterada), no modo de refletância total atenuada (ATR), com cristal de diamante. A resolução espectral utilizada foi de 4 cm^{-1} com 32 médias por espectro no intervalo de 4.000 a 400 cm^{-1} e as amostras foram todas analisada em triplicata.

Para esta análise foi utilizado o conjunto de 516 amostras de fazendas produtoras de algodão do Mato Grosso. Os espectros obtidos foram utilizados na elaboração dos modelos de regressão multivariados, apresentados nos tópicos 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.3.

Figura 12 - Equipamento utilizado nas análises MIRS.

4.6. Análises de fluorescência induzida por laser (LIF)

As medidas de fluorescência das amostras de solo foram realizadas em pastilhas de solo prensadas com prensa hidráulica para aquisição dos espectros de emissão de Fluorescência Induzida por Laser. Para amostra, duas pastilhas de solo prensado foram utilizadas, sendo as análises realizadas nas duas faces planas das pastilhas de solo (4 espectros por amostra de solo).

Os espectros foram adquiridos por um sistema portátil de LIF (Figura 13), composto de um laser de diodo com emissão em 405 nm , com potência máxima de 50 mW , acoplado a um cabo ótico, composto por seis fibras óticas para a

excitação da amostra. Tanto a fluorescência, como a refletância da amostra são coletados por uma fibra ótica central do mesmo cabo ótico que conduziu a excitação. Este sinal é conduzido até um miniespectrômetro de alta sensibilidade, sendo que antes de atingi-lo, o sinal é filtrado para atenuar a contribuição da luz refletida. A emissão da amostra é então decomposta através de uma grade de difração fixa e detectada por um arranjo de fotodiodos previamente calibrados.

A informação espectral foi adquirida no intervalo de 430 a 800 nm, com o tempo de integração selecionado de 250 ms, número de médias espectrais igual a 5 e boxcar (suavização dos ruídos) igual a 3. A área espectral de fluorescência (AFIL) é então determinada para o espectro médio de cada amostra e o índice de Humificação (HFIL) determinado pela eq. (1), considerando o valor de carbono total da amostra, determinado pela técnica de análise elementar CHN.

O conjunto de amostras 516 amostras de fazendas produtoras de algodão do Mato Grosso foi analisado por esta técnica com os resultados apresentados no item 5.3.1, e os resultados relativos aos conjuntos de amostras relativas as áreas de agricultura de precisão (Campo Mourão – PR, Pedra Preta – MT, Ibaté – SP) estão apresentados no item 5.3.2.

Figura 13 - Equipamento utilizado nas análises LIF.

4.7. Análises de Espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por Laser (LIBS)

Utilizou-se o equipamento LIBS disponível na Embrapa Instrumentação, para análise exploratória do conjunto de 70 amostras da área de Pedra Preta – MT e elaboração de curvas de calibração utilizando regressão linear para os macronutrientes Mg, Ca e K.

As análises foram realizadas em um sistema LIBS customizado na Embrapa Instrumentação. O sistema opera com 2 fontes de laser, um de Nd:YAG Q-switched Brilliant (Quantel, França), operando na faixa do visível (532 nm), e outro de Nd:YAG Q-switched Ultra (Quantel, França), operando no infravermelho próximo (1064 nm) (NICOLODELLI *et al.*, 2017). O espectrômetro echelle, modelo Aryelle Butterfly 400 (Lasertechnik Berlin, Alemanha) foi utilizado na separação dos comprimentos de onda e detecção dos sinais, operando em duas bandas espectrais, 175-330 nm e 275-771 nm, com uma resolução de 13-24 pm e 29-80 pm, respectivamente, com um detector de carga acoplado intensificado (ICCD) com 1024 x 1024 pixels

O sistema foi utilizado na geometria feixe cruzado, com o laser operando na faixa do visível (532 nm) como laser de ablação, e o laser no infravermelho próximo (1064 nm) para reaquecimento. O tempo de atraso do espectrômetro foi de 0,5 μ s, o tempo entre pulsos foi de 500 ns e a janela de integração (5 μ s).

O espectro obtido por amostra corresponde ao acúmulo de 5 pulsos de laser do sistema DP-LIBS, com o espectro final correspondendo a média de 60 espectros coletados em diversas regiões de ambas as faces da pastilha de solo. Foi feita a seleção das linhas, cada pico foi isolado e foi corrigida a linha de base, então utilizou-se o ajuste lorentziano para integrar área sob o pico de emissão, utilizando o software LIBSsa 1.9.5.

4.8. Obtenção de mapas por análise Geoestatística

Nas áreas onde foram coletadas amostras de solo georreferenciadas em talhões de produção de cana-de-açúcar (Ibaté-SP) e milho (Campo Mourão-PR), foi possível se obter mapas da textura do solo (teores de argila, silte e areia), do teor de carbono total e do índice de humificação.

Para avaliar a variabilidade espacial das propriedades do solo, o ajuste do semivariograma experimental foi efetuado a partir dos seguintes parâmetros: efeito pepita (C_0) que indica a dependência espacial, patamar ($C_0 + C$) parâmetro que demonstra a estabilização do variograma em uma distância máxima, alcance (A) distância máxima onde existe dependência espacial entre os pontos (OLIVEIRA *et al*, 2013).

Com o ajuste do semivariograma experimental, utilizou-se a técnica de krigagem ordinária, que consiste em estimar valores para pontos não observados a partir do cálculo de médias móveis entre uma quantidade de vizinhos próximos, com os pesos dos vizinhos determinados pelo semivariograma gerado (OLIVEIRA *et al*, 2013; OLDONI *et al*, 2019).

Ambas as análises foram realizadas utilizando o software livre Vesper v1.6.

4.9. Análise estatística

O tratamento, pré-processamento da base de dados e elaboração dos modelos de predição para os atributos físicos e químicos das amostras de solo através das técnicas NIRS e MIRS foi feito utilizando o software livre R (R Core Team, 2019), todas as etapas de tratamentos de dados estão apresentadas e discutidas nos itens 5.2.1 e 5.2.2.

4.10. Fluxograma dos procedimentos experimentais e análises realizadas

Visando facilitar o entendimento das análises realizadas em cada conjunto de amostras apresenta-se um fluxograma descritivo dessas etapas, na Figura 14.

Figura 14– Fluxograma das análises efetuadas em cada conjunto de dados.

5. Resultados e Discussão

5.1. Considerações sobre as amostras das áreas de produção de algodão no Mato Grosso

A tabela 4 apresenta a estatística (valores mínimos, máximos, médios, desvio padrão e coeficiente de variação) dos atributos químicos e físicos do solo e a produtividade do algodoeiro de 516 amostras, selecionadas do banco de dados original que continha 1.799 amostras de solo de todas as regiões produtoras do estado do Mato Grosso. As amostras foram selecionadas para que representassem uma boa faixa de variação dos atributos de interesse, principalmente dos teores de argila, areia e de matéria orgânica.

Tabela 4 - Estatística dos atributos químicos das 516 amostras de solo analisadas nas fazendas do Mato Grosso.

Tipo	Parâmetro	Unidade	Min.	Max.	Media	Moda	DP	CV(%)
Atributos Químicos do solo	pH (CaCl ₂)	-	4,2	6,9	5,3	5,3	0,3	5,8
	fósforo	mg dm ⁻³	3,1	76,2	35,1	44,3	16,3	46,4
	potássio		10	283	82,3	63	36,2	44
	cálcio	cmol _c dm ⁻³	1,1	6	2,9	2,8	0,7	24,8
	magnésio		0,4	1,9	1,1	1	0,2	21,3
	alumínio		0,0	0,6	0,0	0,0	0,1	512
	carbono total	g kg ⁻¹	6,4	39,6	23,7	29,1	6,3	26,6
	MOS	g dm ⁻³	10,7	49,8	31,7	31,2	7,4	23,3
	soma de bases	cmol _c dm ⁻³	1,7	8,2	4,2	3,9	1	23,6
	CTC		3,7	11,9	7,7	7,7	1,5	19,3
	sat.bases		18,6	91	54,6	51,6	9,5	17,4
	zinco	mg dm ⁻³	0,7	17,8	6,8	6,1	2,9	42,6
	cobre		0,3	6	1,9	1,9	0,9	45,8
	ferro		36	212,3	87,9	87	30,4	34,6
	manganês		4,3	89,5	17	13,8	8,2	48,2
	enxofre		6	40,7	12,2	10,6	4,1	33,5
	boro		0,2	1,7	0,4	0,4	0,2	35,6
Atributos Físicos do solo	dens. partícula	g cm ⁻³	2,6	3	2,7	2,7	0	1,8
	densidade solo		0,9	1,7	1,3	1,2	0,2	12,8
	porosidade	%	36	66,9	52,3	60,5	6,8	12,9
	umidade		2,7	41,2	24,2	35,6	8,2	33,8
	cond. Elétrica	dS m ⁻¹	0	1,9	0,6	1	0,3	46,5
	argila	%	4,3	79,1	46,6	61,2	18,4	39,5
	silte		0	30,7	7,1	3,7	5,3	75,6
	areia		7	91,2	46,3	51,9	20,8	44,8
produtividade		arroba ha ⁻¹	98	426	258,9	260	54,1	20,9

Min.: mínimo; Max.: máximo; DP: desvio padrão; CV (%): coeficiente de variação; arroba= 15kg

Os solos do cerrado do Mato Grosso, são na sua maioria formados de Latossolos, Argissolos e Neossolos, que possuem baixa fertilidade natural, alta acidez e saturação por alumínio, baixa CTC e a fração argila composta predominantemente por caulinita e óxidos de ferro e alumínio. Dessa forma, nos solos agrícolas há necessidade da aplicação intensiva de fertilizantes e calcário para a correção da acidez e neutralização do alumínio, como pode ser verificado na tabela 3. Do ponto de vista físico, esses solos são solos bem drenados e profundos, em geral com topografia plana e de fácil manejo mecânico devido à textura e mineralogia.

Os Latossolos do cerrado tendem a possuir boas propriedades físicas apresentando alta estabilidade dos agregados do solo. Tais agregados presentes na fração argila podem se estabilizar pela presença de óxidos de Fe e Al e/ou pela matéria orgânica no solo (MOTTA *et al.*, 2016). Apresentam naturalmente baixa quantidade de nutrientes necessário para plantas e geralmente caráter ácido, quando apresentam teores elevados de alumínio. A toxicidez por alumínio reduz a absorção de fósforo, cálcio e magnésio pelas raízes das plantas.

Ainda segundo Sobral *et al.* (2015) cálcio e magnésio apresentam concentrações classificadas como teores médios (2,8 e 1,0 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ respectivamente). Potássio apresenta alto teor médio dentro da população amostral (82 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$). Os elevados valores de potássio se justificam pela importância desse nutriente para o algodoeiro, pois sua deficiência pode reduzir a atividade enzimática de metabolização de nitrogênio, alterar o processo de fotossíntese, reduzir a absorção de água, dentre outros processos, resultando em baixas produtividade e menor qualidade da fibra do algodão (DONG *et al.*, 2010; KHAN *et al.*, 2017; PETTIGREW, 2003). O baixo valor médio para o micronutriente boro (0,4 mg dm^{-3}), com nível crítico estabelecido por Lopes (1984) igual a 0,5 mg dm^{-3} , pode se dar pelo uso intensivo do solo ocorrendo a mineralização da matéria orgânica e liberação de nutrientes (COUTO; KLAMT, 1999), já a concentração média de cobre (1,9 mg dm^{-3}), zinco (6,8 mg dm^{-3}) e manganês (17 mg dm^{-3}) estão acima do nível crítico estabelecido por (LOPES, 1984) para solos do cerrado brasileiro.

Em função dos teores de argila, silte e areia dos solos, define-se a classe textural (13 classes, considerando a classificação do Sistema Brasileiro de

Classificação de Solos). De acordo com a classificação simplificada da Embrapa (2018), em 5 classes texturais (muito argilosa, argilosa, média, arenosa e siltosa), obtêm-se a distribuição textural da população amostras, apresentada na Figura 15. Verifica-se que o algodão é cultivado majoritariamente em solos muito argilosos e argilosos somando 74% e apenas 9% são cultivados em solos arenosos evidenciando a escolha dos melhores solos pelos agricultores para o cultivo de algodão.

Figura 15 - Distribuição das classes texturais dos solos sob plantio de algodão no Mato Grosso, para as 516 amostras utilizadas neste trabalho.

5.2. Análises das amostras do Mato Grosso por espectroscopia NIR e MIR

A espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada na elucidação de estruturas moleculares complexas, bem como na determinação de grupos funcionais e na identificação de compostos químicos. Diferentemente das radiações nas regiões do ultravioleta e do visível, que causam transições eletrônicas, a radiação no infravermelho promove alterações nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. Assim, por meio dessas técnicas podem ser observadas as oscilações do eixo (estiramento) e do ângulo (deformações) das ligações entre os átomos de um grupo funcional. Esses grupos podem ser identificados no espectro, desde que apresentem um momento de dipolo (MILORI *et al.*, 2014).

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica que detecta as vibrações harmônicas e combinações de vibrações fundamentais. O termo advém da faixa espectral em que a NIRS atua, depois do vermelho, em

1000 até 2500 nm (BLANCO; VILLARROYA, 2002). A espectroscopia no infravermelho possibilita capturar variações nos tipos de solos e quantificar diversos atributos físicos e químicos do solo, sendo um método reproduzível e de fácil implementação, com baixo custo para a análise quantitativa e alto potencial de aplicação em medidas *in-situ* (DOTTO *et al.*, 2017; MOURA-BUENO *et al.*, 2019).

A Figura 16 apresenta os espectros obtidos por NIRS de 4 amostras da base de dados do Mato Grosso, referentes às quatro classes texturais presentes.

Figura 16- Espectros obtidos por NIRS de amostras de solo de diferentes classes texturais da base de dados do Mato Grosso.

O espectro de NIRS é de difícil interpretação, visto que é formado por bandas de combinação e harmônicas, também por sobretons e combinações de vibrações fundamentais presentes na região do infravermelho médio que são detectadas na região do vis-NIR. As ligações O-H, C-N, N-H, C-O e C=O, são as que absorvem radiação no infravermelho próximo com maior intensidade (GERZABEK *et al.*, 2006; RINNAN; RINNAN, 2007; STENBERG; VISCARRA ROSSEL, 2010).

As bandas na primeira região de sobreton entre (6700-7200 cm⁻¹), apresentam as maiores intensidades, para as 3 classes texturais do solo com maiores teores de argila (muito argiloso, argiloso e médio) comparativamente com a amostra arenosa. Isso se deve a maior intensidade do sinal atribuído à

água nos solos mais argilosos, presente em diversos minerais, celulose, matéria orgânica e principalmente ao primeiro sobretom do estiramento –OH vibracional da caulinita (HUNT; SALISBURY, 1970). No estudo de Viscarra Rossel e Behrens (2010) também foram caracterizadas bandas na região de 6901 cm^{-1} e 6562 cm^{-1} relativas a primeira harmônica de ácidos carboxílicos e amidas respectivamente.

Segundo Peng et al. (2014), as regiões do espectro que mais contribuem para a quantificação do carbono orgânico no solo, utilizado NIRS, estão em 1400 nm (7143 cm^{-1}) e $1900\text{-}2450\text{ nm}$ ($5263\text{-}4082\text{ cm}^{-1}$). Bandas na região entre 4000 e 4600 cm^{-1} que podem ser atribuídas a minerais presentes na fração argilosa do solo como montmorilonita e caulinita com substituição isomórfica de ferro e alumínio na estrutura octaédrica e também minerais contendo magnésio (PENG *et al.*, 2014; POST; NOBLE, 1993). Clark e colaboradores (1990) também caracterizaram bandas na região de 4545 cm^{-1} como indicativo do mineral caulinita e para outros minerais como gibsita apresentando desdobramento Al-OH juntamente com estiramentos –OH na mesma região. Já os carbonatos apresentam picos fracos na região próxima a 4630 cm^{-1} e também entre 4348 e 4000 cm^{-1} e a combinação de bandas entre 4348 e 4545 cm^{-1} tem se mostrado útil para identificação de argilominerais presentes no solo.

A espectroscopia de infravermelho médio (MIRS) quando comparada ao vis-NIRS pode gerar melhores resultados, quando aplicada para predições de propriedades químicas e mineralogia do solo. A região do infravermelho médio possui uma maior quantidade de regiões espectrais e as relações entre a radiação eletromagnética e as propriedades do solo ocorrem com maior intensidade no MIRS. Diferentes tipos de interações microscópicas resultantes de vibrações moleculares fundamentais produzem bandas fundamentais de minerais e elementos orgânicos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , diferentemente da região do infravermelho próximo onde as bandas são majoritariamente compostas de bandas de combinação e sobretons (JANIK *et al.*, 1998; TERRA *et al.*, 2015). A Figura 17 apresenta espectros de MIRS para 4 amostras de diferentes classes texturais, da base de dados do Mato Grosso.

Figura 17- Espectros obtidos por MIRS de amostras de solo de diferentes classes texturais da base de dados do Mato Grosso.

A região entre 3700 e 3300 cm^{-1} é caracterizada por estiramentos --OH associados a minerais argilosos que também são bandas características de estiramentos --OH encontrados em álcoois e fenóis (3525 e 3619 cm^{-1}), bem como caracterizar referentes a grupos NH em substâncias húmicas na região entre 3100 – 3600 cm^{-1} (ELLERBROCK *et al.*, 1999; TINTI *et al.*, 2015).

Na região entre 1650 e 1330 cm^{-1} é possível observar-se bandas de pequena intensidade características de vibrações acopladas de compostos orgânicos como carbono aromático e alifático, e também bandas de deformação angular de aminas secundárias (SILVERSTEIN *et al.*, 2007; TIVET *et al.*, 2013).

A região entre 1200 e 400 cm^{-1} apresenta bandas relacionadas a minerais presentes no solo. Brinatti *et al.*, (2010), Castellano *et al.*, (2010) e Viscarra Rossel *et al.*, (2006), atribuíram bandas em 528 cm^{-1} a vibrações na estrutura octaédrica envolvendo Al^{3+} e deformações em ligações Si--O--Si , em 672 cm^{-1} à estiramentos --OH da gibsita, em 740 cm^{-1} à translação na ligação Si--O--Al da caulinita e Al--OH na estrutura da gibsita, em 914 cm^{-1} à desdobramentos de --OH em minerais argilosos e na região em 1002 cm^{-1} à estiramentos no plano de ligações Si--O--Si .

As atribuições de bandas são em sua maioria relacionadas a minerais argilosos presentes no solo, o que explica a menor intensidade de absorbância

para a amostra com maior teor de areia (linha cinza) observado claramente na região 3700–3300 cm^{-1} para a amostra arenosa (Figura 17).

A atribuição de bandas presentes nos espectros NIR e MIR demonstra que, para o conjunto de amostras selecionado, é possível a utilização de ambas as técnicas na elaboração de modelos de regressão multivariados visando predições de carbono, textura do solo e outras propriedades físico químicas relacionadas à presença de minerais.

5.2.1. Pré-processamento espectral e remoção de *outliers*

Primeiramente efetuou-se o pré-processamento dos espectros NIR e MIR, o deslocamento da linha de base dos espectros foi corrigido através da função ‘sweep’ presente no pacote de dados “hyperSpec” da biblioteca do software R, Figura 18.

Figura 18- Correção da linha de base nos espectros NIR e MIR.

A suavização dos espectros foi efetuada utilizando o algoritmo de Savitzky-Golay presente no pacote de dados “prospectr” (VASQUES *et al.*, 2010), os parâmetros adotados foram: janela espectral ($w = 9$) e polinômio de segunda ordem ($p = 2$), após este procedimento foi aplicada a primeira derivada dos espectros. O algoritmo de suavização de Savitzky-Golay é um método amplamente utilizado na suavização e redução de ruídos em espectros NIR e MIR, elevando a acurácia da estimativa de parâmetros físico químicos em solos (SHI *et al.*, 2013; SILA *et al.*, 2016). A Figura 19 apresenta exemplos de espectros NIR e MIR das amostras de solo de diferentes classes texturais, após efetuada a primeira derivada.

Figura 19- Primeira derivada dos espectros NIR e MIR.

Para redução da dimensionalidade dos dados espectrais (NIR e MIR) foi aplicada a análise de componentes principais (PCA). Segundo Yang et al. (2011) as primeiras componentes principais contém a maior parte da informação espectral, seguidas pelas demais componentes que podem estar associadas a ruídos. A tabela 4 apresenta os valores de variância acumulada para os 10 primeiros componentes principais, observa-se que para os 4 primeiros componentes principais a variância acumulada para ambos os espectros (NIR e MIR) chega 98%, assim, foram extraídos os valores dos 4 primeiros scores para utilização na etapa seguinte de remoção dos *outliers*.

Tabela 5- Variância acumulada dos espectros após análise PCA.

NIR										
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
Desvio padrão	0,007	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Variância (%)	0,541	0,410	0,021	0,009	0,006	0,003	0,001	0,001	0,001	0,000
Variância acumulada (%)	0,541	0,951	0,971	0,980	0,986	0,989	0,990	0,991	0,992	0,992
MIR										
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
Desvio padrão	0,046	0,018	0,005	0,004	0,004	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002
Variância (%)	0,843	0,121	0,012	0,007	0,005	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
Variância acumulada (%)	0,843	0,964	0,976	0,983	0,988	0,990	0,992	0,994	0,995	0,996

Os scores para os espectros NIR e MIR foram relacionados para cada propriedade do solo através da distância de Cook's, utilizada como método de remoção de *outliers*. A distância de Cook's é um modelo de regressão linear que mede a variação da distância entre pontos de uma população amostral, revelando quais observações (amostras) apresentam maior influência na

equação de regressão caso sejam removidas, demonstrando como os valores preditos dependem de cada observação, sendo um método que detecta tanto *outliers* espectrais, quanto *outliers* na medida dos parâmetros correlacionados (ALTMAN; KRZYWINSKI, 2016; STEVENS, 1984). A tabela 6 apresenta a quantidade de amostras excluídas por atributo (propriedades do solo) para as técnicas (NIR e MIR)

Tabela 6 - Número de amostras removidas por atributo do solo pela análise de outliers realizada.

Tipo	Parâmetro	Unidade	nº amostras removidas	
			NIR	MIR
parâmetros químicos do solo	pH (H ₂ O)	-	8	5
	fósforo	mg dm ⁻³	2	2
	potássio		2	5
	cálcio	cmol _c dm ⁻³	6	5
	magnésio		6	4
	carbono total	g kg ⁻¹	7	3
	MOS	g dm ⁻³	9	4
	soma de bases	cmol _c dm ⁻³	8	5
	CTC		8	5
	saturação por bases		5	4
	zinco	mg dm ⁻³	9	8
	cobre		8	6
	ferro		2	3
	manganês		2	3
	enxofre		6	6
	boro		6	7
parâmetros físicos	dens. partícula	g cm ⁻³	7	2
	densidade do solo		6	3
	porosidade	%	3	3
	umidade volumétrica		2	2
	umidade gravimétrica		1	6
	condutividade elétrica	dS m ⁻¹	3	4
	argila	%	3	5
	silte		4	10
	areia		1	4

O limiar convencional de corte para *outliers* de $4/n$ (n = número de amostras) (BLATNÁ, 2006), não foi adotado devido ao baixo valor de corte obtido quando calculada a distância de Cook's. Assim, calculou-se a distância de Cook's para cada parâmetro, com o valor de corte para exclusão de *outliers* definido individualmente para cada parâmetro do solo.

5.2.2. Análise multivariada para elaboração de modelos PLS

Após a etapa de remoção dos *outliers*, prosseguiu-se para a obtenção dos modelos de regressão pela análise multivariada dos parâmetros físico-químicos do solo, por meio do pacote “pls” disponível no software R. A escolha do número de componentes (n_{comp}) é uma etapa importante para adequação e obtenção do melhor modelo, pois a escolha de um número insuficiente de componentes leva a perda de informações que podem ser úteis para o modelo, e a seleção de um número excessivo de componentes pode levar a um superajuste (*overfitting*), influenciando negativamente o modelo e as previsões para novos conjuntos de dados (WIKLUND *et al.*, 2007).

Assim, o número ótimo de componentes foi escolhido a partir da estabilização na variância do modelo. A tabela 7 apresenta a variância acumulada para os 10 primeiros componentes principais, para teor de areia nas medidas de MIRS. Observa-se que com 9 componentes principais a variância em X, que representa a variância espectral explicada pelo modelo, alcança o valor de 0,99 (quanto mais próximo a 1 melhor a representação dos dados) e a variância em Y que nesse caso representa a variância da porcentagem de areia explicadas pelo modelo atinge 0,882.

Tabela 7 - Variância acumulada no modelo PLSR para predição da porcentagem de Areia com a técnica MIR

n_{comp}	Variância	
	X (Refletância)	Y (%Areia)
1	0,838	0,720
2	0,963	0,803
3	0,967	0,857
4	0,975	0,863
5	0,983	0,865
6	0,986	0,8869
7	0,991	0,872
8	0,993	0,876
9	0,994	0,882
10	0,994	0,886

n_{comp} : número de componentes

Diversos estudos demonstram a eficácia na utilização da espectroscopia NIR e MIR aliadas a regressão multivariada por mínimos quadrados (PLSR) na

predição e quantificação de atributos do solo (HONG *et al.*, 2019; KNADEL *et al.*, 2017; NAWAR *et al.*, 2016; VISCARRA ROSSEL, R. A. *et al.*, 2016). A tabela 8 apresenta os valores de r^2 (coeficiente de determinação) e RMSE (raiz quadrada do erro quadrático médio) da validação cruzada junto com o número de componentes utilizado em cada modelo de regressão.

Tabela 8 - Dados de ajuste da validação cruzada dos modelos obtidos por PLS para todos os atributos físicos e químicos do solo com as 2 técnicas de refletância utilizadas (NIRS e MIR).

NIR					MIR					
Atributo	r^2	RMSE	n_{comp}	$\bar{X}_p$	Atributo	r^2	RMSE	n_{comp}	$\bar{X}_p$	$\bar{X}_b$
Areia (%)	0,83	8,70	9	46,4	Areia (%)	0,88	7,57	9	46,3	46,3
Dens. Partícula (g cm ⁻³)	0,81	0,02	8	2,7	Argila (%)	0,82	7,83	8	46,6	46,6
Argila	0,78	8,60	8	46,5	Dens. partícula (g cm ⁻³)	0,80	0,02	7	2,7	2,7
Carbono total (g kg ⁻¹)	0,76	3,03	10	23,7	Umid. gravimétrica (%)	0,78	3,56	10	19,4	19,4
Umid. gravimétrica (%)	0,75	3,87	9	19,4	Carbono total (g kg ⁻¹)	0,77	3,00	10	23,7	23,7
Porosidade (%)	0,73	3,53	8	52,2	Porosidade (%)	0,76	3,33	8	52,3	52,3
Dens. Solo (g cm ⁻³)	0,7	0,09	8	1,3	Densidade do solo (g cm ⁻³)	0,72	0,09	8	1,3	1,3
Umid. volumétrica (%)	0,67	4,70	8	24,2	Umid. volumétrica (%)	0,68	4,65	8	24,2	24,2
CTC (cmol _c dm ⁻³)	0,54	0,99	10	7,7	CTC (cmol _c dm ⁻³)	0,60	0,9	10	7,7	7,7
MOS (g dm ⁻³)	0,55	4,87	8	31,7	MOS (g dm ⁻³)	0,57	4,75	10	31,7	31,7
Potássio (mg dm ⁻³)	0,37	27,76	6	81,7	Silte (%)	0,50	3,36	8	16,6	7,1
Ferro (mg dm ⁻³)	0,30	24,85	8	87,6	Potássio (mg dm ⁻³)	0,42	26,24	8	81,2	82,3
Soma bases (cmol _c dm ⁻³)	0,28	0,8	5	4,1	Ferro (mg dm ⁻³)	0,31	24,72	7	87,4	87,9
Cálcio (cmol _c dm ⁻³)	0,25	0,6	10	2,9	Soma bases (cmol _c dm ⁻³)	0,26	0,8	4	4,13	4,2
Sat. bases (cmol _c dm ⁻³)	0,24	7,90	9	54,5	Cobre (mg dm ⁻³)	0,22	0,73	10	1,9	1,9
pH	0,23	0,24	9	6,1	Cálcio (cmol _c dm ⁻³)	0,24	0,60	8	2,9	2,9
Boro (mg dm ⁻³)	0,22	0,1	8	0,4	Magnésio (cmol _c dm ⁻³)	0,23	0,19	7	1,1	1,1
Zinco (mg dm ⁻³)	0,20	2,46	6	6,7	Zinco (mg dm ⁻³)	0,20	2,48	9	6,6	6,8
condut. elétrica (dS m ⁻¹)	0,19	0,26	7	0,6	Boro (mg dm ⁻³)	0,21	0,1	10	0,4	0,4
Magnésio (cmol _c dm ⁻³)	0,19	0,20	5	1,1	condut. elétrica (dS m ⁻¹)	0,15	0,26	8	0,6	0,6
Cobre (mg dm ⁻³)	0,18	0,74	7	1,9	Fósforo (mg dm ⁻³)	0,15	14,98	10	35,0	35,1
Fósforo (mg dm ⁻³)	0,16	14,84	5	35,1	Manganês (mg dm ⁻³)	0,09	6,04	7	16,2	17,0
Enxofre (mg dm ⁻³)	0,15	3,36	7	12,0	Enxofre (mg dm ⁻³)	0,16	3,29	5	11,9	12,2
Silte (%)	0,11	5,99	5	16,6	Sat. Bases (cmol _c dm ⁻³)	0,08	8,79	8	54,4	54,6
Manganês (mg dm ⁻³)	0,10	6,02	5	16,6	pH	0,08	0,27	6	6,1	5,3

r^2 : coeficiente de determinação; RMSE: raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada; n_{comp} : número de componentes, $\bar{X}_p$: média predita por atributo, $\bar{X}_b$: média dos atributos medidos pelas análises de referência.

O método utilizado para validação dos modelos foi a validação cruzada "K-fold". O conjunto de dados é dividido em K subconjuntos de tamanhos relativamente iguais. Assim, um subconjunto é utilizado para teste e os demais

para a estimativa dos parâmetros, sendo esse processo repetido consecutivamente até utilização de todos os subconjuntos como teste (BURMAN, 1989). Os estudos de Kohavi (1995) e Borra e Ciaccio (2010), trazem que valores de $K=10$ apresentaram melhores resultados na validação e estimativa de modelos, sendo portanto $K=10$ adotado devido ao grande número de amostras, na validação dos modelos deste trabalho.

Como foram utilizadas amostras de diversas localidades do estado do Mato Grosso, fazendas produtoras de algodão e tipos de solo, as amostras apresentam grande variação, que reflete na variabilidade dos seus atributos físicos e químicos. O fracionamento aleatório na base de dados poderia remover amostras de alta influência entre os parâmetros a serem modelados, então escolheu-se não dividir a base de dados em grupos de calibração (70%) e validação externa (30%) das amostras, como utilizado no método *holdout*, dando-se preferência assim para o método *k-fold*.

Modelos com $r^2 \geq 0,8$ podem ser considerados com ótimo desempenho, bons com r^2 entre 0,7 e 0,79 e razoáveis com r^2 entre 0,5 e 0,69. Assim, para a espectroscopia NIR os atributos areia ($r^2=0,83$; RMSE=8,70) e densidade das partículas do solo ($r^2=0,81$; RMSE=0,02) apresentaram ótimos desempenhos. Argila ($r^2=0,78$; RMSE=8,60), carbono total ($r^2=0,76$; RMSE=3,03), umidade gravimétrica ($r^2=0,75$; RMSE=3,87), porosidade ($r^2=0,73$; RMSE=3,53) e densidade do solo ($r^2=0,7$; RMSE=0,09) tiveram desempenhos bons. Umidade volumétrica ($r^2=0,67$; RMSE=4,7), CTC ($r^2=0,54$; RMSE=0,99), matéria orgânica do solo ($r^2=0,55$; RMSE=4,87) foram considerados de médio desempenho, para os demais parâmetros os desempenhos dos modelos foram considerados ruins ($r^2 \leq 0,49$).

Para a espectroscopia MIR os atributos areia ($r^2=0,88$; RMSE=7,57), argila ($r^2=0,82$; RMSE=7,83), densidade das partículas ($r^2=0,80$; RMSE=0,02) apresentaram modelos com ótimos desempenhos. Umidade gravimétrica ($r^2=0,78$; RMSE=3,56), carbono total ($r^2=0,77$; RMSE=3,00), porosidade ($r^2=0,76$; RMSE=3,33) e densidade do solo ($r^2=0,72$; RMSE=0,09) tiveram desempenhos bons. Umidade volumétrica ($r^2=0,68$; RMSE=4,65), CEC ($r^2=0,60$; RMSE=0,09), matéria orgânica do solo ($r^2=0,57$; RMSE=4,75) e silte ($r^2=0,50$; RMSE = 3,36) tiveram desempenhos razoáveis. Os demais parâmetros os desempenhos foram considerados ruins.

De um modo geral, verificou-se que espectroscopia MIR forneceu melhores resultados que a espectroscopia NIR, como também verificado por outros trabalhos, como de STENBERG; VISCARRA ROSSEL, (2010). Isso se deve a uma maior quantidade de bandas na região MIR, maior especificidade e intensidade do sinal e grande interação entre a radiação MIR e a fração mineralógica do solo (JANIK *et al.*, 1998; VISCARRA ROSSEL *et al.*, 2006). No caso da NIRS somente os modelos para areia e densidade de partícula foram classificados como ótimos e para MIRS foram obtidos modelos com ótimos desempenhos para areia, argila, densidade das partículas, e também obteve-se um modelo para porcentagem de silte classificado como de desempenho razoável. Propriedades físicas do solo como porosidade umidade gravimétrica e volumétrica e densidade do solo também apresentaram bons modelos de predição, devido a sua correlação a textura do solo.

A predição de macro e micronutrientes no solo depende diretamente da associação e correlação com as frações minerais presentes, sendo predições de segunda ordem, ou seja, indiretas (STENBERG; ROSSEL, 2010; TERRA *et al.*, 2015). Para as 2 técnicas de refletância utilizadas as validações dos modelos para os atributos químicos foram sempre inferiores aos atributos físicos do solo. Para os macro e micronutrientes do solo (P, K, Ca, Mg, B, Fe, Zn, Cu e Mn), pH, soma de bases e saturação por bases não foram obtidos modelos com classificações ótimas ou boas ($r^2 > 0,7$) utilizando a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). No trabalho de Terra et al. (2015) foram obtidos modelos com bons desempenhos para alumínio e CTC, e valores médios para Ca, Mg, Cu, Mn, soma de bases e pH em água, utilizando espectroscopia MIR com algoritmo de regressão SVM (*Support Vector Machine*).

5.2.3. Modelos de classificação para solos com alta e baixa produtividade

Nesta seção utilizou-se a espectroscopia NIR e MIR para elaboração de um modelo de classificação capaz de prever solos que apresentem alta e baixa produtividade. Para análise de agrupamento (*cluster*), após revisão de literatura, foram selecionados atributos que influenciam na produtividade do algodoeiro e os valores da produtividade de cada área. Os atributos selecionados nessa

análise foram produtividade, teores de areia, carbono total, potássio, umidade gravimétrica, CTC e densidade das partículas do solo.

O potássio (K) é um dos nutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento de plantas, sua deficiência em culturas de algodão pode levar a redução da taxa fotossintética da planta, redução da metabolização enzimática de nitrogênio, redução na absorção de água, entre outros, resultando em uma menor qualidade de fibra e redução da produtividade. Assim, o algodoeiro é uma planta que requer K em elevadas quantidades quando comparada a outras (KHAN *et al.*, 2017; SHAHZAD *et al.*, 2019). Elms *et al.* (2001) observaram que a produtividade do algodoeiro no campo correlaciona-se positivamente com a capacidade de troca catiônica (CTC). Porém Varco (2000) verificou que solos com alta CTC (acima de 25 cmol_c dm⁻³) são capazes de absorver grandes quantidades de potássio, reduzindo sua disponibilidade para planta. O carbono orgânico do solo é um componente importante quando se avalia a qualidade da fibra e produtividade do algodão, a avaliação da concentração e composição de carboidratos nas plantas atuam como bons indicadores (SAINJU *et al.*, 2007; ZHAO; OOSTERHUIS, 2002).

A produtividade do algodão também é influenciada diretamente pela umidade e textura do solo. Jalota *et al* (2006) avaliaram a produtividade relativa ao consumo de água (CWP), testando a redução da irrigação de 300 para 75 mm em solos de diferentes classes texturais, verificaram a redução da CWP em 14 , 4 e 1% respectivamente, evidenciando que solos com maior teor de argila apresentam melhor retenção de água, sofrendo menor influência quando houver déficit hídrico na plantação.

As amostras foram agrupadas (clusters) através dos métodos de classificação por cluster k-means (pacote 'fpc') e Fuzzy (pacote 'frbs') do software R. A classificação pelo método k-means particiona o conjunto de amostras em clusters ou grupos que possuem propriedades semelhantes, onde cada amostra irá pertencer ao grupo por proximidade do centroide mais próximo. Já a classificação por Fuzzy gera graus de pertencimento aos grupos (entre 0-1), sendo que quanto mais próximo a 1, maior a similaridade e o pertencimento ao grupo (RIZA *et al.*, 2015). A tabela 9 apresenta o número de amostras, junto com a estatística para cada parâmetro adotado, em cada cluster para ambas as classificações.

Tabela 9 - Estatística após classificação pelos métodos k-means e Fuzzy.

	Fuzzy							
	Cluster 1				Cluster 2			
	(baixa produtividade)				(alta produtividade)			
	Número de amostras = 190				Número de amostras = 325			
	Min.	Max.	Med.	DP	Min.	Max.	Med.	DP
Produtividade (@ ha ⁻¹)	98	406	240,73	52,28	110	426	268,7	53,97
Areia (%)	32,3	91,2	68,88	14,1	7	63,03	33,03	9,66
Carbono total (g kg ⁻¹)	6,4	33,6	18,49	5,96	10,85	39,55	26,78	4,17
K (mg dm ⁻³)	10	152	59,13	26,22	21	283	95,41	34,89
umid. gravimétrica (%)	2,12	26,21	11,57	4,95	7,62	34,77	24,03	4,76
CTC (cmol _c dm ⁻³)	3,7	9,2	6,42	1,03	5,5	11,9	8,41	1,21
Dens. partícula (g cm ⁻³)	2,61	2,76	2,66	0,03	2,66	2,96	2,74	0,04

	k-means							
	Cluster 1				Cluster 2			
	(baixa produtividade)				(alta produtividade)			
	Número de amostras = 182				Número de amostras = 333			
	Min.	Max.	Med.	DP	Min.	Max.	Med.	DP
Produtividade (@ ha ⁻¹)	98	406	241,15	49,8	110	426	268,4	53,96
Areia (%)	32,3	91,2	69,85	13,58	7	63,03	33,48	10,01
Carbono total (g kg ⁻¹)	6,4	33,6	18,23	5,88	10,85	39,55	26,73	4,16
K (mg dm ⁻³)	10	152	59,38	25,49	21	283	94,55	35,08
umid. gravimétrica (%)	2,12	26,21	11,4	4,75	7,62	34,77	23,86	4,86
CTC (cmol _c dm ⁻³)	3,7	9,2	6,38	0,98	5,5	11,9	8,39	1,2
Dens. partícula (g cm ⁻³)	2,61	2,76	2,66	0,03	2,66	2,96	2,74	0,04

Para ambas as metodologias de classificação (k-means e Fuzzy) foi obtido um número ótimo de clusters igual a 2. As áreas de baixa produtividade foram convencionadas como cluster 1 e áreas de alta produtividade como cluster 2. Nota-se que não há diferenças significativas entre os dois métodos de classificação, como pode ser verificado por exemplo para a produtividade média de algodão (cluster 1: 240 arroba ha⁻¹ para k-means e 241 arroba ha⁻¹ para Fuzzy; cluster 2: 268,7 arroba ha⁻¹ para k-means e 268,4 arroba ha⁻¹ para Fuzzy). Entretanto, entre os 2 clusters observa-se valores bem distintos para as produtividades médias (241 e 268), e quando analisada a Figura 20 nota-se claramente que o cluster 2 para classificação por Fuzz e Kmeans apresenta maior contagem no número de amostras para áreas que apresentam produtividade acima de 300 arroba ha⁻¹.

Figura 20 - Histogramas dos clusters 1, de menor produtividade (superior) e 2, de maior produtividade (inferior) utilizando as técnicas de agrupamento Fuzzy e k-means.

Os atributos do solo que influenciam positivamente a cultura de algodão apresentaram valores médios superiores no Cluster 2 para ambas as técnicas de agrupamento ($C \sim 26 \text{ g Kg}^{-1}$; $K \sim 95 \text{ mg dm}^{-3}$, Umidade $\sim 24 \%$ e $CTC \sim 8,4 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) do que no Cluster 1 ($C \sim 18 \text{ g Kg}^{-1}$; $K \sim 59 \text{ mg dm}^{-3}$, Umidade $\sim 11,5 \%$ e $CTC \sim 6,4 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$). No caso da porcentagem de areia no solo ocorreu um efeito inverso (Cluster 1: 69%; cluster 2: 33%), uma vez que a produtividade do algodoeiro é menor em solos com maiores teores de areia. A densidade das partículas do solo também influenciou positivamente na produtividade, pois foi maior no cluster 2 ($2,74 \text{ g cm}^{-3}$), provavelmente devido aos teores mais elevados de óxidos de ferro e argila desse cluster.

Com as amostras agrupadas nos dois clusters, utilizou-se os espectros NIR e MIR aliados a regressão por árvores de decisão (técnica de Random Forest) no modo de classificação, para verificar se com a informação contida no espectro seria possível o acerto das amostras em seu respectivo grupo (alta ou baixa fertilidade). O método de classificação por árvores de decisão divide a informação espectral (variáveis independentes) em várias árvores de decisão e cada árvore irá possuir um peso dentro do modelo, assim, cada árvore irá votar para decidir a qual classe a amostra irá pertencer (BREIMAN, 2001). O número de árvores adotado na etapa de classificação foi igual a 500, e utilizou-se a primeira derivada dos dados espectrais NIR e MIR. A tabela 10 apresenta os resultados de classificação com o erro associado.

Tabela 10 - Classificação por cluster de baixa (1) e alta produtividade (2) por Random Forest.

k-means NIR				k-means MIR			
cluster	1	2	Erro de predição (%)	cluster	1	2	Erro de predição (%)
1	138	44	24	1	153	29	16
2	17	316	5	2	15	318	5
Fuzzy NIR				Fuzzy MIR			
cluster	1	2	Erro de predição (%)	cluster	1	2	Erro de predição (%)
1	139	51	27	1	161	29	15
2	21	304	6	2	20	305	6

A espectroscopia MIR apresentou menores erros na classificação por árvores de decisão tanto pelo agrupamento por k-means quanto para o método Fuzzy. O método k-means por MIR classificou erroneamente 29 amostras no cluster 1 (baixa produtividade) e 153 amostras corretamente, com erro de classificação de 16%. Para as áreas de alta produtividade (cluster 2) foram classificadas erroneamente 15 amostras e 318 corretamente, com erro de classificação de 5%.

O método Fuzzy por MIR apresentou resultados similares, classificando erroneamente 29 amostras no cluster 1 (baixa produtividade) e 161 corretamente, com erro de classificação de 15%. Para as áreas de alta produtividade (cluster 2) foram classificadas erroneamente 20 amostras e 318 corretamente, com erro de classificação de 5%.

Os resultados demonstram a eficácia na utilização de análises espectroscópicas NIR e MIR para classificação de áreas de alta e baixa produtividade no cultivo de algodão. Esta abordagem pode ser útil para a seleção dos atributos que mais impactam na produtividade e na definição de estratégias de manejo, como adubação, seleção de área com menores teores de areia, maior precipitação dentre outros, visando o aumento da produtividade do algodoeiro.

5.3. Aplicação da Fluorescência Induzida por Laser

A maioria dos estudos utilizando a técnica de fluorescência induzida por laser (LIF) em solos têm sido realizados para mostrar alterações na qualidade da matéria orgânica do solo (MOS) em diferentes sistemas de manejo e sua variação na profundidade (TIVET *et al.*, 2013). Nesta seção o índice de humificação da MOS (HLIF) foi utilizado para se avaliar o efeito da textura do solo no HLIF. Ou seja, pretende-se avaliar se o HLIF pode ser aplicado em solos de diferentes tipos, regiões e manejos para uma mesma cultura (algodão) em uma escala de estado (Mato Grosso), como também em áreas contínuas (talhões) em função da variabilidade do solo (estudos de agricultura de precisão).

5.3.1. Estudo do HLIF nas fazendas algodoceiras do Mato Grosso

Segundo Milori *et al.* (2006), o espectro de fluorescência adquirido no intervalo de comprimento de onda de 430-800 nm indica a presença de carbono em estruturas mais complexas ou rígidas como anéis aromáticos e quinonas. Assim, a fluorescência de uma amostra de solo está ligada diretamente a estrutura e grau de decomposição da matéria orgânica presente no solo. A Figura 21 apresenta espectros de fluorescência de 5 amostras de solo que abrangem toda a variação textural do conjunto de dados, das áreas de produção de algodão no Mato Grosso.

Figura 21- Espectros de fluorescência induzida por laser

Segundo Xavier et al. (2019) anéis aromáticos em estruturas com alta conjugação de elétrons, ligações organometálicas, grupos carbonila e carboxila são responsáveis pela a intensa excitação na região entre 500-650 nm, como observado na Figura 21. A tabela 11 apresenta os resultados das áreas de fluorescência, dos índices de humificação (HLIF), desvio padrão e erro padrão, das 516 amostras analisadas (estado do Mato Grosso), agrupadas pelas classes texturais muito argilosa (147 amostras), argilosa (237 amostras), média (84 amostras) e arenosa (48 amostras).

Tabela 11 - Análises dos espectros de fluorescência das 516 amostras de solo do MT, separadas por classes texturais.

Textura	N	C $g\ kg^{-1}$	DP C ($g\ kg^{-1}$)	Área LIF (ALIF)	DP ALIF	Erro ALIF	HLIF	DP HLIF	Erro HLIF
Muito argilosa	147	27	4	37772	18086	1492	1410	686	57
Argilosa	237	25	5	44529	21871	1421	1808	915	59
Média	84	19	6	41321	19370	2113	2368	1625	177
Arenosa	48	13	4	47484	7914	1142	3878	1247	180

N: número de amostras; C: carbono total; DP: desvio padrão da média; Erro: $DP/\sqrt{N}$

A média das áreas de fluorescência para textura muito argilosa, argilosa, média e arenosa, são respectivamente: 37.772, 44.529, 41.321, 47.484. A Figura 22 apresenta o gráfico de ALIF para as 4 classes texturais e o resultado do teste de significância estatística pelo Teste de Tukey a 95% ($\alpha = 0,05$). Apesar da tendência verificada de aumento de ALIF para solos mais arenosos, essas diferenças não são todas estatisticamente significativas a 95%. Verifica-se diferenças estatísticas entre a classe muito argilosa com argilosa e arenosa.

Figura 22- Médias de ALIF para os conjuntos de amostras de solos do Mato Grosso nas 4 classes texturais existentes e a análise de significância estatística pelo teste de Tukey a 95%. As barras indicam os desvios padrão da média.

a,b: Letras iguais para comparações que não apresentam diferenças significativas.

O gráfico entre ALIF e o teor de areia do solo para todas as 516 amostras de solo reforça essa falta de correlação entre ALIF e textura, com coeficiente de determinação $r^2 = 0,0294$ (Figura 23). As amostras muito argilosas estão representadas pela cor vermelha, argilosas (azul claro), textura média (amarela) e arenosas (cinza).

Figura 23 - Correlação entre ALIF e a porcentagem de areia do solo para as 516 amostras do MT. As diferentes classes texturais são representadas por círculos de diferentes cores.

Já para o índice de humificação HLIF, onde a área de fluorescência ALIF é dividida pelo carbono total no solo, verifica-se que HLIF aumenta com o aumento da porcentagem de areia do solo, como pode ser observado na Figura 24. O valor médio do HLIF para os solos da classe muito argilosa foi de 1410, seguido pelos solos argilosos (HLIF=1808), de textura média (HFIL=2368) e arenosos (HFIL=3878). O Teste de Tukey a 95% ($\alpha = 0,05$) indica diferenças estatísticas significativas de HLIF para as quatro classes texturais.

A correlação entre HLIF e textura fica mais evidente quando se correlaciona HFIL com a porcentagem de areia para as 516 amostras (Figura 25), com o coeficiente de determinação r^2 alcançando o valor de 0,3058, ou seja, muito superior à correlação entre ALIF e areia.

Figura 24- Médias de HLIF para os conjuntos de amostras de solos do Mato Grosso nas 4 classes texturais existentes. As barras indicam os desvios padrão das médias.

Figura 25- Correlação entre HLIF e a porcentagem de areia do solo para as 516 amostras do MT. As diferentes classes texturais são representadas por círculos de diferentes cores.

No estudo de Favoretto et al. (2008) foi constatado que a fração argila (<2 μm) do solo apresenta menor grau de humificação do que a fração areia (20-53 μm). Martins et al. (2011) também avaliaram o HLIF nas frações do solo (areia, silte e argila) verificando que a fração argila apresentou menor HLIF do que as demais frações. Segundo Favoretto et al. (2008), a matéria orgânica do solo se estabiliza na fração argila devido a proteção física gerada pelas interações organo-minerais. Assim os resultados obtidos com as amostras do Mato Grosso (Figuras 24 e 25) estão em acordo com os resultados obtidos por esses autores.

Verificou-se também as correlações do HLIF com outros parâmetros físicos e químicos do solo, além da também a produtividade do algodoeiro. A tabela 12 apresenta os coeficientes de correlação de Pearson (ρ) dessas correlações.

Tabela 12- Coeficientes de correlação de Pearson para diversos atributos do solo.

Atributo	unidade	ρ		unidade	ρ		unidade	ρ
MOS	g dm^{-3}	-0,48	P	mg dm^{-3}	0,29	B		-0,03
Argila	%	-0,55	K		-0,36	Zn		-0,13
Silte		-0,26	Ca	$\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$	-0,33	Cu	mg dm^{-3}	0,01
Soma Bases	$\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$	-0,34	Mg		-0,32	Fe		0,11
CTC		-0,48	S	mg dm^{-3}	-0,24	Mn		-0,02
Produtividade	arroba ha^{-1}	-0,19						

Os principais coloides que compõem o solo e que são responsáveis pela capacidade de troca de catiônica (CTC) são argilas minerais, substâncias húmicas e óxidos de Fe e Al (Ronquin, 2010). A CTC é representada pela quantidade de cátions retidos a superfícies desses materiais em condição permutável (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+}). A CTC juntamente com a matéria orgânica do solo, apresentaram os maiores valores de r^2 (0,26) dentre todos os atributos do solo correlacionados com HLIF. Para os macro e micronutrientes do solo as correlações foram muito baixas, concluindo-se que a técnica LIF não apresenta resposta direta ou indireta à presença de tais espécies. Também não foi possível observar relação entre HLIF e a produtividade do algodoeiro.

A técnica HFIL tem sido utilizada por diversos autores (BORDONAL *et al.*, 2017; DOS SANTOS *et al.*, 2015; RAPHAEL *et al.*, 2016; TIVET *et al.*, 2013) para avaliação da qualidade dos solos e da matéria orgânica presente, considerando o manejo do solo (plantio direto e convencional comparados com área de mata nativa), ou diferenças ao longo do perfil da profundidade do solo. Os resultados têm mostrado que no plantio convencional ocorrem perdas maiores da fração lábil da MOS e o plantio direto atua na estabilização da MOS ao longo do perfil, por incorporar e manter uma quantidade maior de matéria orgânica no solo.

Os resultados obtidos no presente trabalho contribuem no estudo da aplicação da técnica LIF, diferindo dos demais estudos, que normalmente utilizam amostras de uma mesma área com manejo definido, por utilizar grande quantidade de amostras (516) provenientes de diferentes localidades do estado do Mato Grosso, com diversos tipos de tratamentos (adubação, correção da acidez do solo, tipo de manejo, entre outros). Demonstrando a aplicabilidade do índice HLIF em áreas heterogêneas, evidenciando a influência da textura do solo na estabilização da matéria orgânica, e verificando também a utilidade da técnica LIF na avaliação da qualidade do solo.

5.3.2. HFIL aplicado em áreas de agricultura de precisão

O índice de humificação foi avaliado nas três áreas de agricultura de precisão, em Ibaté-SP (67 amostras), Campo Mourão-PR (180 amostras) e Pedra Preta-MT (70 amostras). A tabela 13 apresenta uma síntese estatística

das porcentagens de argila, silte e areia, teor de carbono total, área de fluorescência e HLIF, com os valores mínimos, máximos, desvios padrão (DP) e coeficientes de variação (CV%) para as 4 áreas de estudo.

Tabela 13 - Estatística (valores mínimos, máximos, médios, desvios padrão-DP e coeficientes de variação-CV%) dos teores de argila, silte, areia, carbono total (Ct) área FIL (ALIF) e índice de humificação HLIF para 3 áreas experimentais (Ibaté, Pedra Preta e Campo Mourão).

Ibaté-SP						Pedra Preta-MT					
Parâmetro	min	máx	Média	Dp	CV	Parâmetro	min	máx	Média	Dp	CV
Argila (%)	28	50	43	5	12	Argila (%)	48	62	56	4	6
Silte (%)	11	32	20	4	22	Silte (%)	14	24	19	3	15
Areia (%)	23	60	38	8	21	Areia (%)	21	30	25	2	8
C _t (g Kg ⁻¹)	9	19	13	2	18	C _t (g Kg ⁻¹)	28	35	31	1	5
ALIF (u.a.)	9257	15433	11136	1238	11	ALIF (u.a.)	21152	30349	24964	2060	8
HLIF (u.a.)	530	1629	888	240	27	HLIF (u.a.)	637	996	797	78	10

Campo Mourão-PR					
Parâmetro	min	máx	Média	Dp	CV
Argila (%)	6	62	40	15	36
Silte (%)	3	21	9	5	53
Areia (%)	32	75	51	11	21
C _t (g Kg ⁻¹)	10	35	22	5	22
ALIF (u.a.)	8171	18765	12141	2002	16
HLIF (u.a.)	268	1626	600	227	38
Produtividade (@ ha ⁻¹)	22	138	87	19	22

Dentre as 3 áreas analisadas, a maior variação de textura foi para a área de Campo Mourão-PR (CV da areia de 36%), com 73% das amostras classificadas como argilosas, 3% muito argilosos e 4% textura média. Seguido da área de Ibaté-SP (CV da areia de 21%), onde 86% dos solos são argilosos e 13% apresentam textura média. Já a área de Pedra Preta apresentou textura homogênea, com 79% das amostras classificadas como argilosas e 21% muito argilosas, com o menor coeficiente de variação de areia (8%). As distribuições das classes texturais dos solos nos 3 talhões estudados são apresentadas na figura 26.

Figura 26 - Distribuição das classes texturais dos solos para os talhões cultivados com cana-de-açúcar, em Ibaté-SP (a), com soja, em Pedra Preta-MT (b) e com milho, em Campo Mourão-PR (c).

A Figura 27 apresenta as correlações entre HLIF e o teor de areia para as 3 áreas estudadas. Os coeficientes de determinação (r^2) obtidos foram de 0,59; 0,42 e 0,02 para as áreas de Ibaté, Campo Mourão e Pedra Preta, respectivamente. Observa-se que as áreas com as melhores correlações entre HLIF e areia são aquelas com maior variabilidade na textura (Ibaté e Campo Mourão). Essas duas áreas apresentaram coeficientes de determinação linear maiores que o conjunto de 516 amostras coletadas em diferentes áreas de produção de algodão no Mato Grosso ($r^2=0,31$). Assim, verifica-se claramente que altas variações no teor de areia no solo causam altas variações nos HLIF, o que pode ser observado tanto pelos valores de r^2 como também pelos coeficientes angulares das equações, que foram de 23,1 e 10,2 para as áreas de Ibaté e Campo Mourão, respectivamente. Já para a área de Pedra Preta-MT não foi observada dependência entre HLIF e areia, provavelmente devido à baixa variação na textura do solo ($CV_{\text{areia}} = 8\%$), que não reflete em alterações significativas no HLIF.

Figura 27 - Correlação do HFIL com o teor de areia do solo para as amostras talhão de cana-de-açúcar em Ibaté-SP (a), Pedra Preta-MT (b), Campo Mourão-PR (c).

Para elaboração dos mapas da textura, carbono total e HLIF por técnicas de krigagem (geoestatística) realizou-se inicialmente os ajustes dos semivariogramas. O semivariograma permite representar quantitativamente a variação de uma propriedade do solo distribuída espacialmente, onde a dependência espacial é representada pela relação da variância em função da distância. Quando há dependência espacial, a semivariância aumenta até estabilizar-se atingindo um patamar (CAMARGO, 1998; OLIVEIRA *et al*, 2013). Os semivariogramas foram calculados e ajustados utilizando modelo exponencial e a interpolação dos dados foi feita por krigagem ordinária, utilizando software Vesper 1.6. Segundo Oliveira *et al.* (2013), a krigagem é um método que introduz médias móveis para estimar valores não observados dentro do espaço amostral, permitindo a geração de mapas para visualização das observações de forma contínua.

As amostras da área de Ibaté, apresentaram dependência espacial para textura (é apresentado o mapa da porcentagem de areia), do carbono total e HLIF, na análise geoestatística, possibilitando a geração dos mapas com valores interpolados (Figuras 28a,b,c). Verifica-se um decréscimo gradual no teor de

areia da base para o topo do mapa enquanto o carbono total no solo aumenta. O teor de areia variou de 24 a 58%, enquanto o carbono total variou de 10 a 16 g kg⁻¹ (Tabela 13). O índice de humificação HLIF variou de 641 a 1416, acompanhando a tendência espacial da areia no solo, ou seja, quanto maior o teor de areia, maior o HLIF. Assim, como uma estratégia de manejo, podem ser recomendadas práticas com o plantio direto ou a utilização de adubos verdes na renovação da cana, visando o aumento do teor de matéria orgânica nas regiões com HLIF mais elevados.

Figura 28 - Mapas interpolados por krigagem geoestatística para areia (a), carbono total (b) e HLIF (c) no talhão de cana-de-açúcar em Ibaté-SP.

A Figura 29 apresenta os mapas de distribuição espacial do carbono total, porcentagem de areia no solo e HLIF, no talhão de milho em Campo Mourão-PR, obtidos pela krigagem. O teor de carbono total variou de 12 a 29 g kg⁻¹, e a porcentagem de areia de 14 a 61%, sendo a maior variação de textura entre as 3 áreas de agricultura de precisão estudadas. Nota-se que do mesmo modo que a área de Ibaté, o carbono total no solo nessa área aumenta com o decréscimo da porcentagem de areia (da esquerda para direita, Figura 29a,b). Com relação ao HIFL (Figura 29c) verifica-se que a região com maior porcentagem de areia (região amarelada, na diagonal à esquerda na Figura 28b) apresenta os maiores índices de humificação, entre 1.471 e 880 (tonalidade entre amarelo e azul claro). Da mesma forma como já mencionado para o caso anterior (cana-de-açúcar), estratégias de manejo devem considerar práticas conservacionistas localizadas, visando o aumento dos teores de MOS nas regiões mais arenosas do talhão.

Figura 29- Mapas interpolados por krigagem geoestatística para carbono total (a), porcentagem de areia no solo (b) e HLIF (c) no talhão de milho em Campo Mourão-PR.

A Figura 30 apresenta o mapa de produtividade de milho no talhão de Campo Mourão. Mesmo utilizando um manejo do solo adequado no talhão (plantio direto), verifica-se uma tendência de diminuição da produtividade nas áreas mais arenosas (setor esquerdo com coloração azul no mapa), além de uma região próxima à borda direita inferior com manchas azuis. Apesar do efeito evidente da textura do solo e em menor grau do índice HLIF, na produtividade, a sua distribuição espacial no talhão deve-se também a outros fatores químicos e físicos do solo e que devem ser melhor investigados. Nota-se que devido ao bom manejo do talhão, o setor inferior que apresenta maior HLIF entre 880 - 1471 (Figura 29c), também apresenta alta produtividade (entre 100 - 140 arroba ha^{-1}) evidenciado pela coloração entre amarelo e verde (Figura 30), também, o setor superior direito que apresenta em média os menores valores de HLIF (Figura 29c) coincide com uma região de alta produtividade na Figura 30 (predominância verde/amarela). Com o mapa HLIF incorporando e refletindo as

variações de textura e carbono no solo em uma única medida, e trazendo informação de como o manejo deste solo está influenciando na produtividade agrícola.

Figura 30- Mapa da produtividade do milho no talhão de Campo Mourão-PR.

5.4. Análise das amostras do talhão de Pedra Preta por DP-LIBS

A técnica DP-LIBS foi empregada nas amostras da área de Pedra Preta-MT, visando o desenvolvimento de uma metodologia para quantificação dos macronutrientes Ca, K e Mg em amostras de solo. A Figura 31 apresenta o espectro LIBS na faixa espectral de 250 a 771 nm para uma amostra.

Figura 31- Espectro LIBS de amostra de solo em área de produção de soja, em Pedra Preta-MT.

A identificação das linhas de emissão dos elementos de interesse (Ca, K e Mg) foi realizada utilizando-se como referência a base de dados NIST (National Institute of Standards and Technology). Para tanto, selecionaram-se linhas que não apresentavam interferências de outros elementos e que exibiam as maiores intensidades, fornecendo maior seletividade e sensibilidade para quantificação desses elementos.

Alguns critérios utilizados para seleção das linhas espectrais foram: i) linhas relativas a transições proibidas foram desconsideradas; ii) escolha das linhas de maior intensidade relativa e, conseqüentemente, maior sensibilidade ao elemento de interesse; iii) utilização do valor do coeficiente de Einstein, parâmetro que reflete a probabilidade de uma transição ocorrer; e iv) seleção da menor energia, em eV, necessária para ocorrer uma transição, pois quanto maior

a energia menor a probabilidade da transição ocorrer (HAHN; OMENETTO, 2012).

A tabela 14 apresenta os comprimentos de onda observados para as linhas do espectro na faixa do visível, os comprimentos de onda da base de dados NIST (utilizados como referência na busca de linhas), o coeficiente de Einstein, a intensidade relativa das linhas e a energia mínima necessária para transição ocorrer em eV. Para o cálcio foram identificadas três linhas para o cálcio atômico (Ca I) (393,37; 422,69 e 643,90 nm) e uma linha para cálcio no primeiro estado de ionização (Ca II) (396,86 nm). Para a seleção das linhas para o magnésio foram identificadas duas referentes ao primeiro estado de ionização (Mg II) (279,56 e 280,28 nm) e uma linha referente a magnésio atômico (Mg I) em 285,21 nm. Para o potássio foram identificadas duas linhas atômicas (K I), em 766,53 nm e 769,92 nm.

Tabela 14 - Linhas de referência (NIST), observadas, coeficientes de Einstein, intensidades relativas e energia das linhas para quantificação de cálcio, potássio e magnésio com técnica de LIBS.

Elementos	Comprimento de onda (nm)		Coef. de Einstein (s^{-1})	Intensidade relativa	Energia eV
	NIST	Observado			
Ca I	393,37	393,38	1,47E+08	230	3,15
Ca II	396,85	396,86	1,40E+08	220	3,12
Ca I	422,67	422,69	2,18E+08	50	2,93
Ca I	643,9	643,94	5,30E+07	35	4,45
Mg II	279,55	279,56	2,60E+08	13	4,43
Mg II	280,27	280,28	2,57E+08	12	4,42
Mg I	285,21	285,22	4,91E+08	50	4,35
K I	766,48	766,53	3,78E+07	25	1,62
K I	769,9	769,92	3,73E+07	24	1,6

As Figuras 32, 33 e 34 apresentam os picos selecionados para o cálcio, magnésio e potássio respectivamente. As áreas dos picos identificados são correlacionadas com as concentrações dos elementos obtidos por análise convencional (determinação por Espectrometria de absorção atômica e fotometria de chama, análises efetuadas na UNESP Campus Botucatu-SP pelo Departamento de solos e recursos ambientais), para obtenção de curvas de calibração, considerando os picos selecionados para os 3 elementos.

Figura 32 - Picos do cálcio obtidos pela técnica LIBS para uma amostra de solo nas linhas selecionadas e apresentadas na Tabela 14.

Figura 33 - Picos do magnésio obtidos pela técnica LIBS para uma amostra de solo nas linhas selecionadas e apresentadas na Tabela 14.

Figura 34 - Picos do potássio obtidos pela técnica LIBS para uma amostra de solo nas linhas selecionadas e apresentadas na Tabela 14.

A tabela 15 apresenta uma síntese estatística (valores máximos, mínimos, médias, desvios padrão e coeficientes de variação) para as concentrações de cálcio, magnésio e potássio para as 70 amostras da área de Pedra Preta-MT. Os valores de referência foram obtidos seguindo o protocolo de análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais, estabelecido por Raij et al. (2001).

Tabela 15 - Estatística dos valores determinados para as concentrações de Ca, Mg e K nas 70 amostras de solo de Pedra Preta-MT, por espectrofotometria de absorção atômica e fotometria de chama.

Elemento	Concentração (mmol _c dm ⁻³)				
	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão	CV (%)
Ca	26,9	67,6	39,5	8,6	21,7
Mg	9,9	39,8	18,5	5,0	26,9
K	2,1	4,8	3,1	0,6	20,5

Na investigação da existência de correlações lineares, a área de cada pico individual foi correlacionada com as concentrações do respectivo analito, gerando curvas analíticas. As Figuras 35, 36 e 37 apresentam as curvas de calibração para Ca, Mg e K respectivamente.

Figura 35 – Curvas analíticas do cálcio para as linhas de 393,38 nm (a), 396,86 nm (b), 422,69 nm (c) e 643 nm (d), obtidas por LIBS.

Figura 36- Curvas analíticas do magnésio para as linhas de 279,57 nm (a) 280,28 nm (b) e 285,23 nm (c), obtidas por LIBS.

Figura 37- Curvas analíticas do potássio para as linhas de 766,55 nm (a) e 769,92 nm (b), obtidas por LIBS.

Em geral, as curvas analíticas não apresentaram boa linearidade, com o maior coeficiente de correlação de Pearson ($\rho = 0,53$), obtido para o cálcio. A tabela 16 apresenta os coeficientes de correlação linear de Pearson para todas as linhas e elementos.

Tabela 16 - Coeficiente de correlação linear Pearson (ρ).

Linha	Cálcio		Magnésio		Potássio	
	λ (nm)	ρ	λ (nm)	ρ	λ (nm)	ρ
1	393,38	0,32	279,57	0,47	766,53	0,40
2	396,86	0,37	280,28	0,46	769,92	0,27
3	422,29	0,40	285,23	0,44		
4	643,94	0,53				

No trabalho de Xu et al. (2019) foi utilizada a regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS) para construção de modelos visando a predição de potássio em solos por LIBS. Quando utilizado o espectro LIBS nos comprimentos de onda entre 762 e 772,8 nm, foi obtido $r^2_{\text{cal}}=0,737$ e $\text{RMSE}_{\text{cal}}=3,18 \text{ g kg}^{-1}$) e utilizando todo o espectro obteve-se $r^2_{\text{cal}}=0,821$ e $\text{RMSE}_{\text{cal}}=2,568 \text{ g kg}^{-1}$). Guo et al. (2019) analisaram macro e micronutrientes em solos da China com diferentes características físico-químicas, também utilizando a regressão multivariada PLS, obtendo $r^2_{\text{cal}}=0,955$ e $\text{RMSE}_{\text{cal}}=0,2 \text{ g kg}^{-1}$ para Ca, $r^2_{\text{cal}}=0,993$ e $\text{RMSE}_{\text{cal}}=0,398 \text{ g kg}^{-1}$ para Mg e $r^2_{\text{cal}}=0,955$ e $\text{RMSE}_{\text{cal}}=0,323 \text{ g kg}^{-1}$ para K.

6. Conclusões

Foi possível utilizar a espectroscopia NIR e MIR aliada a regressão PLS para a construção de modelos multivariados para predição de propriedades físicas e químicas do solo. Os modelos obtidos pela espectroscopia NIR para a medida da porcentagem de areia e densidade das partículas do solo, foram considerados ótimos ($r^2 > 0,8$). Para a espectroscopia MIR foram obtidos excelentes modelos para as porcentagens de areia e argila, densidade das partículas, também foi obtido modelo considerado razoável para porcentagem de silte no solo. O melhor modelo foi obtido para a predição de porcentagem de areia ($r^2 = 0,88$) com a técnica MIRS, que em geral apresentou melhor desempenho que a técnica NIRS.

As análises por espectroscopia NIR e MIR mostraram-se eficientes também para a identificação de áreas de alta e baixa produtividade do algodão. Esta abordagem pode ser aplicada de modo a trazer maior rapidez na identificação de áreas que necessitam melhorias nos procedimentos de manejo.

Foi possível demonstrar a aplicabilidade do índice de humificação HLIF em áreas heterogêneas, na escala estadual (Mato Grosso), evidenciando a influência da textura do solo na estabilização da matéria orgânica e demonstrando a versatilidade da técnica de fluorescência induzida por laser. A LIF, aliada a outras ferramentas de agricultura de precisão, como mapas obtidos por geoestatística, possibilita a aquisição novas informações para o manejo e caracterização da qualidade dos solos.

Com as técnicas de espectroscopia no infravermelho e de fluorescência induzida por laser apresentando grande aplicabilidade dentro do conceito de agricultura de precisão, visando reduzir custo e tempo de análises químicas e físicas do solo e também aplicadas diretamente na produtividade do cultivo algodoeiro em âmbito regional (região Centro-Oeste).

Não foram obtidas boas correlações lineares utilizando a técnica LIBS para quantificação dos macronutrientes Ca, K e Mg em amostras de solos. Porém dentro de uma avaliação qualitativa foi possível a identificação de linhas referentes aos elementos de interesse.

Referências

- ALTMAN, N.; KRZYWINSKI, M. Points of Significance: Analyzing outliers: Influential or nuisance? **Nature Methods**, vol. 13, no. 4, p. 281–282, 2016.
- BALAFOUTIS, A.; BECK, B.; FOUNTAS, S.; VANGEYTE, J.; VAN DER WAL, T.; SOTO, I.; GÓMEZ-BARBERO, M.; BARNES, A.; EORY, V. Precision agriculture technologies positively contributing to ghg emissions mitigation, farm productivity and economics. **Sustainability (Switzerland)**, vol. 9, no. 8, p. 1–28, 2017.
- BARBOSA, L.C.A. Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos. **Viçosa: Editora da Universidade Federal de Viçosa**, 2007. 189p.
- BELEITES, C. hyperSpec Introduction. , p. 1–42, 2015. .
- BERNARDI, A. C. de C.; NAIME, J. de M.; RESENDE, Á. V. de; BASSOI, L. H.; INAMASU, R. Y. **Agricultura de precisão: resultados de um novo olhar**. vol. 369, 2014.
- BLANCO, M.; VILLARROYA, I. NIR spectroscopy: A rapid-response analytical tool. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, vol. 21, no. 4, p. 240–250, 2002.
- BLATNÁ, D. Outliers in Regression. **Statistika: Statistics and Economy Journal**, vol. Vol. 94, no. 2, p. 62–76, 2006. .
- BONGIOVANNI, R.; DEBOER, J. L. Precision Agriculture and Sustainability. **Precision Agriculture**, vol. 5, p. 359–387, 2004.
- BORDONAL, R. de O.; LAL, R.; RONQUIM, C. C.; DE FIGUEIREDO, E. B.; CARVALHO, J. L. N.; MALDONADO, W.; MILORI, D. M. B. P.; LA SCALA, N. Changes in quantity and quality of soil carbon due to the land-use conversion to sugarcane (*Saccharum officinarum*) plantation in southern Brazil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, vol. 240, p. 54–65, 2017.
- BORRA, S.; DI CIACCIO, A. Measuring the prediction error. A comparison of cross-validation, bootstrap and covariance penalty methods. **Computational Statistics and Data Analysis**, vol. 50, p. 2976–2989, 2010.
- BORTOLON, L.; SCHLINDWEIN, J. A.; GIANELLO, C. Métodos de extração de fósforo e potássio no solo sob sistema plantio direto. **Ciencia Rural**, vol. 39, no. 8, p. 2400–2407, 2009.
- BREIMAN, L. Random forests. **Machine Learning**, vol. 45, p. 5–32, 2001.
- BRINATTI, A. M.; MASCARENHAS, Y. P.; PEREIRA, V. P.; PARTITI, C. S. de M.; MACEDO, Á. Mineralogical characterization of a highly-weathered soil by the Rietveld Method. **Scientia Agricola**, vol. 67, no. 4, p. 454–464, 2010.
- BURMAN, P. A comparative study of ordinary cross-validation, v-fold cross-validation and the repeated learning-testing methods. **Biometrika**, vol. 76, no. 3, p. 503–514, 1989.
- CAMARGO, O. A. DE; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. D. S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto**

Agronômico de Campinas. 2009.

CAMARGO, E. C. G. Geoestatística: Fundamentos e Aplicações. **Geoprocessamento em projetos ambientais**, , p. 36, 1998.

CASTELLANO, M.; TURTURRO, A.; RIANI, P.; MONTANARI, T.; FINOCCHIO, E.; RAMIS, G.; BUSCA, G. Bulk and surface properties of commercial kaolins. **Applied Clay Science**, vol. 48, no. 3, p. 446–454, 2010.

CERRUTI, M. Surface characterization of silicate bioceramics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, vol. 370, p. 1281–1312, 2012.

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**, vol. 65, no. 2, p. 480–490, 2001.

CLARK, R. N.; KING, T. V. V.; KLEJWA, M.; SWAYZE, G. A.; VERGO, N. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. **Journal of Geophysical Research**, vol. 95, no. B8, 1990.

COUTO, E. G.; KLAMT, E. Variabilidade espacial de micronutrientes em solo sob pivô central no sul do estado de mato grosso. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, vol. 34, no. 12, p. 2321–2329, 1999.

CREMERS, D. A.; EBINGER, M. H.; BRESHEARS, D. D.; UNKEFER, P. J.; KAMMERDIENER, S. A.; FERRIS, M. J.; CATLETT, K. M.; BROWN, J. R. Measuring Total Soil Carbon with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). **Journal of Environmental Quality**, vol. 30, no. 6, p. 2202–2206, 2001.

CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. **History and fundamentals of LIBS**. 2006.

CRISTOFORETTI, G.; DE GIACOMO, A.; DELL'AGLIO, M.; LEGNAIOLI, S.; TOGNONI, E.; PALLESCHI, V.; OMENETTO, N. Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, vol. 65, no. 1, p. 86–95, 2010.

DONG, H.; KONG, X.; LI, W.; TANG, W.; ZHANG, D. Effects of plant density and nitrogen and potassium fertilization on cotton yield and uptake of major nutrients in two fields with varying fertility. **Field Crops Research**, vol. 119, no. 1, p. 106–113, 2010.

DOS SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; NICOLODELLI, G.; CARVALHO, C. M.; VILLAS-BOAS, P. R.; MARTIN-NETO, L.; MONTES, C. R.; MELFI, A. J.; MILORI, D. M. B. P. Performance evaluation of a portable laser-induced fluorescence spectroscopy system for the assessment of the humification degree of the soil organic matter. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 26, no. 4, p. 775–783, 2015.

DOTTO, A. C.; DALMOLIN, R. S. D.; GRUNWALD, S.; TEN CATEN, A.; PEREIRA FILHO, W. Two preprocessing techniques to reduce model covariables in soil property predictions by Vis-NIR spectroscopy. **Soil and Tillage Research**,

vol. 172, no. December 2015, p. 59–68, 2017.

ELLERBROCK, R. H.; HÖHN, A.; GERKE, H. H. Characterization of soil organic matter from a sandy soil in relation to management practice using FT-IR spectroscopy. **Plant and Soil**, vol. 213, no. 1–2, p. 55–61, 1999.

ELMS, M. K.; GREEN, C. J.; JOHNSON, P. N. Variability of cotton yield and quality. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, vol. 32, no. 3–4, p. 351–368, 2001.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2018.

ESSINGTON, M. E. **Soil and Water Chemistry: An Integrated Approach**. 2004.

FAVORETTO, C. M.; GONÇALVES, D.; MILORI, D. M. B. P.; ROSA, J. A.; LEITE, W. C.; BRINATTI, A. M.; SAAB, S. D. C. Determinação da humificação da matéria orgânica de um latossolo e de suas frações organo-minerais. **Química Nova**, vol. 31, no. 8, p. 1994–1996, 2008.

GARDNER, R. D.; ZHOU, A.; ZUFELT, N. A. Development of a microelectrode array sensing platform for combination electrochemical and spectrochemical aqueous ion testing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, vol. 136, no. 1, p. 177–185, 2009.

GERZABEK, M. H.; ANTIL, R. S.; KÖGEL-KNABNER, I.; KNICKER, H.; KIRCHMANN, H.; HABERHAUER, G. How are soil use and management reflected by soil organic matter characteristics: A spectroscopic approach. **European Journal of Soil Science**, vol. 57, no. 4, p. 485–494, 2006.

GUO, G.; NIU, G.; SHI, Q.; LIN, Q.; TIAN, D.; DUAN, Y. Multi-element quantitative analysis of soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with univariate and multivariate regression methods. **Analytical Methods**, vol. 11, no. 23, p. 3006–3013, 2019.

HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. **Applied Spectroscopy**, vol. 66, no. 4, p. 347–419, 2012.

HARMON, R. S.; DELUCIA, F. C.; MCMANUS, C. E.; MCMILLAN, N. J.; JENKINS, T. F.; WALSH, M. E.; MIZIOLEK, A. Laser-induced breakdown spectroscopy - An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications. **Applied Geochemistry**, vol. 21, no. 5, p. 730–747, 2006.

HARMON, R. S.; RUSSO, R. E.; HARK, R. R. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, vol. 87, p. 11–26, 2013.

HENAKA ARACHCHI, M. P. N. K.; FIELD, D. J.; MCBRATNEY, A. B. Quantification of soil carbon from bulk soil samples to predict the aggregate-carbon fractions within using near- and mid-infrared spectroscopic techniques.

Geoderma, vol. 267, p. 207–214, 2016.

HONG, Y.; LIU, Y.; CHEN, Y.; LIU, Y.; YU, L.; LIU, Y.; CHENG, H. Application of fractional-order derivative in the quantitative estimation of soil organic matter content through visible and near-infrared spectroscopy. **Geoderma**, vol. 337, no. November 2017, p. 758–769, 2019.

HUNT, G.R.; SALISBURY, J.W. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: II. **Carbonates; Modern Geology**, 2: 195-205, 1971.

HUTENGES, C.; SEIDEL, M.; OERTEL, F.; LUDWIG, B.; VOHLAND, M. In situ and laboratory soil spectroscopy with portable visible-to-near-infrared and mid-infrared instruments for the assessment of organic carbon in soils. **Geoderma**, vol. 355, p. 113900, 2019.

MINISTERIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Governo Federal**, 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/agropecuaria-e-unico-setor-com-crescimento-na-pandemia-diz-ibge>>. Acesso em: 20 de jul de 2020.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Portal de informações agropecuárias**. Disponível em: < <https://portaldeinformacoes.conab.gov.br/>>. Acesso em: 20 de jul de 2020.

IKEMATSU, P.; LOH, K.; SATO, N. Estudo comparativo de tintas refletivas e convencionais de cores correspondentes. IX Encontro Nacional e V Latino Americano de Conforto no Ambiente Construído. Ouro Preto, 2007.

JACONI, A.; VOS, C.; DON, A. Near infrared spectroscopy as an easy and precise method to estimate soil texture. **Geoderma**, vol. 337, no. June 2018, p. 906–913, 2019.

JALOTA, S. K.; SOOD, A.; CHAHAL, G. B. S.; CHOUDHURY, B. U. Crop water productivity of cotton (*Gossypium hirsutum* L.)-wheat (*Triticum aestivum* L.) system as influenced by deficit irrigation, soil texture and precipitation. **Agricultural Water Management**, vol. 84, no. 1–2, p. 137–146, 2006.

JANSEN, S.; SMETS, E.; HARIDASAN, M. Aluminum accumulation in flowering plants. In: BLUMEL, D. D.; RAPPAPORT, A. (Ed). **Mc-Graw Hill Yearbook of Science and Technology**. New York: McGraw-Hill, 2003. p. 11-13.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances - A reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, vol. 47, no. 2, p. 219–238, 1999.

KEESSTRA, S. D.; BOUMA, J.; WALLINGA, J.; TITTONELL, P.; SMITH, P.; CERDÀ, A.; MONTANARELLA, L.; QUINTON, J. N.; PACHEPSKY, Y.; VAN DER PUTTEN, W. H.; BARDGETT, R. D.; MOOLENAAR, S.; MOL, G.; JANSEN, B.; FRESCO, L. O. The significance of soils and soil science towards realization of the United Nations sustainable development goals. **Soil**, vol. 2, no. 2, p. 111–128, 2016.

KHAN, A.; WANG, L.; ALI, S.; TUNG, S. A.; HAFEEZ, A.; YANG, G. Optimal planting density and sowing date can improve cotton yield by maintaining reproductive organ biomass and enhancing potassium uptake. **Field Crops**

Research, vol. 214, p. 164–174, 2017.

KILBRIDE, C.; POOLE, J.; HUTCHINGS, T. R. A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. **Environmental Pollution**, vol. 143, no. 1, p. 16–23, 2006.

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**, vol. 156, p. 157–172, 2017.

KOHAVI, R. A Study of Cross-Validation and Bootstrap for Accuracy Estimation and Model Selection. **International Joint Conference on Artificial Intelligence**, vol. 2, p. 1137–1143, 1995.

L.J. JANIK, R.H. MERRY, J.O., S. of Experimental Agriculture. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, vol. 38, p. 681–696, 1998. .

LASKAR, S.; MUKHERJEE, S. Optical Sensing Methods for Assessment of Soil Macro-nutrients and other Properties for Application in Precision Agriculture: A review. **ADBU-Journal of Engineering Technology AJET**, vol. 4, no. 1, p. 206, 2016. .

LOPES, A. S. Solos sob “cerrado”: características, propriedades e manejo. , p. 162, 1984. .

LUDWIG, B.; SAWALLISCH, A.; HEINZE, S.; JOERGENSEN, R. G.; VOHLAND, M. Usefulness of middle infrared spectroscopy for an estimation of chemical and biological soil properties - Underlying principles and comparison of different software packages. **Soil Biology and Biochemistry**, vol. 86, p. 116–125, 2015.

MARKIEWICZ-KESZYCKA, M.; CAMA-MONCUNILL, X.; CASADO-GAVALDA, M. P.; DIXIT, Y.; CAMA-MONCUNILL, R.; CULLEN, P. J.; SULLIVAN, C. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review. **Trends in Food Science and Technology**, vol. 65, p. 80–93, 2017.

MARKIEWICZ-KESZYCKA, M.; CASADO-GAVALDA, M. P.; CAMA-MONCUNILL, X.; CAMA-MONCUNILL, R.; DIXIT, Y.; CULLEN, P. J.; SULLIVAN, C. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for rapid analysis of ash, potassium and magnesium in gluten free flours. **Food Chemistry**, vol. 244, no. April 2017, p. 324–330, 2018.

MARTINS, T.; SAAB, S. C.; MILORI, D. M. B. P.; BRINATTI, A. M.; ROSA, J. A.; CASSARO, F. A. M.; PIRES, L. F. Soil organic matter humification under different tillage managements evaluated by Laser Induced Fluorescence (LIF) and C/N ratio. **Soil and Tillage Research**, vol. 111, no. 2, p. 231–235, 2011.

MILORI, D.M.B.P; VILLAS-BOAS, P.R.; NICODELLI, G.; MAGALHAES, A.B.; CABRAL, J.; MARANGONI, B.; SEGNINI, A.; TENCA, M.M.H.; MARTIN-NETO, L. Aplicações argoambientais das técnicas fônicas. **Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura**. p. 47–76, 2014.

MILORI, Débora M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. S. Humification Degree of Soil Humic Acids Determined By

FLUORESCENCE SPECTROSCOPY. **Soil Science**, vol. 167, no. 11, p. 739–749, 2002.

MILORI, Débora Marcondes Bastos Pereira; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic Matter Study of Whole Soil Samples Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, vol. 70, no. 1, p. 57–63, 2006.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 852 - Art. 1º **Criar a Comissão Brasileira de Agricultura de Precisão – CBAP**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 21 set. 2012. Seção 1, n. 184. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do42.htm>. Acesso em: 18/02/2020.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2006.

MOTTA, P. E. F.; CURTI, N.; FRANZMEIER, D. P. 2. Relation of Soils and Geomorphic Surfaces in the Brazilian Cerrado. **The Cerrados of Brazil**, p. 13–32, 2016.

MOURA-BUENO, J. M.; DALMOLIN, R. S. D.; TEN CATEN, A.; DOTTO, A. C.; DEMATTÊ, J. A. M. Stratification of a local VIS-NIR-SWIR spectral library by homogeneity criteria yields more accurate soil organic carbon predictions. **Geoderma**, vol. 337, no. October 2018, p. 565–581, 2019.

MULLA, D. J. Twenty five years of remote sensing in precision agriculture: Key advances and remaining knowledge gaps. **Biosystems Engineering**, vol. 114, no. 4, p. 358–371, 2013.

NAWAR, S.; BUDDENBAUM, H.; HILL, J.; KOZAK, J.; MOUAZEN, A. M. Estimating the soil clay content and organic matter by means of different calibration methods of vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. **Soil and Tillage Research**, vol. 155, p. 510–522, 2016.

NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B. S.; CABRAL, J. S.; VILLAS-BOAS, P. R.; SENESI, G. S.; DOS SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MILORI, D. M. B. P. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. **Applied Optics**, vol. 53, no. 10, p. 2170, 2014.

NICOLODELLI, G.; SENESI, G. S.; DE OLIVEIRA PERAZZOLI, I. L.; MARANGONI, B. S.; DE MELO BENITES, V.; MILORI, D. M. B. P. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy: A potential tool for the analysis of contaminants and macro/micronutrients in organic mineral fertilizers. **Science of the Total Environment**, vol. 565, p. 1116–1123, 2016.

NICOLODELLI, G.; SENESI, G. S.; RANULFI, A. C.; MARANGONI, B. S.; WATANABE, A.; DE MELO BENITES, V.; DE OLIVEIRA, P. P. A.; VILLAS-BOAS, P.; MILORI, D. M. B. P. Double-pulse laser induced breakdown spectroscopy in orthogonal beam geometry to enhance line emission intensity from agricultural samples. **Microchemical Journal**, vol. 133, p. 272–278, 2017.

OLDONI, H.; TERRA, V. S. S.; TIMM, L. C.; REISSER JÚNIOR, C.; MONTEIRO,

A. B. Delineation of management zones in a peach orchard using multivariate and geostatistical analyses. **Soil & Tillage Research**, vol. 191, p 1-10, 2019.

OLIVEIRA, R. P. de; GREGO, C. R.; BRANDÃO, Z. N. **Geoestatística Aplicada Na Agricultura De Precisão Utilizando O Vesper**. 2013.

PADILLA, J. E.; CALDERÓN, F. J.; ACOSTA-MARTINEZ, V.; VAN PELT, S.; GARDNER, T.; BADDOCK, M.; ZOBECK, T. M.; NOVERON, J. C. Diffuse-reflectance mid-infrared spectroscopy reveals chemical differences in soil organic matter carried in different size wind eroded sediments. **Aeolian Research**, vol. 15, p. 193–201, 2014.

PARFITT, R. L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, vol. 30, no. C, p. 1–50, 1979.

PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L. M. C.; GONZAGA, F. B. Laser Induced Breakdown Spectroscopy Celio. **J. Braz. Chem. Soc**, vol. 18, no. 3, p. 463–512, 2007.

PENG, X.; SHI, T.; SONG, A.; CHEN, Y.; GAO, W. Estimating soil organic carbon using VIS/NIR spectroscopy with SVMR and SPA methods. **Remote Sensing**, vol. 6, no. 4, p. 2699–2717, 2014.

PETTIGREW, W. T. Relationships between Insufficient Potassium and Crop Maturity in Cotton. **Agronomy Journal**, vol. 95, no. 5, p. 1323–1329, 2003.

POST, J. L.; NOBLE, P. N. The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas, and illites. **Clays and Clay Minerals**, vol. 41, no. 6, p. 639–644, 1993.

R CORE TEAM, 2017. R: A Language and environment for statistical computing. **R Foundation for Statistical Computing**, Vienna, Austria. Disponível em: <www.R-project.org>. Acesso em: 20 jan. 2020.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais. **Campinas, Instituto Agrônomo**, 285p. 2001.

RAPHAEL, J. P. A.; CALONEGO, J. C.; MILORI, D. M. B. P.; ROSOLEM, C. A. Soil organic matter in crop rotations under no-till. **Soil and Tillage Research**, vol. 155, p. 45–53, 2016.

REPORT, A. Climate change 2001: synthesis report. **Choice Reviews Online**, vol. 40, no. 08, p. 40-4660-40–4660, 2003.

RINNAN, R.; RINNAN, Å. Application of near infrared reflectance (NIR) and fluorescence spectroscopy to analysis of microbiological and chemical properties of arctic soil. **Soil Biology and Biochemistry**, vol. 39, no. 7, p. 1664–1673, 2007.

RIZA, L. S.; BERGMEIR, C.; HERRERA, F.; BENITEZ, J. M. frbs : Fuzzy Rule-Based Systems for Classification. **Journal of Statistical Software**, vol. 65, no. 6, p. 1–30, 2015.

ROBERTS, C. A.; WORKMAN JR., J.; REEVES III, J. B. Near – Infrared spectroscopy in agriculture. **Madison, Wisconsin**, 2004. 822p.

RONQUIN, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para**

as regiões tropicais. Campinas, 2010.

ROSSEL, R. A. V.; BEHRENS, T. Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra. **Geoderma**, vol. 158, no. 1–2, p. 46–54, 2010.

RÜHLMANN, M.; BÜCHELE, D.; OSTERMANN, M.; BALD, I.; SCHMID, T. Challenges in the quantification of nutrients in soils using laser-induced breakdown spectroscopy – A case study with calcium. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, vol. 146, p. 115–121, 2018.

SAINJU, U. M.; SCHOMBERG, H. H.; SINGH, B. P.; WHITEHEAD, W. F.; TILLMAN, P. G.; LACHNIGHT-WEYERS, S. L. Cover crop effect on soil carbon fractions under conservation tillage cotton. **Soil and Tillage Research**, vol. 96, no. 1–2, p. 205–218, 2007.

SENESI, G. S.; MARTIN-NETO, L.; VILLAS-BOAS, P. R.; NICLODELLI, G.; MILORI, D. M. B. P. Laser-based spectroscopic methods to evaluate the humification degree of soil organic matter in whole soils: a review. **Journal of Soils and Sediments**, vol. 18, no. 4, p. 1292–1302, 2018.

SENESI, G. S.; SENESI, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to measure quantitatively soil carbon with emphasis on soil organic carbon. A review. **Analytica Chimica Acta**, vol. 938, p. 7–17, 2016.

SEYHAN, S.; ÇOLAK, M.; MERDIVAN, M.; DEMIREL, N. Solid phase extractive preconcentration of trace metals using p-tert-butylcalix[4]arene-1,2-crown-4-anchored chloromethylated polymeric resin beads. **Analytica Chimica Acta**, vol. 584, no. 2, p. 462–468, 2007.

SHAHZAD, A. N.; RIZWAN, M.; ASGHAR, M. G.; QURESHI, M. K.; BUKHARI, S. A. H.; KIRAN, A.; WAKEEL, A. Early maturing Bt cotton requires more potassium fertilizer under water deficiency to augment seed-cotton yield but not lint quality. **Scientific Reports**, vol. 9, no. 1, p. 1–10, 2019.

SHEN, Z. Q.; SHAN, Y. J.; PENG, L.; JIANG, Y. G. Mapping of total carbon and clay contents in glacial till soil using On-the-Go Near-Infrared reflectance spectroscopy and partial least squares regression. **Pedosphere**, vol. 23, no. 3, p. 305–311, 2013.

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**, vol. 366, no. 1–2, p. 363–375, 2013.

SILA, A. M.; SHEPHERD, K. D.; POKHARIYAL, G. P. Evaluating the utility of mid-infrared spectral subspaces for predicting soil properties. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, vol. 153, p. 92–105, 2016.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. **7ª ed Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro.** Rio de Janeiro, LTC: 2007. 490p.

SINFIELD, J. V.; FAGERMAN, D.; COLIC, O. Evaluation of sensing technologies for on-the-go detection of macro-nutrients in cultivated soils. **Computers and Electronics in Agriculture**, vol. 70, no. 1, p. 1–18, 2010.

SINGH, J.; KUMAR, R.; AWASTHI, S.; SINGH, V.; RAI, A. K. Laser Induced

breakdown spectroscopy: A rapid tool for the identification and quantification of minerals in cucurbit seeds. **Food Chemistry**, vol. 221, p. 1778–1783, 2017.

SOBRAL, L. F.; BARRETO, M. C. V; SILVA, A. J. da; ANJOS, J. L. dos. Guia Prático para Interpretação de Resultados de Análises de Solo. **Embrapa Tabuleiros Costeiros-Documentos (INFOTECA-E)**, p. 13, 2015. .

STAFFORD, J. V. Implementing precision agriculture in the 21st century. **Journal of Agricultural and Engineering Research**, vol. 76, no. 3, p. 267–275, 2000.

STENBERG, B.; ROSSEL, R. A. V. Proximal Soil Sensing. **Proximal Soil Sensing**, 2010.

STEVENS, A; RAMIREZ-LOPEZ, L. Package ‘prospectr.’ 2020.

STEVENS, J. P. Outliers and influential data points in regression analysis. **Psychological Bulletin**, vol. 95, no. 2, p. 334–344, 1984.

STEVENSON, F. J. HUMUS. Chemistry: Genesis, Composition and Reaction. 2.ed. **Jhon Wiley & Sons**, New York, 1994. 512p.

STOCKMANN, U.; ADAMS, M. A.; CRAWFORD, J. W.; FIELD, D. J.; HENAKAARCHCHI, N.; JENKINS, M.; MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B.; COURCELLES, V. de R. de; SINGH, K.; WHEELER, I.; ABBOTT, L.; ANGERS, D. A.; BALDOCK, J.; BIRD, M.; BROOKES, P. C.; CHENU, C.; JASTROW, J. D.; LAL, R.; ... ZIMMERMANN, M. The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 2013.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2000.

TADINI, A. M.; NICOLODELLI, G.; MOUNIER, S.; MONTES, C. R.; MILORI, D. M. B. P. The importance of humin in soil characterisation: A study on Amazonian soils using different fluorescence techniques. **Science of the Total Environment**, vol. 537, p. 152–158, 2015.

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**, vol. 255–256, no. October, p. 81–93, 2015.

THE NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. NIST atomic spectra database lines form. Gaithersburg, 2009. Disponível em: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html>. Acesso em: 20 jan de 2020.

TINTI, A.; TUGNOLI, V.; BONORA S.; FRANCIOSO, O. Recent applications of vibrational mid-infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review. **Journal of Central European Agriculture**, vol.16, p. 1-22, 2015.

TIVET, F.; DE MORAES SÁ, J. C.; LAL, R.; BRIEDIS, C.; BORSZOWSKI, P. R.; DOS SANTOS, J. B.; FARIAS, A.; EURICH, G.; HARTMAN, D. da C.; NADOLNY JUNIOR, M.; BOUZINAC, S.; SÉGUY, L. Aggregate C depletion by plowing and its restoration by diverse biomass-C inputs under no-till in sub-tropical and tropical regions of Brazil. **Soil and Tillage Research**, vol. 126, p. 203–218, 2013.

TIVET, F.; DE MORAES SÁ, J. C.; LAL, R.; MILORI, D. M. B. P.; BRIEDIS, C.; LETOURMY, P.; PINHEIRO, L. A.; BORSZOWSKI, P. R.; DA CRUZ HARTMAN, D. Assessing humification and organic C compounds by laser-induced fluorescence and FTIR spectroscopies under conventional and no-till management in Brazilian Oxisols. **Geoderma**, vol. 207–208, no. 1, p. 71–81, 2013.

TOMÉ JÚNIOR, J. B. Manual para interpretação de análise de solo. **Guaíba: Agropecuária**, 247 p, 1997.

TREMBLAY, N.; WANG, Z.; CEROVIC, Z. G. Sensing crop nitrogen status with fluorescence indicators. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, vol. 32, no. 2, p. 451–464, 2012.

URELY, A.L.; DREES, L.R. Methods of soil analysis. **Soil Science Society of America**, Inc, 2008;

VAN DE BROEK, M.; GOVERS, G. Quantification of organic carbon concentrations and stocks of tidal marsh sediments via mid-infrared spectroscopy. **Geoderma**, vol. 337, no. October 2018, p. 555–564, 2019.

VARCO, B. J. J. No-Tillage Cotton Responds to. vol. 84, no. 4, p. 21–23, 2000.

VASQUES, G. M.; GRUNWALD, S.; HARRIS, W. G. Spectroscopic Models of Soil Organic Carbon in Florida, USA. **Journal of Environmental Quality**, vol. 39, no. 3, p. 923–934, 2010.

VILLAS-BOAS, P. R.; FRANCO, M. A.; MARTIN-NETO, L.; GOLLANY, H. T.; MILORI, D. M. B. P. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for soil analysis, part I: Review of fundamentals and chemical and physical properties. **European Journal of Soil Science**, p. 1–16, 2019a.

VILLAS-BOAS, P. R.; FRANCO, M. A.; MARTIN-NETO, L.; GOLLANY, H. T.; MILORI, D. M. B. P. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for soil characterization, part II: Review of elemental analysis and soil classification. **European Journal of Soil Science**, p. 1–14, 2019b.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; BEHRENS, T.; BEN-DOR, E.; BROWN, D. J.; DEMATTÊ, J. A. M.; SHEPHERD, K. D.; SHI, Z.; STENBERG, B.; STEVENS, A.; ADAMCHUK, V.; AÏCHI, H.; BARTHÈS, B. G.; BARTHOLOMEUS, H. M.; BAYER, A. D.; BERNOUX, M.; BÖTTCHER, K.; BRODSKÝ, L.; DU, C. W.; CHAPPELL, A.; ... JI, W. A global spectral library to characterize the world's soil. **Earth-Science Reviews**, vol. 155, no. January, p. 198–230, 2016.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; HICKS, W. S. Soil organic carbon and its fractions estimated by visible-near infrared transfer functions. **European Journal of Soil Science**, vol. 66, no. 3, p. 438–450, 2015.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; WALVOORT, D. J. J.; MCBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, vol. 131, no. 1–2, p. 59–75, 2006.

VISCARRA ROSSEL, Raphael A.; BOUMA, J. Soil sensing: A new paradigm for agriculture. **Agricultural Systems**, vol. 148, p. 71–74, 2016.

WIKLUND, S.; NILSSON, D.; ERIKSSON, L.; SJOSTROM, M.; WOLD, S.; FABER, K. A randomization test for PLS component selection. **Journal of Chemometrics**, vol. 21, no. September, p. 427–439, 2007.

WILLIAMS, C. H.; STEINBERGS, A. THE EVALUATION OF PLANT-AVAILABLE SULPHUR IN SOILS Except under anaerobic conditions when reduced forms of sulphur, particularly sulphides, may predominate, most of the inorganic sulphur in soils usually occurs as sulphates. Under normal aerobic. no. 3, 1962.

XAVIER, A. A. P.; NICOLODELLI, G.; TADINI, A. M.; CORÁ, J. E.; VILLASBOAS, P. R.; MILORI, D. M. B. P. Evaluation of carbon content and humification index of soils under the application of by-products from sugarcane processing. **Microchemical Journal**, vol. 149, no. June, p. 104041, 2019.

XU, X.; DU, C.; MA, F.; SHEN, Y.; ZHOU, J. Fast and Simultaneous Determination of Soil Properties Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): A Case Study of Typical Farmland Soils in China. **Soil Systems**, vol. 3, no. 4, p. 66, 2019.

YANG, H.; KUANG, B.; MOUAZEN, A. M. Selection of preprocessing parameters for PCA of soil classification affected by particle sizes based on Vis/NIR spectroscopy. **Key Engineering Materials**, vol. 467–469, p. 725–730, 2011.

YANG, N.; EASH, N. S.; LEE, J.; MARTIN, M. Z.; ZHANG, Y. S.; WALKER, F. R.; YANG, J. E. Multivariate analysis of Laser-Induced breakdown spectroscopy spectra of soil samples. **Soil Science**, vol. 175, no. 9, p. 447–452, 2010.

ŽEMBERYOVÁ, M.; BARTEKOVÁ, J.; ZÁVADSKÁ, M.; ŠIŠOLÁKOVÁ, M. Determination of bioavailable fractions of Zn, Cu, Ni, Pb and Cd in soils and sludges by atomic absorption spectrometry. **Talanta**, vol. 71, no. 4, p. 1661–1668, 2007.

ZHANG, N.; WANG, M.; WANG, N. Precision agriculture - A worldwide overview. **Computers and Electronics in Agriculture**, vol. 36, no. 2–3, p. 113–132, 2002.

ZHAO, D.; OOSTERHUIS, D. M. Cotton carbon exchange, nonstructural carbohydrates, and boron distribution in tissues during development of boron deficiency. **Field Crops Research**, vol. 78, no. 1, p. 75–87, 2002.

ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, vol. 38, no. 1, p. 45–50, 1999.