



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO PROFISSIONAL EM QUÍMICA

**Determinação direta de fósforo disponível em solos
utilizando laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)**

Mauro Henrique de Lima Filho*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA,
área de concentração: QUÍMICA
TECNOLÓGICA.

Orientador(a): Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho

*** Agrorobótica S/A: Fotônica em Certificações Agroambientais, São Carlos -SP**

São Carlos - SP
2026

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado Profissional do candidato Mauro Henrique de Lima Filho, realizada em 26/02/2026.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega (UFSCar)

Prof. Dr. Arnaldo Antonio Rodella (Cgecre-Inmetro)

Dedicado à Madalena Carneiro e Vina de Lima

(...)

Um por um, Homem se fundiu ao AC, cada corpo físico foi perdendo sua identidade mental de uma tal maneira que não podia ser considerada uma perda, mas uma conquista.

(...)

– AC, isso é o fim? – perguntou Homem. – Esse caos não pode ser revertido novamente em universo? Isso não pode ser feito?

AC disse:

– OS DADOS AINDA SÃO INSUSUFICIENTES PARA UMA RESPOSTA SIGNIFICATIVA.

A última mente de Homem fundiu-se e restou apenas AC – mas apenas no hiperespaço.

(...)

Todos os dados possíveis tinham sido coletados. Não existia mais nada a inserir.

Mas todos os dados já coletados ainda tinham que ser completamente correlacionados e confrontados com todas as combinações possíveis.

Um intervalo interminável se passou enquanto ele fazia isso.

(...)

A consciência de AC abarcou tudo o que uma vez tinha sido o Universo e parou sobre o que agora era o Caos. Passo a passo, isso devia ser feito.

E AC disse:

FAÇA-SE A LUZ!

E fez-se a Luz...

Trecho do conto “*A última pergunta*”, de Isaac Asimov

AGRADECIMENTO

Ao chegar na Agrorobótica, há quase 6 anos atrás, deparei-me com um imenso desafio: uma empresa recém-formada, com uma tecnologia em desenvolvimento e um laboratório em implementação; de outro lado, pessoal, um químico em seu primeiro emprego, impaciente e apaixonado, entregue de corpo e alma às peripécias que – mal sabia eu – viveria. Aprendi que o que faz diferença será sempre as pessoas, e este é o motivo da vitória dos pequenos e dos grandes.

Tive a grande sorte de conviver de perto com mentes inquietas, as quais agradeço aqui formalmente como mentores meus na Agrorobótica – os das antigas, Kleidson e Alfredo – que sempre tiveram tempo para me ouvir e orientar nas dificuldades, profissionais e pessoais.

Dos novos mentores, e que tenho a sorte grande de conviver hoje no dia a dia da Agrorobótica, agradeço a Aida e o Vinicius, que fazem deste projeto uma realidade de pesquisa tal como o próprio autor. Agradeço a confiança no meu trabalho, e todo apoio e orientação.

Destes, o mais antigo de todos e não menos importante, o Prof. Edenir: não tenho palavras para expressar a gratidão, desde que escolheu me orientar o TCC da graduação. E este não é um discurso vazio e genérico, mas vem da mesma sabedoria que um ou outro dito popular pode ter. Nesta etapa especificamente, a paciência em me ensinar a tratar dados – quase como quem ensina o outro a tocar um instrumento – as orientações profissionais, conversas, puxões de orelha, elogios, almoços e cafés. Até que não foi um casamento tão ruim, o paradoxo deste orientando de tendências dionisíacas (e que flerta com o caos), e um orientador dos mais dignos filhos de Apolo. Obrigado por tudo, Edenir.

Voltando um pouco para os encontros da Agrorobótica, e que em muito me apoiaram ao longo destes 3 anos de pesquisa, agradeço de coração ao Taynan, Fernando e Diego. Estes trabalharam no preparo de amostra LIBS e sempre apoiaram muito a minha pesquisa, principalmente nas dificuldades no começo da jornada. No laboratório químico, devo agradecer sobretudo a Maria, minha “braça-direita” em toda essa jornada, ao Neri e a Carolina. Agradeço aos colegas que me ajudaram obtendo as amostras de solo, e me rendendo boas risadas, são estes o Mateus e o César. Agradeço a Agrorobótica e ao Fábio, por tornarem tudo isso possível; trabalho, aprendizado e encontros.

Aos meus pais. Apesar de menos frequentes que sejam as visitas, não é menor a estima do coração. Agradeço a admiração e o amor que me dão, que me fortalece para encarar desafios como o deste trabalho. Ao Benjamim e à Beatriz, minha noiva, não é diferente. Só posso ser grato ao amor que me dão, pois é o que me nutre para permanecer sereno diante das grandes tensões dos nossos tempos. Muito obrigado, amo vocês.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

LISTA DE ABREVIATURAS

DNA	Ácido desoxirribonucleico
ATP	Adenosina trifosfato
PLS-DA	Análise discriminante pelos métodos de quadrados mínimos parciais
CCD	Dispositivo de carga acoplada
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
SEC	Erro padrão médio de calibração
SEV	Erro padrão médio de validação
AAS	Espectrometria de absorção atômica
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
NPK	Fertilizante de nitrogênio, fósforo e potássio
SSP	Fertilizante fosfato super-simples
IAC	Instituto Agronômico de Campinas
KNN	K-ésimo vizinho mais próximo
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
PIB	Produto interno bruto
PCR	Regressão de componentes principais
MLR	Regressão linear múltipla
PLSR	Regressão por mínimos quadrados parciais
P-ext	Fósforo extraível
S.A.	Sociedade anônima
SIMCA	Soft independent modelling of class analogies
WoS	Web of Science

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo dos métodos químicos convencionais utilizados por laboratórios no Brasil para caracterização agronômica de solos.....	02
Tabela 2 - Principais parâmetros LIBS.....	11
Tabela 3 - Dados sobre os parâmetros instrumentais do método utilizado para determinação de P por ICP OES nos extratos de Mehlich-1 das amostras.....	24
Tabela 4 - Estatística descritiva das 393 amostras com P-ext determinados em ICP OES.....	25
Tabela 5 - Resultados das pesagens finais dos ensaios de precipitação.....	26
Tabela 6 - Variáveis utilizadas atribuídas a emissões atômicas/iônicas no espectro LIBS.....	32
Tabela 7 - Resultados de SEC e SEV dos modelos calculados.....	40
Tabela 8 - Atribuição de classes ao solo a partir da textura e teor de P extraível.....	40
Tabela 9 - Matriz de confusão da classificação KNN.....	41
Tabela 10 - Matriz de confusão da classificação SIMCA.....	41
Tabela 11 - Matriz de confusão da classificação PLS-DA.....	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Taxa média de aplicação de fertilizantes NPK.....	05
Figura 2 - Série histórica somatória do consumo em toneladas de fertilizantes NPK por agricultores do Brasil.....	06
Figura 3 - Mapa de co-ocorrências de palavras-chave entre publicações da base de dados Web of Science LIBS e “soil”.....	08
Figura 4 - Mapa de co-ocorrências de palavras-chave entre publicações da base de dados WoS LIBS, “soil” e “phosphorus”.....	09
Figura 5 - Arranjo básico de um instrumento LIBS.....	10
Figura 6 - Etapas do fenômeno de interação entre a radiação emitida pelo laser e uma amostra sólida.....	10
Figura 7 - Sequência de imagens que exhibe o planejamento experimental, a coleta de solo, secagem e moagem.....	13
Figura 8 - Analista ao lado do equipamento ICP OES Agilent 5800.....	14
Figura 9 - Sequência de imagens da pesagem, preparação e pós prensagem das amostras LIBS.....	15
Figura 10 - Foto da interação entre o laser e a amostra. Abaixo, o equipamento AGLIBS 2.0 da Agrorobótica.....	16
Figura 11 - Resumo gráfico da aquisição e tratamentos de dados espectrais de uma amostra.....	18
Figura 12 - Representação gráfica da PCA.....	20
Figura 13 - Representação gráfica do KNN.....	22
Figura 14 - Boxplot das concentrações de P-ext nas 393 amostras de solo determinadas por ICP OES, divididas em conjuntos de calibração (n=262) e validação (n=131).....	25
Figura 15 - Amostras para medida em AGLIBS confeccionadas a partir de resina aniônica.....	27
Figura 16 - Sinal da emissão P I 213,619 nm no equipamento AGLIBS 2.0 em amostras de NaCl adicionadas com KH_2PO_4	28
Figura 17 - Perfil do sinal centrado em 213,74 nm entre a amostra de solo original	

(0,06%) e as amostras adicionadas em dois níveis de SSP.....	29
Figura 18 - Concentrações de referência versus concentrações preditas pelo modelo de regressão linear univariado	30
Figura 19 - Gráfico de correlação de spearman sobreposto ao espectro médio de amostras do conjunto de calibração.....	31
Figura 20 - Perfil dos 15 sinais escolhidos (divididos em 18a, b, c ,d, e).....	33
Figura 21 - Diagrama de dispersão dos modelos MLR, PLS e PCR com as 15 variáveis. PLS e PCR modelados com 8 variáveis latentes.....	38

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Precipitação do $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ (s).....	17
Equação 2 – Precipitação do Ag_3PO_4 (s).....	17
Equação 3 – Regressão univariada.....	19
Equação 4 – Equação geral da regressão linear.....	19
Equação 5 – Relação entre matriz X, matriz de pesos L, matriz de escores T e matriz de resíduos E.....	20
Equação 6 – Relação entre variável dependente y, matriz de escores T, vetor de regressão q e resíduos e.....	20

RESUMO

DETERMINAÇÃO DIRETA DE FÓSFORO DISPONÍVEL EM SOLOS UTILIZANDO LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS). O fósforo é um elemento vital para manutenção da vida como conhecemos; constituinte dos ácidos nucleicos, do ATP e das membranas celulares. Sua disponibilidade adequada no solo é determinante para níveis ótimos de produtividade na safra, estabelecendo-se como um macronutriente de alta relevância. Tendo em vista os avanços da LIBS nas últimas décadas, especialmente no campo da análise de solos, observou-se espaço para estudar métodos de viabilizar a quantificação deste analito na matriz de solo. O presente trabalho investigou a aplicação da espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) como alternativa à análise química convencional para determinação de fósforo disponível em solos agrícolas. Para isto, desenvolveram-se modelos de regressão e classificação, utilizando-se a instrumentação AGLIBS 2.0, da empresa Agrorobótica, para quantificar e classificar, o teor de fósforo extraível de solos diretamente em amostras sólidas. Foram utilizadas 393 amostras coletadas nos estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Goiás, com preparo por prensagem em pastilhas e aquisição espectral em LIBS. Paralelamente, os dados foram correlacionados com resultados obtidos pelo método de extração Mehlich-1 e P determinado por ICP OES, servindo como referência para calibração e validação. As calibrações multivariadas (MLR, PLS, PCR) demonstraram desempenho superior ao univariado, com erros padrão de validação próximos a 19 mg/dm³. Além disso, abordagens de classificação (KNN, SIMCA e PLS-DA) atingiram acurácia superior a 70% para discriminação de classes agronômicas de fósforo. Apesar de limitações instrumentais e desafios inerentes à correlação entre sinal LIBS e o teor de fósforo disponível, os resultados indicam o potencial da técnica como ferramenta analítica complementar ou substitutiva em análises agronômicas. Tal abordagem apresenta vantagens como menor geração de resíduos e maior frequência analítica.

Palavras-chave: fósforo disponível; LIBS; análise de solos; quimiometria; agricultura de precisão.

ABSTRACT

DIRECT DETERMINATION OF AVAILABLE PHOSPHORUS IN SOILS USING LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS). Phosphorus is a vital element for sustaining life as we know it, being a constituent of nucleic acids, ATP, and cell membranes. Its proper availability in the soil is essential to achieving optimal crop yields, establishing it as a highly relevant macronutrient. Considering the advances in LIBS in recent decades, especially in soil analysis, this study aimed to explore methodologies to enable the quantification of this analyte in soil matrices. This work investigated the application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an alternative to conventional chemical analysis for determining plant-available phosphorus in agricultural soils. Regression and classification models were developed using the AGLIBS 2.0 instrumentation from Agrorobótica to quantify and classify extractable phosphorus content directly in solid soil samples. A total of 393 samples were collected from the states of Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, and Goiás, prepared as pressed pellets for spectral acquisition. The LIBS data were correlated with results from the standard Mehlich-1 extraction method using ICP OES, which served as reference for model calibration and validation. Multivariate calibrations (MLR, PLS, PCR) outperformed univariate models, with validation standard errors around 19 mg/dm³. Classification approaches (KNN, SIMCA, and PLS-DA) achieved over 70% accuracy in discriminating agronomic phosphorus classes. Despite instrumental limitations and challenges in correlating LIBS signals to phosphorus availability, results suggest the technique's potential as a complementary or alternative analytical tool for agronomic analysis. It presents advantages such as reduced chemical waste and faster analytical throughput.

Keywords: available phosphorus; LIBS; soil analysis; chemometrics; precision agriculture.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	O Agribusiness	1
1.2	A Agrorobótica	1
1.3	Objetivos	3
1.4	Justificativas	3
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	A agricultura e o solo	5
2.2	O fósforo no solo	6
2.3	LIBS na agricultura	7
2.4	A instrumentação LIBS	9
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1	Seleção do conjunto, coleta e recepção das amostras	12
3.2	Determinação de P-extraível, por extração duplo-ácida (Mehlich-1)	13
3.3	Aquisição de dados pela LIBS	14
3.4	Preparo alternativo de amostra para confecção de pastilhas LIBS	16
3.4.1	Precipitação de fosfato no solo	16
3.4.2	Pastilha de resina extratora de íons	17
3.5	Tratamento e análise de dados	17
3.5.1	Regressão linear univariada	19
3.5.2	<i>Multiple linear regression</i> (MLR)	19
3.5.3	Regressão de componentes principais (PCR)	19
3.5.4	<i>Partial least squares regression</i> (PLSR)	21
3.5.5	<i>K-nearest neighbors</i> (KNN)	21
3.5.6	<i>Soft independent modelling of class analogies</i> (SIMCA)	22
3.5.7	<i>PLS discriminant analysis</i> (PLS-DA)	22
4.	RESULTADOS	24
4.1	Determinações pelo método de referência	24
4.2	Preparo de amostra alternativo	26
4.2.1	Precipitação de fosfato no solo	26
4.2.2	Pastilhas de resina trocadora de íons	26
4.3	LIBS	27
4.3.1	Testes de sensibilidade da linha P I 213,619 nm no AGLIBS	28
4.3.2	Modelagem para quantificação	30
4.3.3	Modelagem para classificação	40
5.	CONCLUSÕES	43
6.	REFERÊNCIAS	45

1. INTRODUÇÃO

1.1 O Agribusiness

O agronegócio brasileiro possui inegável relevância econômica. O produto interno bruto (PIB) gerado apenas pelas atividades agropecuárias em 2024 representou 23,5% do total nacional, cerca de R\$ 2,72 trilhões (Cepea, 2025). Para alcançar o *status* de “Agribusiness”, do Complexo Agroindustrial, o campo passou por intensas transformações sociais e tecnocientíficas ao longo da segunda metade do século XX (Araújo et al., 1990). Semelhante à mecanização, há muito tempo em progresso no campo, a agricultura de precisão desperta interesse no setor produtivo ao agregar economia de tempo e aumento de produtividade. Apesar da análise de solos ser conhecida e realizada há mais de um século, o termo “agricultura de precisão” foi cunhado apenas no fim da década de 80, decorrente do avanço em sistemas de informação georreferenciados e computação (Inamasu et al., 2011).

1.2 A Agrorobótica

A Agrorobótica S.A. – Fotônica em Certificações Agroambientais é uma empresa brasileira fundada em 2015 na cidade de São Carlos/SP pelo empresário e engenheiro agrônomo Fábio de Angelis. Sua gênese é intimamente ligada à pesquisa e desenvolvimento de análises agronômicas empregando *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS), cujo instrumento batizou-se pelo nome de AGLIBS. No período entre a sua fundação até o início de 2020, a empresa desenvolveu e operou o AGLIBS dentro de uma das unidades da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) em São Carlos, a EMPRAPA Instrumentação (CNPDIA). Em 2020 inaugurou sua própria estrutura operacional, no bairro Jardim Novo Horizonte em São Carlos; iniciam-se as atividades como laboratório de análises agronômicas, e foi estruturado um laboratório químico próprio para geração de valores de referências padronizadas com objetivo de calibrar a tecnologia AGLIBS.

O laboratório químico da empresa possui estrutura para caracterização das amostras de solo de acordo com os métodos amplamente referenciados no Brasil. Estes ensaios envolvem a preparação das amostras pela via úmida (Tabela 1), e tem seus parâmetros de referência determinados por instrumentação analítica convencional: potenciometria, espectrofotometria (UV-VIS), gravimetria, titulometria,

e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP OES).

Tabela 1 – Resumo dos métodos químicos convencionais utilizados por laboratórios no Brasil para caracterização agronômica de solos.

Conjunto	Análise	Parâmetro	Método	Instrumentação
Básicas	Acidez	pH e acidez potencial (H+Al)	Suspensão aquosa do solo em CaCl_2 0,01 mol/L e tampão SMP (Shoemaker, McLean e Pratt)	Potenciômetro de membrana de vidro
	Macro-nutrientes	K, Ca, Mg e Al	Extração em NH_4Cl 1 mol/L	ICP OES ou espectrometria de absorção atômica (AAS)
		K, P e Na	Extração duplo ácida (Mehlich-1)	Espectrofotometria (apenas PO_4^{3-}) ou ICP OES (P elementar)
	Matéria Orgânica (M.O.)	Matéria orgânica (<i>Soil organic carbon-SOC</i>)	Oxidação por dicromato em meio ácido (Walkley - Black)	Espectrofotômetro UV-VIS
Complementares (Caracterização completa)	Textura	Argila, Areia e Silte	Método da pipeta	Gravimetria
	Micro-nutrientes	Cu, Fe, Mn e Zn	Extração duplo ácida (Mehlich-1)	ICP OES ou AAS
	Boro	B elementar	Extração em água quente (BaCl_2 0,25 mol/L)	Espectrofotometria UV-VIS ou ICP OES
	Enxofre	S elementar ou SO_4^{2-}	Extração com $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0,01 mol/L	Espectrofotometria UV-VIS (BaSO_4) ou ICP OES (S elementar)

Fonte: Adaptado de Da Silva, 2009 e Raij, 2011

A análise química de solos possui grande valor para a agricultura, apesar de caracterizar-se pela complexidade em sua rotina: 18 parâmetros de interesse, 8 diferentes marchas analíticas e instrumentação diversa para determinação, e de alto custo como AAS ou ICP OES. Outros fatores, como a quantidade e natureza dos resíduos químicos gerados, bem como o tempo necessário para a análise de solos em áreas extensas – desde a amostragem no campo até o laudo de resultados – faz da via convencional um campo de oportunidades para experimentação, otimização e validação de novas técnicas analíticas. Neste contexto, a análise elementar direta de sólidos pode se tornar uma ferramenta viável, com menor geração de resíduos, maior frequência de amostragem, e menor custo quando comparada com as convencionais, dentro de um setor que possui atualmente a forte tendência de implementação de novas tecnologias inovadoras em toda sua cadeia produtiva (Rodrigues, 2018).

1.3 Objetivos

O projeto de mestrado profissional desenvolvido teve como objetivo principal explorar a potencialidade da técnica LIBS, utilizando-se da instrumentação desenvolvida pela empresa (AGLIBS 2.0), para a obtenção de modelos de regressão e classificação para determinar o teor de fósforo disponível em amostras de solos. Para isso, estabeleceu-se os seguintes objetivos secundários:

- 1) Definir conjunto amostral de solos com variabilidade representativa de teores de fósforo e argila;
- 2) Propor um método de referência para interpretação agrônômica dos resultados e faixas de aceitabilidade de erros;
- 3) Propor modelos multivariados para diferenciação e quantificação de fósforo nas amostras de solos.

1.4 Justificativas

A empresa se posiciona como parceira dos agricultores interessados em levar a tecnologia para o campo, e tem como produto uma solução integrada e digital de agricultura de precisão. Essa plataforma oferece aos clientes a digitalização da propriedade rural, integrando-se as principais informações agrônômicas para otimização produtiva de suas culturas.

Em diferentes momentos da empresa, os principais desafios se alteraram entre

dificuldades tecnológicas e comerciais. O sucesso da implementação do AGLIBS, um instrumento especializado na determinação de parâmetros químicos do solo, baseia-se na sua capacidade em reproduzir resultados obtidos pela via úmida, e agronomicamente interpretáveis, com os menores erros possíveis. Isto é possível devido à modelagem do conjunto complexo de dados obtidos pela técnica; a quimiometria, e suas ferramentas estatísticas multivariadas, são a pedra fundamental para o sucesso da técnica. O presente trabalho busca aperfeiçoar a modelagem do elemento fósforo, devido a sua essencialidade na agricultura e aos desafios técnicos inerentes a sua determinação na matriz de solo utilizando a instrumentação proposta.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A agricultura e o solo

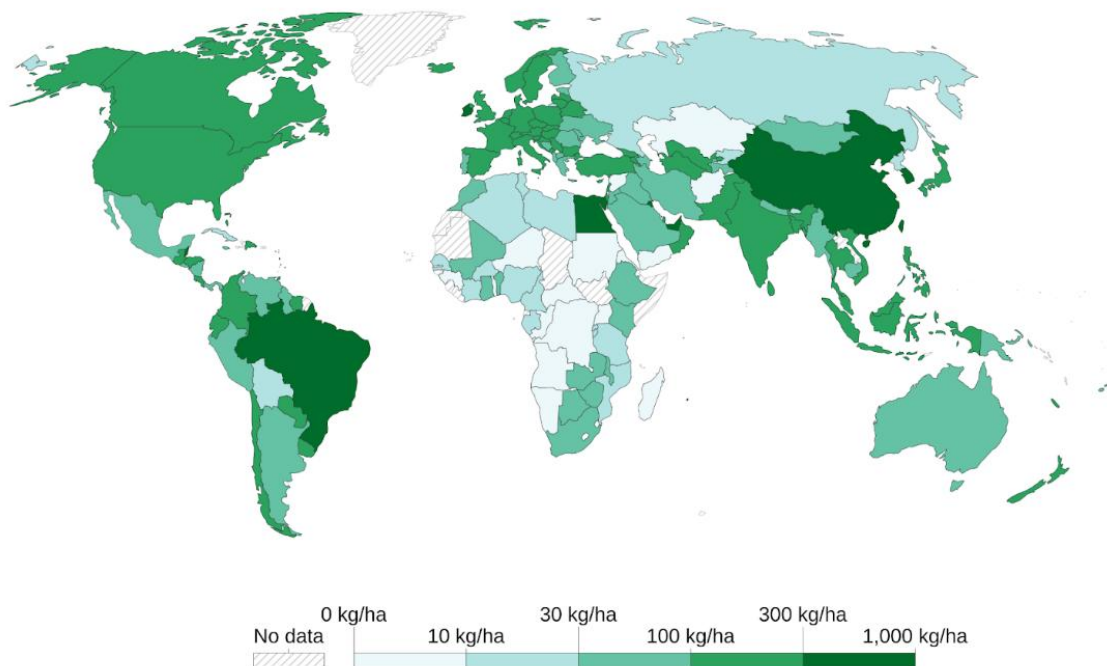
A noção humana de que a qualidade do solo é determinante na produção agrícola é tão antiga quanto a própria agricultura. Já a definição e quantificação dos parâmetros que aferem tal qualidade ao solo é mérito das práticas científicas desenvolvidas nos últimos dois séculos (Villas-Boas et al., 2019a). A manutenção da produtividade na agricultura contemporânea é altamente dependente do mercado de insumos químicos, que representa parcela considerável no custo dos alimentos e *commodities*: a soja produzida no Brasil, o principal produto de exportação em volume, pode ter cerca de 30% do seu custo de produção associado aos fertilizantes aplicados (Conab, 2021). O Brasil figura como um dos países com a maior taxa de aplicação de fertilizantes sintéticos por unidade de área (Figura 1), totalizando uma média de aproximadamente 320 kg por hectare em 2020 (Ritchie et al., 2022).

Figura 1 – Taxa média de aplicação de fertilizantes NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) por unidade de área agricultável (em quilogramas por hectare) no ano de 2020.

Fertilizer use per hectare of cropland, 2020

Application of all fertilizer products (including nitrogenous, potash, and phosphate fertilizers), measured in kilograms of total nutrient per hectare of cropland.

Our World
in Data



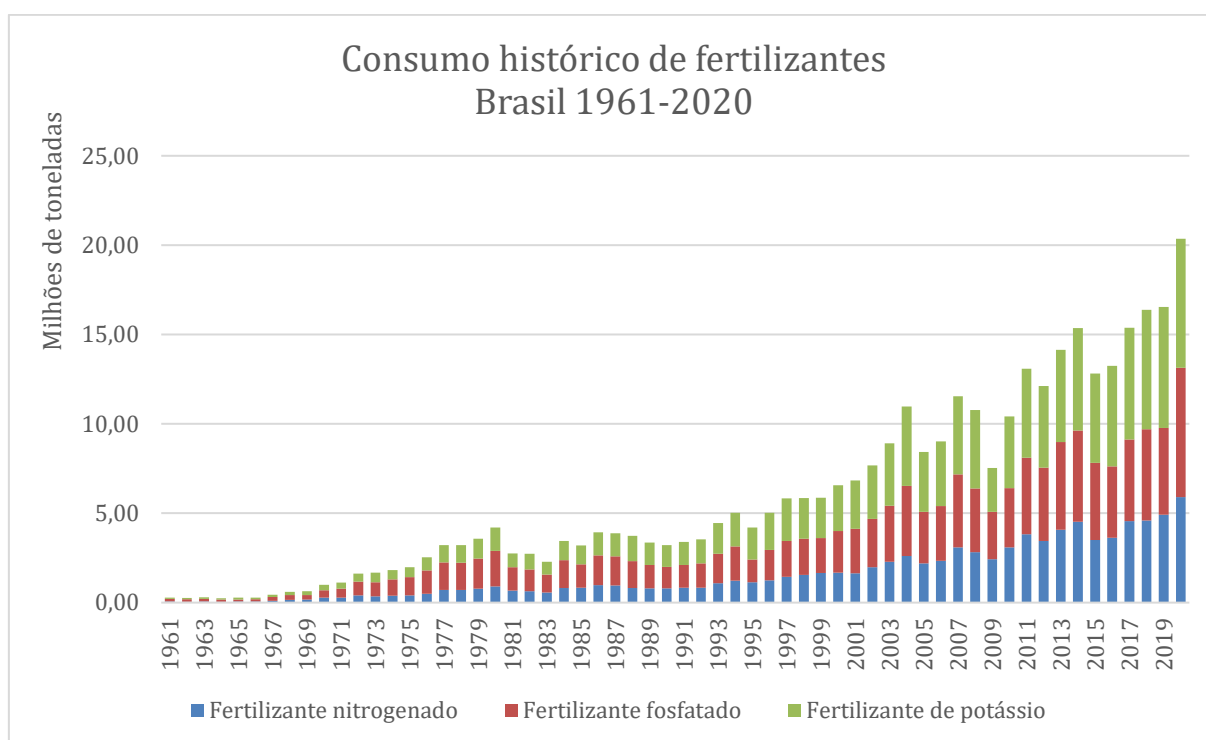
Source: Food and Agriculture Organization of the United Nations

OurWorldInData.org/fertilizers • CC BY

Fonte: Ritchie, 2022

Os fertilizantes sintéticos, ou minerais, chamados NPK são constituídos de sais de nitrogênio, potássio e fósforo misturados, ou em sua forma isolada, e aplicados diretamente no solo antes da semeadura. Para contextualizar a magnitude deste mercado, em 2020 o país atingiu a marca de mais de 20 milhões de toneladas de fertilizantes NPK consumidos em suas lavouras (Figura 2). Deste total, cerca de 80% dos fertilizantes sintéticos utilizados são importados (Agência Senado, 2022), o que torna os principais custos de produção atrelados ao câmbio e à volatilidade do mercado internacional.

Figura 2 – Série histórica somatória do consumo em toneladas de fertilizantes NPK por agricultores do Brasil.



Fonte: FAO, 2023

Diante deste cenário, de dependência dos insumos importados e fronteiras agrícolas limitadas, a agricultura de precisão se consolida como um sistema imprescindível para otimização de recursos e resultados.

2.2 O fósforo no solo

O elemento fósforo tem papel intimamente ligado a todas as formas de vida no planeta Terra. Está presente nas moléculas de ácido desoxirribonucleico (DNA) e de

adenosina trifosfato (ATP), ambas moléculas essenciais para manutenção da vida como conhecemos. Desde os primórdios da intervenção agrônômica por corretivos agrícolas, o elemento foi identificado como determinante para obtenção de bons indicadores de produtividade; sua deficiência no solo limita o crescimento das espécies vegetais e, por outro lado, sua aplicação como corretivo desperta preocupações ambientais: a erosão de solos com altos teores deste provoca a contaminação de aquíferos, com consequente eutrofização de depósitos de água superficiais próximos a áreas com manejo agrícola para alta produtividade (D. Foth, 1988).

Uma característica única deste elemento é a sua dinâmica de fixação no solo: é considerado de baixa mobilidade, ou baixa disponibilidade, devida a sua afinidade com minerais de ferro e alumínio presentes na argila (Sousa et al., 2002). Alguma compreensão da sua dinâmica é necessária para otimizar a utilização dos fertilizantes a base de fosfato, e abrange a discriminação entre suas formas inorgânica (P_i) e orgânica (P_o). Essas duas formas compõem o teor total do elemento no solo, as associações entre microrganismos e as raízes das culturas, que constituem a denominada rizosfera, até a sua absorção pelas raízes na forma de $H_2PO_4^-$ ou HPO_4^{2-} (Shen et al., 2011).

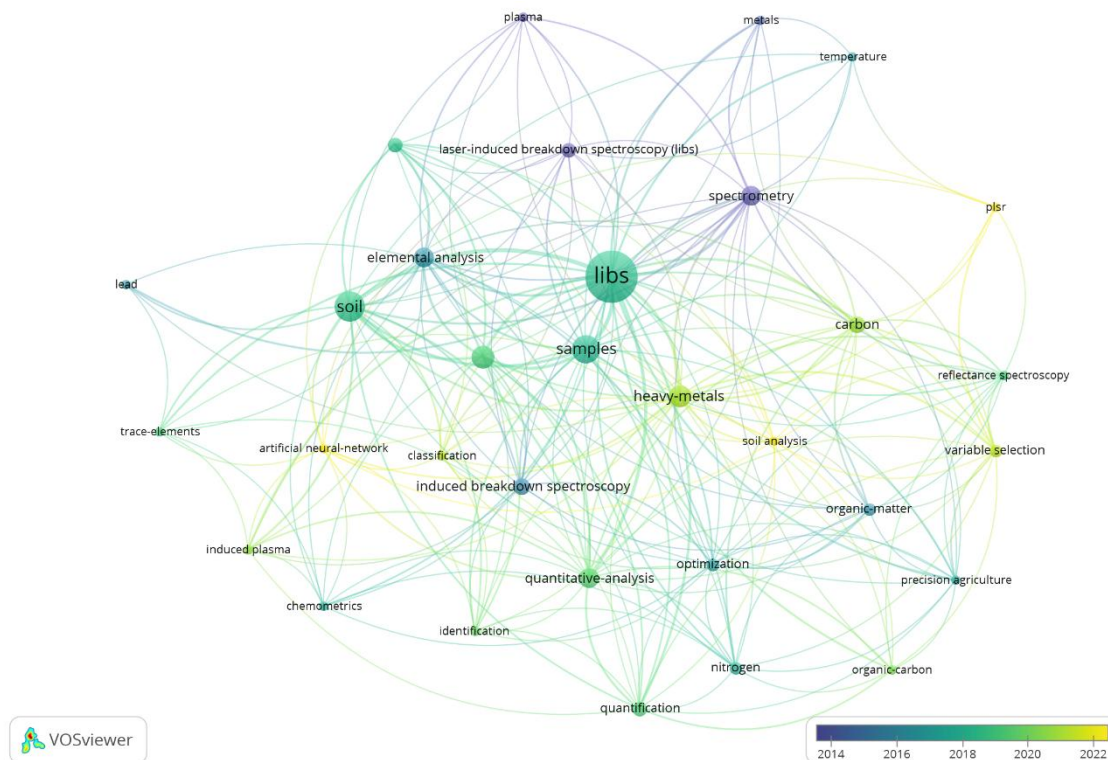
Dada a complexidade desta interação, espera-se que a quantidade disponível do elemento esteja correlacionada à outras características do solo, como o teor de matéria orgânica, micronutrientes, acidez e argila. A quantificação total ($P_{lável} + P_{não\ lável}$) do analito deve ser considerada com cautela, já que pode não representar uma informação relevante para uma posterior interpretação agrônômica.

2.3 LIBS na agricultura

A aplicação de técnicas de análise direta de amostras sólidas, como a LIBS, figura como emergente e promissora, uma vez que esta apresenta as seguintes vantagens: preparo reduzido de amostra, caráter multielementar, instrumentação portátil e caráter não-destrutivo (Costa et al., 2019). A potencialidade de aplicação da LIBS na caracterização de amostras de solos é expressiva dado o número de publicações recentes a respeito, e com destaque para as nacionais (Pontes, 2009; Senesi, 2018; Villas-Boas, 2019b; Tavares, 2022). Em um levantamento realizado na plataforma *Web of Science* (WOS) em 2024, foi possível identificar 781 publicações por meio das palavras-chave: LIBS and “soil” (Figura 3). Procurou-se pela aplicação

da instrumentação em análises de solo para finalidade ambiental em geral, sem restrição de elementos ou finalidade analítica.

Figura 3 – Mapa de co-ocorrências de palavras-chave entre publicações da base de dados *Web of Science*. As publicações analisadas continham ao menos as palavras-chave LIBS e “soil” – A busca pelas palavras-chave em periódicos encontrou 781 publicações na WoS.

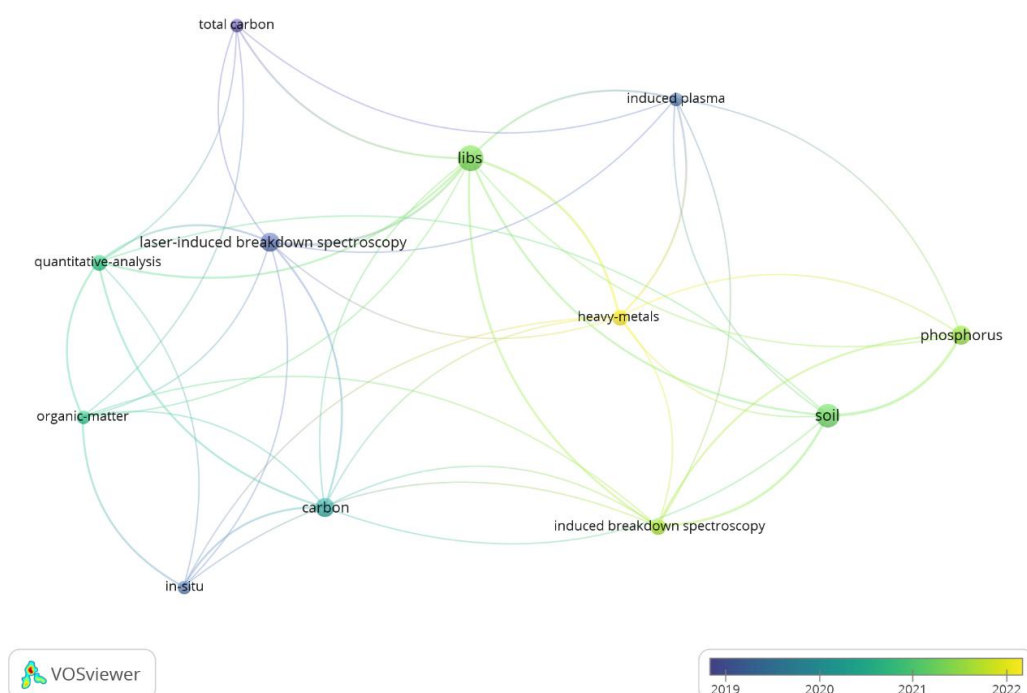


Fonte: Mapa bibliométrico gerado pelo *software* livre VOSviewer – Dados da *Web of Science*

Em análises agrônômicas, a LIBS já foi utilizada para a quantificação de carbono (Nicolodelli et al., 2014), os macronutrientes Ca (Rühlmann et al., 2018), K e Mg (Costa et al., 2020), os micronutrientes Cu, Fe e Zn (Zhou et al., 2021) e Mn (Wang et al., 2018), que juntos já cobrem mais da metade de informações relevantes em uma amostra de solo. Entretanto, a análise quantitativa destes parâmetros requer esforço considerável, figurando-se os seguintes desafios: inexistência de materiais de referência certificados quando são empregadas massas da ordem de μg (Costa et al., 2019), dificuldades na preparação e utilização de padrões de calibração, e concentrações baixas dos analitos de interesse no solo (0,5 a 100 mg/kg), o que torna os efeitos de matriz ainda mais críticos. Em outro levantamento realizado na *Web of Science*, inclui-se a palavra-chave “phosphorus” às outras citadas anteriormente: LIBS and “soil” and “phosphorus”, que resultou num total de apenas 26 publicações

encontradas na plataforma (Figura 4). Frente a carência de trabalhos que envolvem determinações de fósforo em solo utilizando-se a LIBS, e as demandas tecnológicas existentes na empresa, a investigação proposta pelo presente trabalho encontra sua justificativa ao explorar as possibilidades atuais que a técnica possui em determinar, e qualificar, este elemento na matriz de solo.

Figura 4 – Mapa de co-ocorrências de palavras-chave entre publicações da base de dados *Web of Science*. As publicações analisadas continham ao menos as palavras-chave LIBS e “soil” e “phosphorus” – A busca pelas palavras-chave em periódicos encontrou 26 publicações na WoS.



Fonte: Mapa bibliométrico gerado pelo *software* livre VOSviewer – Dados da *Web of Science*

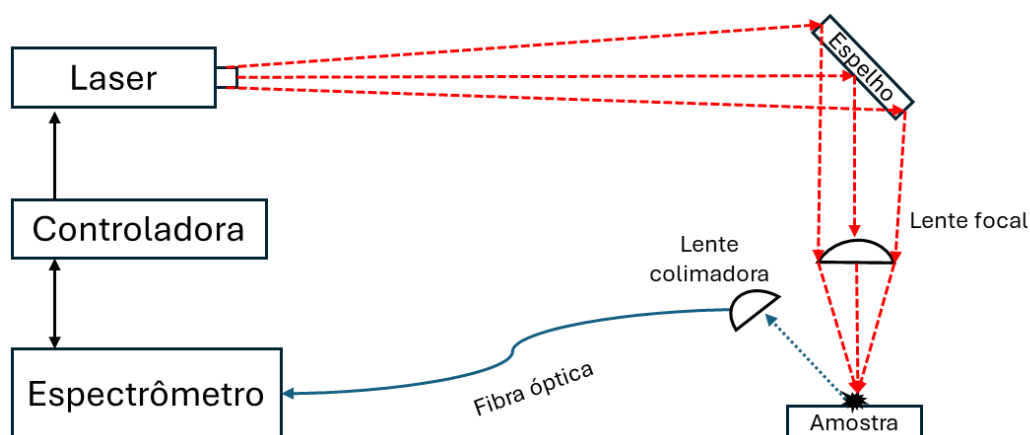
2.4A instrumentação LIBS

A utilização de laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*) como fonte de excitação para análises espectroscópicas se deu na década de 60, logo após a invenção do dispositivo. A excitação da matéria, por meio da irradiação de fótons focalizados em uma pequena área de um material, gera a vaporização e formação de um plasma transiente, onde átomos e íons constituintes emitem radiação característica (Noll, 2012).

A espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) é a técnica analítica consolidada pelo arranjo instrumental exposto na figura 5: a fonte de excitação é um dispositivo de laser, controlado para pulsar radiação em um sistema

óptico, que direciona e focaliza o feixe de fótons sobre uma área restrita da amostra.

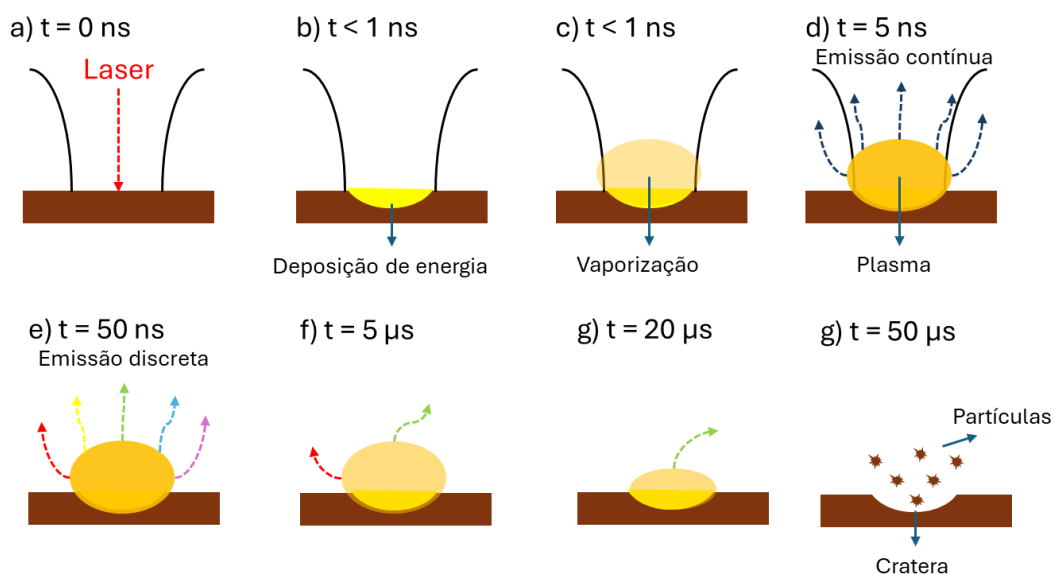
Figura 5 – Arranjo básico de um instrumento LIBS



Fonte: Adaptado de Noll, 2012

A interação entre os fótons e a amostra, que pode ser medida por meio da irradiância (W/cm^2), resulta na emissão de radiação pelas espécies excitadas. Os processos pelos quais a amostra passa, e o intervalo de tempo entre interação, vaporização, formação do plasma e decaimento está ilustrado na figura 6. Outro arranjo óptico é responsável por coletar a radiação de emissão da amostra e levá-la para um espectrômetro, que realiza a difração e registro dos comprimentos de onda da radiação captada pela fibra óptica.

Figura 6 – Etapas do fenômeno de interação entre a radiação emitida pelo laser e uma amostra sólida



Fonte: Adaptado de Noll, 2012

Os principais parâmetros da técnica estão relacionados ao laser, as janelas temporais de incidência e captação da radiação, e réplicas de medição sobre a área do material analisado. Quando alterados, podem influenciar em propriedades físico-químicas observadas no plasma gerado, conseqüentemente alteram a intensidade e qualidade de radiação emitida pelo material analisado. O ajuste destes parâmetros, de forma a captar um intervalo ótimo de emissão óptica do plasma, viabiliza a utilização da técnica em suas diversas aplicações. A Tabela 2 explica resumidamente estes parâmetros, bem como apresenta as unidades de medida associadas a cada um deles.

Tabela 2 – Principais parâmetros LIBS

Parâmetro	Descrição	Unidade de medida
Comprimento de onda do laser	Caracteriza a faixa espectral do laser utilizado	nm (nanômetros)
Energia do pulso	Energia total em cada pulso de laser	mJ (milijoules)
Duração do pulso	Tempo de duração do pulso	ns (nanossegundos)
Frequência de repetição	Número de pulsos por segundo	Hz (Hertz)
Fluência	Energia do laser por área de amostra	J/cm ² (joules por centímetro quadrado)
Diâmetro do feixe	Tamanho do feixe incidente na amostra	µm (micrômetros)
Distância focal	Distância entre lente e seu ponto focal	mm (milímetros)
Tempo de atraso (delay time)	Intervalo entre pulso e início da aquisição de sinal	µs (microssegundos)
Tempo de integração	Intervalo de tempo que o detector coleta emissão do plasma	µs (microssegundos)
Número de pulsos (repetições)	Quantidade de pulsos para compor média da medição	adimensional
Taxa de ablação	Quantidade de material da amostra removido por pulso	µg/pulso (microgramas por pulso)

Fonte: Noll, 2012

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A elaboração do modelo para determinação de fósforo em solo utilizando a LIBS requer a obtenção de dados de referência sobre as amostras de solo, utilizando-se métodos padronizados em cada etapa de manuseio da amostra. A qualidade e coerência dos resultados obtidos influenciará na qualidade do modelo, bem como a representatividade do conjunto de amostras que será escolhido para propor os modelos de calibração (*training sets*).

3.1 Seleção do conjunto, coleta e recepção das amostras

Escolheu-se como área de estudo amostras provenientes de um projeto comercial da empresa, cujos detalhes não serão revelados por questões de confidencialidade. Ao todo foram analisadas 393 amostras de solo, coletadas em uma área que totaliza aproximadamente 5000 hectares ($5,0 \cdot 10^7 \text{ m}^2$) no interior dos estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Minas Gerais. As coletas de solo para análises agrônômicas são definidas por pontos; a amostragem deste projeto foi realizada em três estratos de profundidade (0-20, 20-40 e 40-60 cm) por ponto. Cada ponto selecionado trabalhou-se com três amostras, as quais esperava-se um comportamento de redução da concentração de fósforo entre a amostra coletada na camada mais superficial e as demais profundidades.

As amostras recebidas do campo foram acondicionadas individualmente em pratos plásticos, expostas para secagem em local coberto por 24 h, à temperatura ambiente, e então submetidas ao moinho de martelo e peneira de 2 mm de abertura (Figura 7). A fração de solo que passa pela peneira, e identificada em embalagem plástica do tipo *zip-lock*, constitui a forma final a partir da qual o material foi submetido à análise.

Figura 7 – Sequência de imagens que exhibe o planejamento experimental, a coleta de solo, secagem e moagem.



Fonte: Acervo pessoal

3.2 Determinação de P-extraível, por extração duplo-ácida (Mehlich-1)

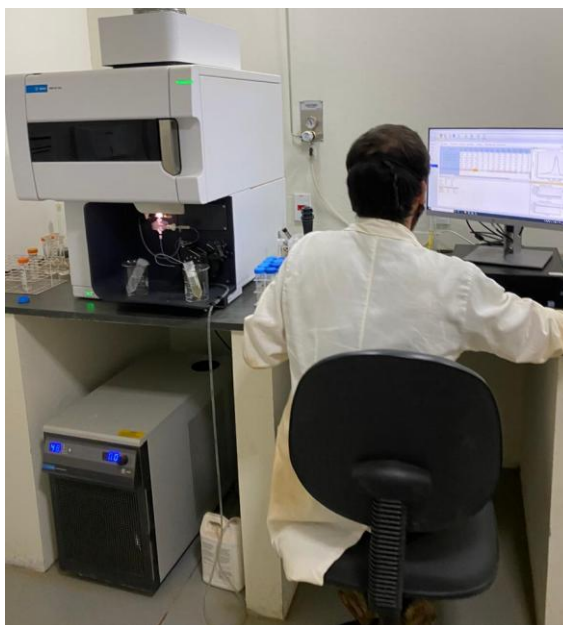
Esta etapa é crucial para a qualidade do modelo que será proposto, uma vez que todos os dados gerados pela LIBS foram relacionados, por meio dos modelos de regressão, aos resultados obtidos pelo método de referência. Escolheu-se a determinação de P extraível (P-ext) por extração duplo-ácida (Mehlich-1), uma vez que é um método amplamente difundido entre laboratórios de solos brasileiros para a avaliação de P em solos (Da Silva et al., 2009). É considerado um método relativamente simples, tanto nas etapas dos procedimentos como em número de reagentes empregados.

Utiliza-se uma porção de 10 cm³ de solo acrescentada à 100 mL de uma

solução 0,05 mol/L de HCl e 0,025 mol/L de H₂SO₄ (Mehlich-1). A suspensão é extraída por agitação durante 5 min à 220 rpm, e colocada em repouso para decantação por um pernoite. O sobrenadante é pipetado para tubo Falcon e levado para determinação elementar em ICP OES. A determinação quantitativa de fósforo elementar foi realizada pelo equipamento Agilent 5800 (Figura 8), utilizando-se o comprimento de onda de emissão de P I 213,619 nm.

O instrumento foi calibrado com 9 soluções padrão, sendo a primeira apenas a solução de Mehlich-1 (solução branco), e o restante com adição do padrão elementar de fósforo (Inorganic Ventures/VGP1) variável entre 0,1 e 12,8 mg/L de P. Os valores obtidos por este procedimento constituirão o vetor de dados **y** do conjunto de calibração (*training set*) e validação.

Figura 8 – Analista ao lado do equipamento ICP OES Agilent 5800.



Fonte: Acervo pessoal

3.3 Aquisição de dados pela LIBS

O equivalente a 5,6 g de solo é utilizado para confecção das pastilhas que são submetidas à análise direta: o solo é acomodado em um conjunto metálico cilíndrico de 2,8 cm de diâmetro por 3,6 mm de profundidade. Ele é levado para prensa hidráulica, que opera com carga de 8 ton durante 3 s (Figura 9). Em seguida, a amostra é analisada diretamente pelo equipamento: 55 pulsos de laser Nd:YAG 1064 nm, com energia máxima de 20 mJ por pulso e frequência de 10 Hz.

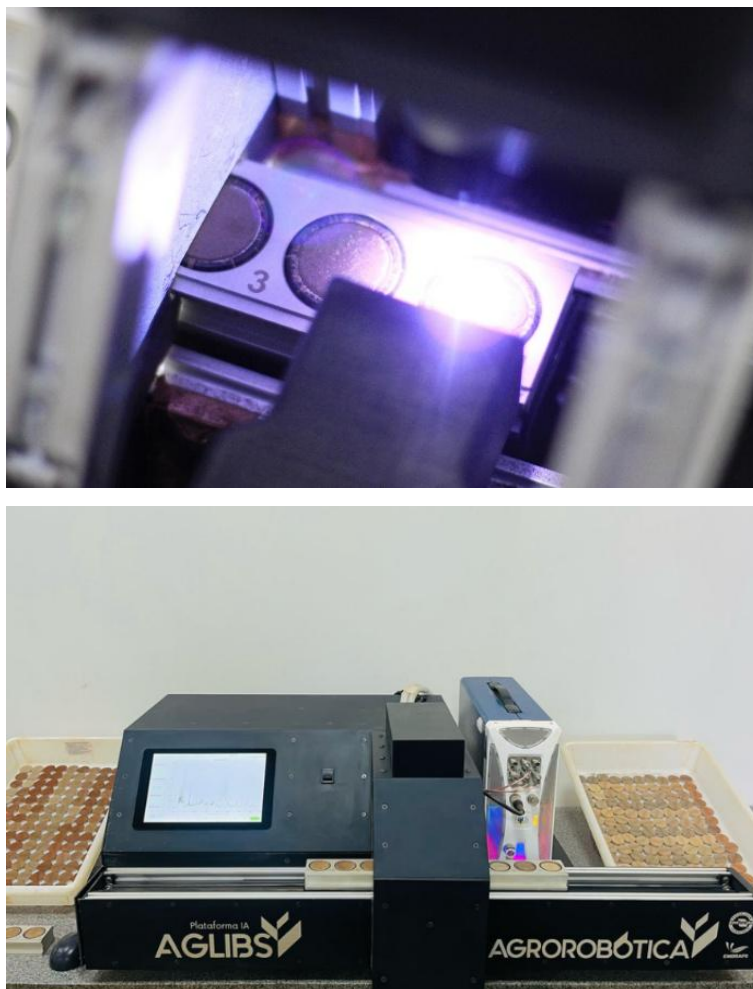
Figura 9 – Sequência de imagens da pesagem, preparação e pós prensagem das amostras LIBS.



Fonte: Acervo pessoal

A radiação emitida pelo plasma (Figura 10) é coletada por uma fibra óptica e levada para um espectrômetro, que difrata a radiação incidente em direção ao detector de estado sólido (CCD), que registra a intensidade dos comprimentos de onda entre 190,00 e 974,94 nm, com resolução média de 0,06 nm. O espectro obtido pelo sistema AGLIBS de uma amostra é registrado em computador por meio de uma matriz de dados, contendo 13671 linhas (os comprimentos de onda) e 55 colunas (os 55 espectros coletados para cada amostra).

Figura 10 – Foto da interação entre o laser e a amostra. Abaixo, o equipamento AGLIBS 2.0 da Agrorobótica.



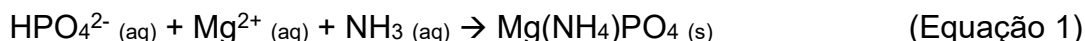
Fonte: Acervo pessoal

3.4 Preparo alternativo de amostra para confecção de pastilhas LIBS

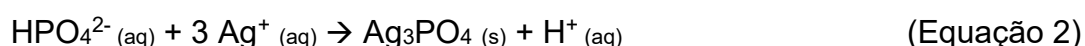
Apesar do preceito básico da LIBS ser o mínimo ou nenhum preparo de amostra, decidiu-se experimentar rotas de pré-concentração do analito, com o objetivo de aumentar seu sinal instrumental em meio a uma matriz com tantos interferentes.

3.4.1 Precipitação de fosfato no solo

Esta alternativa baseia-se na precipitação de $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ a partir do extrato obtido em extração duplo ácida (descrito no item 4.2.1). O precipitado branco cristalino pode ser obtido a partir da adição de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e NH_4NO_3 em uma solução aquosa de NH_3 (Equação 1), no qual a espécie $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pode ser produzida e precipitada em solução de 2,5% de amônia (Vogel, 1997).



O sal obtido pode ser separado da solução, seco e misturado com NaCl ultrapuro para confecção de pastilhas e posterior análise em LIBS. No caso desta pré-concentração se mostrar ineficiente para melhoria do sinal analítico, o precipitado obtido na equação 1 pode ser tratado com uma solução de AgNO_3 em presença de algumas gotas de ácido acético diluído, para a formação do precipitado amarelo de Ag_3PO_4 (Equação 2).



Abre-se também espaço para a determinação indireta do teor de fósforo por meio da avaliação de intensidade das linhas de emissão do elemento prata.

3.4.2 Pastilha de resina extratora de íons

Esta abordagem adota o difundido método da resina trocadora de íons (Raij et. al, 2011) como primeira etapa de preparo de amostra. O método transfere o fósforo lábil presente no solo em forma de íons ortofosfato para a resina: é utilizada 2,5 cm³ de resina aniônica (IRA-400) para 2,5 cm³ de solo em 25 mL de água deionizada. A mistura é levada a agitação sob 220 rpm durante 16 h. Após o período, a mistura é vertida em peneira de poliéster de 0,4 m de abertura e lavada com água deionizada, para remoção da argila.

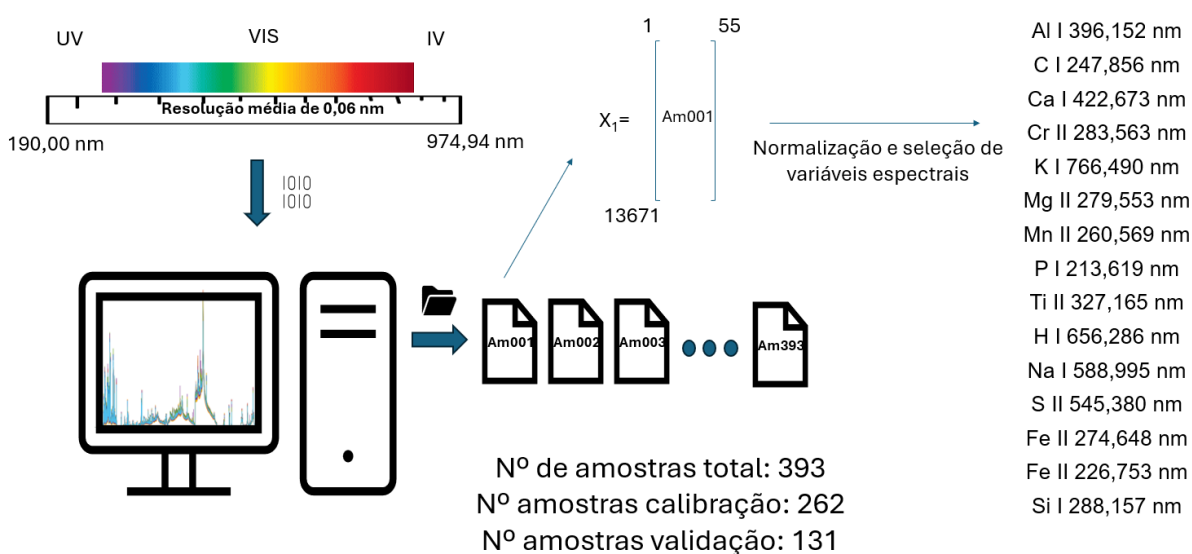
A adaptação leva em consideração apenas estas etapas descritas anteriormente do método original. A partir daí, a mistura de resinas de cada uma das amostras foi levada para filtração e secagem ao ar e temperatura ambiente, em seguida acondicionada em frascos de poliéster. Posteriormente, foram partilhadas para aquisição espectral via LIBS, conforme procedimento descrito no item 4.3.

3.5 Tratamento e análise de dados

Cada matriz de dados, ou cada amostra, é submetida a um pré-tratamento: 12 tipos de normalização individuais (Castro, 2016) foram testadas para combinação das 55 réplicas de cada amostra; os 12 espectros médios ou somados obtidos por amostra são agrupados em uma só matriz (matriz **X**); as áreas de interesse do espectro são integradas na etapa chamada seleção de variáveis, e a busca por estas áreas tem em

vista o comprimento de onda da emissão atômica ou iônica (Figura 11), obtendo-se então uma nova matriz com o valor numérico da área do sinal integrado. Esta matriz resultante, em que se associa o sinal integrado a uma emissão atômica ou iônica, é denominada variável do modelo: ao todo, o presente trabalho selecionou 15 variáveis espectrais de interesse para proposição dos modelos, sendo cada uma atribuída a uma diferente linha de emissão de elementos comumente encontrados nos solos, como Al, C, Ca, Fe, Mg, Mn, P e Si.

Figura 11 – Resumo gráfico da aquisição e tratamentos de dados espectrais de uma amostra.



Fonte: Autoria própria

Antes de iniciar a modelagem, as 393 amostras analisadas foram separadas em dois grupos: 262 compõem o conjunto de calibração (*training set*), enquanto 131 amostras integram o conjunto de validação (*validation set*). Esta divisão teve como critério: (1) a variação de concentrações de P disponível no solo de 10 a 150 mg/dm³, (2) ambos os conjuntos de amostras com concentrações normalmente distribuídas ao longo desta faixa. Para possibilidade de comparação entre os modelos, os mesmos conjuntos foram utilizados para calibrar e validar cada uma das técnicas de regressão e classificação que serão discutidas nas próximas seções. Para aplicação das técnicas de classificação, os conjuntos de quantificação foram preservados, excluindo-se amostras com a finalidade de obter maior balanceamento entre as classes. Avaliou-se os modelos de classificação com conjuntos de calibração e validação com 154 e 76 amostras, respectivamente.

3.5.1 Regressão linear univariada

Neste caso apenas uma variável do espectro é selecionada e modelada em função das concentrações conhecidas das amostras do conjunto de calibração (Equação 3).

$$x \approx c \cdot s \quad (\text{Equação 3})$$

O termo x é um vetor que corresponde ao sinal instrumental. No experimento, a variável corresponde a área integrada do espectro centrada à 213,74 nm, decorrente da linha de emissão P I 213,619 nm. Já o vetor c corresponde às concentrações das amostras. O comprimento dos vetores é igual ao número de amostras utilizadas, e o valor de s é determinado pelo cálculo de regressão dos mínimos quadrados.

3.5.2 Multiple linear regression (MLR)

A *multiple linear regression* possui o mesmo princípio de cálculo de regressão linear da seção anterior, com a diferença que são atribuídos diferentes coeficientes às múltiplas variáveis independentes do modelo (Equação 4). As vantagens de adotar modelos lineares multivariados estão associados a não colinearidade conhecida entre as variáveis, técnicas analíticas com múltiplos sensores, matrizes com muitos componentes desconhecidos ou interferentes (Brereton, 2003).

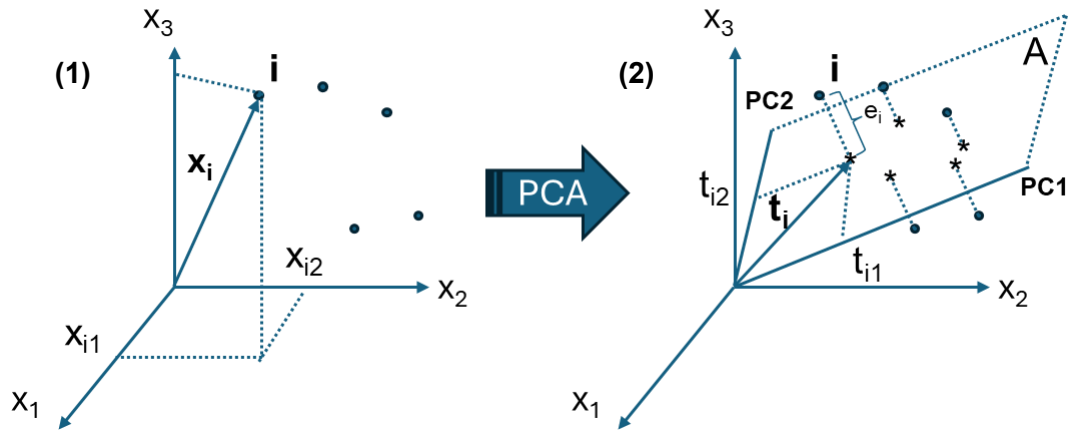
$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \dots + \beta_p x_{ip} + \epsilon_i = x_i^T \beta + \epsilon_i \quad (\text{Equação 4})$$

Um dos objetivos do trabalho foi encontrar regiões do espectro de solo no equipamento AGLIBS 2.0 da Agrorobótica que pudessem ser fontes de informação correlata para determinação de P extraível – em outras palavras, variáveis para os modelos multivariados, como MLR ou outros a seguir – Regressão pelo método das componentes principais (*principal components regression*, PCR)

3.5.3 Regressão de componentes principais (PCR)

O método de análise de componentes principais (PCA) foi proposto por Karl Pearson em 1901, e é hoje um dos mais conhecidos e utilizados na análise multivariada e quimiometria. O método projeta e comprime os dados (Figura 12) de forma a gerar um novo subespaço A, definido por dois novos eixos PC1 e PC2, cujas direções indicam máxima dispersão dos dados (Ferreira, 2022).

Figura 12 – Representação gráfica da PCA: **(1)** Amostras i com suas coordenadas (x_{i1}, x_{i2}, x_{i3}) no espaço tridimensional. **(2)** Representação gráfica da projeção das amostras no subespaço A gerado pelas componentes principais PC1 e PC2; t_i é o vetor de escores da amostra i definido no plano das PC; t_{i1} e t_{i2} são as coordenadas (escores) de i no plano; e_i é o vetor de resíduos, ortogonal ao plano A .



Fonte: Adaptado de Ferreira, 2022

O subespaço A é gerado por PC1 e PC2, e as amostras (i) são projetadas sobre A de forma a calcularmos para cada amostra o vetor de resíduos (e_i) e o vetor de escores (t_i). As equações 5 e 6 expressam as duas etapas da construção do modelo de regressão.

$$X = T_A L_A^T + E \quad (\text{Equação 5})$$

Após a decomposição e análise das PC de X , a matriz de pesos (L_A) forma uma base ortonormal para o espaço-linha de X . Por sua vez, a matriz de escores (T_A) forma uma base ortogonal para o espaço coluna de X . A matriz resíduo (E) contém informações de X não incluídas na modelagem.

$$y = T_A q + e \quad (\text{Equação 6})$$

O vetor de regressão (q) é calculado pelo método de mínimos quadrados, como é feito pelo método MLR. Dentre as vantagens do método aplicado à resolução de problemas analíticos, a literatura reporta a remoção de ruídos decorrentes da decomposição e compressão dos dados instrumentais. Entretanto, a modelagem não leva em consideração o vetor y no cálculo dos fatores – os coeficientes das variáveis

– o que pode resultar em maior fragilidade deste modelo nos casos em que o sinal do analito é baixo, e mais fatores devem ser incluídos.

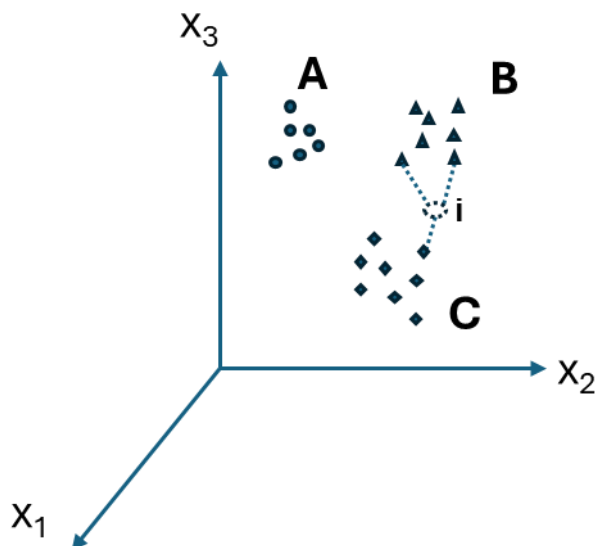
3.5.4 *Partial least squares regression (PLSR)*

Testou-se o algoritmo de *partial least squares regression* (PLSR), um método de aprendizado de máquina que estabelece relação entre múltiplos preditores $\mathbf{X}$ e respostas $\mathbf{Y}$, a partir do cálculo de um novo conjunto de variáveis latentes não correlacionadas. Diferentemente do PCR, o modelo PLS é definido de modo a variância do vetor x explicar a previsão da variável independente y , incluindo informação da propriedade de interesse no cálculo de variáveis latentes (Ferreira, 2015).

3.5.5 *K-nearest neighbors (KNN)*

O *K-nearest neighbors* (KNN) é um método estatístico de reconhecimento de padrões supervisionado e não probabilístico. A partir do conjunto de calibração (*training set*) de amostras com classes definidas e conhecidas, uma amostra é excluída e então é classificada utilizando-se as amostras restantes. O cálculo realizado é a partir das distâncias entre a posição da amostra no conjunto e todas as outras amostras no conjunto n -dimensional (Figura 13). Neste trabalho foi utilizado a distância euclidiana para definição do modelo KNN, e predição do conjunto de validação. O modelo de classificação requer a pré atribuição de classes discretas entre as amostras analisadas. Foi atribuída a cada amostra uma classe: (1) para amostras com concentrações deficitárias de fósforo disponível; (2) para amostras com concentrações satisfatórias de fósforo disponível, atribuídos a partir da interpretação agrônômica dos valores determinados de P extraível e o teor de argila.

Figura 13 – Representação gráfica do KNN: classificar a amostra *i* entre as três classes A, B e C é dependente do número de seus vizinhos. Neste exemplo, se adotado dois vizinhos ela é classificada como C, ou B se adotado três vizinhos.



Fonte: Adaptado de Ferreira, 2022

3.5.6 *Soft independent modelling of class analogies (SIMCA)*

Este método foi proposto por Svante Wold (Wold, 1976). Diferentemente do KNN, baseado nas distâncias entre amostras, um modelo de componentes principais é ajustado a cada classe atribuída as amostras do conjunto de calibração. É também um método de análise supervisionado, mas possui distribuição probabilística no grau de certeza da classificação. Isso significa, na prática, que amostras podem ser preditas como pertencentes a nenhuma classe das atribuídas durante a calibração do modelo.

3.5.7 *PLS discriminant analysis (PLS-DA)*

A análise discriminante pelos métodos de quadrados mínimos parciais utiliza o mesmo algoritmo PLSR discutido anteriormente, mas o vetor y é construído com base nas classes das amostras do conjunto de calibração. O vetor passa a ser uma matriz de dimensões $(I \times L)$, onde L são as classes envolvidas e I as amostras. Desta forma, são igualados a 1 ou a 0 de acordo com o pertencimento de cada amostra (linha) a cada classe (coluna).

Para critério de comparação entre modelos, as variáveis utilizadas para todos os modelos de quantificação e classificação descritos anteriormente, bem como normalização, foram iguais. Os parâmetros finais para avaliação dos resultados

quantitativos foram os erros médios padrão de calibração (*standard error of calibration*, SEC) e validação (*standard error of validation*, SEV). Para avaliar os resultados dos modelos de classificação, avaliou-se a matriz de confusão das predições calculadas no conjunto de calibração, durante o treinamento do modelo, e no conjunto de amostras destinado a validação das predições (não incluídas para treinar o modelo). Nesta matriz, a diagonal principal indica o número de amostras corretamente atribuídas a determinada classe. A partir destes percentuais, calculou-se a exatidão do modelo para determinação de cada uma das classes.

4. RESULTADOS

4.1 Determinações pelo método de referência

Os parâmetros analíticos utilizados na determinação de fósforo por ICP OES seguiram em conformidade com o procedimento operacional padrão adotado pelo laboratório (Tabela 3). A calibração do instrumento foi realizada por regressão linear, a partir de três medições da intensidade de emissão de cada uma das soluções padrão compatibilizadas com a matriz (solução de Mehlich-1). Obteve-se equação de regressão linear com ótimo ajuste ($R^2=0,999$), com um limite de quantificação de $0,45 \text{ mg/dm}^3$. Três amostras provenientes do ensaio de proficiência promovido pela EMBRAPA Solos, o PAQLF (Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios), serviram para avaliação de exatidão do método: obteve-se 92%, 102% e 106% de recuperação na determinação das amostras PAQLF 320/21, PAQLF 336/22, e PAQLF 347/23, com valores certificados (P Mehlich) de $3,1 \pm 0,7 \text{ mg/dm}^3$, $12,6 \pm 0,7 \text{ mg/dm}^3$, $45,8 \pm 3,1 \text{ mg/dm}^3$, respectivamente.

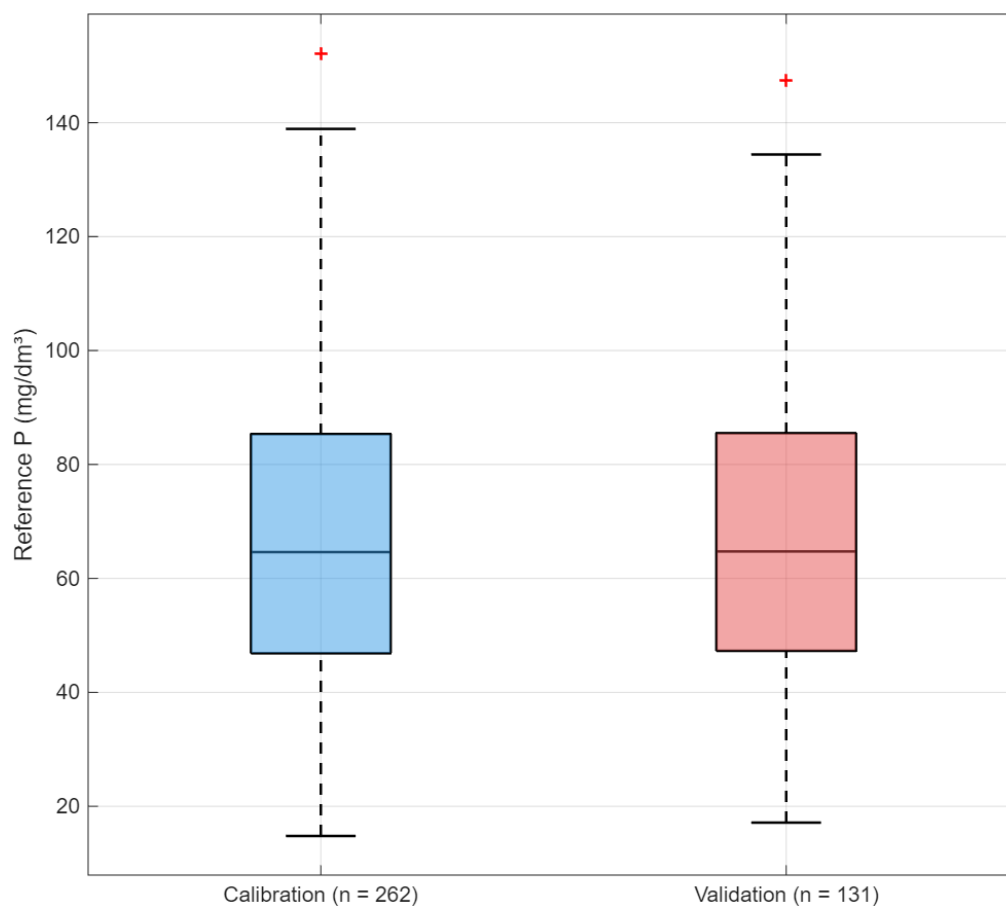
Tabela 3 – Dados sobre os parâmetros instrumentais do método utilizado para determinação de P por ICP OES nos extratos de Mehlich-1 das amostras.

Parâmetro do Instrumento	Condições Operacionais
Atraso de captação do sinal (s)	7
Tempo de estabilização da bomba (s)	10
Tempo de integração (s)	5
Potência aplicada na rádio frequência (kW)	1,2
Fluxo de gás auxiliar (L/min)	1,0
Fluxo de gás no nebulizador (L/min)	0,70
Fluxo de gás de plasma (L/min)	12
Orientação da observação	Radial
Altura de observação (mm)	10
Comprimento de onda do elemento (nm)	213,619

Fonte: Experimento

A atribuição das amostras ao conjunto de calibração e validação foi feita após a determinação de P disponível em todo conjunto amostral (Figura 14). Preconizou-se que ambos os conjuntos deveriam conter concentrações do analito distribuídas de forma similar ao longo de toda a faixa de concentrações contemplada, conforme o diagrama boxplot mostrado na Figura 14. A concentração média de P-ext encontrado nas amostras foi de $67,2 \text{ mg/dm}^3$ (Tabela 4), parâmetro que será considerado para avaliar os erros padrão obtidos pelos modelos de quantificação posteriormente.

Figura 14 – Boxplot das concentrações de P-ext nas 393 amostras de solo determinadas por ICP OES, divididas em conjuntos de calibração (n=262) e validação (n=131).



Fonte: Experimento

Tabela 4 – Estatística descritiva das 393 amostras com P-ext determinados em ICP OES.

<i>P-ext em mg/dm³</i>	
Média	67,2
Mediana	64,7
Moda	40,1
Desvio padrão	26,7
Variância	715,9
Curtose	-0,29
Assimetria	0,42
Amplitude	137,4
Mínimo	14,79
Máximo	152,2

Fonte: Experimento

4.2 Preparo de amostra alternativo

4.2.1 Precipitação de fosfato no solo

Havia expectativa de que 10 mL de extrato fornecesse entre 50 e 100 mg de precipitado, o que não se concretizou experimentalmente. Um experimento fatorial foi planejado e executado para avaliar a influência dos reagentes utilizados e os resultados obtidos (Tabela 5). O precipitante AgNO_3 adicionado ao final, em excesso, não teve influência avaliada. A mesma amostra foi utilizada para os 7 experimentos, a partir de um preparo comum (20 cm³ solo em 200 mL de solução), com teor de fósforo disponível quantificado por ICP OES de 668 mg/dm³ (~0,07%).

Tabela 5 – Resultados das pesagens finais dos ensaios de precipitação. V1 = $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 256,41 g/mol e V2 = NH_4NO_3 80,04 g/mol.

Experimento	Cod V1	Cod V2	Volume V1 (mL)	Volume V2 (mL)	Massa precipitado (mg)
1	-1	-1	5,0	5,0	6,7
2	-1	1	5,0	10,0	4,8
3	0	0	7,5	7,5	6,0
4	0	0	7,5	7,5	5,6
5	0	0	7,5	7,5	6,3
6	1	-1	10,0	5,0	5,0
7	1	1	10,0	10,0	5,7

Fonte: Experimento

Os resultados mostraram que não houve nenhuma diferença significativa entre os tratamentos, tampouco em laboratório pode-se notar qualquer presença relevante de precipitado que pudesse considerar levar adiante as próximas etapas: misturar os precipitados com sal ultrapuro de sódio, confeccionar pastilhas e avaliar o sinal em LIBS.

4.2.2 Pastilhas de resina trocadora de íons

Selecionou-se duas amostras do ensaio de proficiência do IAC com concentrações de P distintas, e uma amostra para representar o branco analítico de preparo, que corresponde a resina sem solo extraído (Figura 15). Não houve anomalias durante o preparo das pastilhas, e o procedimento seguiu os parâmetros descritos para as amostras de solo, o que provocou otimismo quanto a abordagem.

Figura 15 – Amostras para medida em AGLIBS confeccionadas a partir de resina aniônica.



Fonte: Autor

Entretanto, os primeiros problemas ocorreram 48 h após a confecção das pastilhas: (1) os grânulos da resina se expandiram, e a amostra perdeu uma parte da coesão conferida pela compressão do preparo; (2) com isso, a amostra passou a perder material devido à instabilidade; (3) durante a medição em LIBS, 72 h depois do preparo, a ablação do laser desagregou completamente o material, o que gerou grandes flutuações de sinal e impossibilitou reprodutibilidade de aquisição de espectros durante a medida de uma mesma amostra.

A expansão da resina foi atribuída a variações de umidade no laboratório, bem como o acondicionamento não apropriado das amostras. O tempo para medição teve impacto e deve ser levado em consideração para futuros testes. Apesar de inconclusivo, a percepção geral é que se trata de uma alternativa que deve ser explorada mais a fundo aos interessados, por acessar o fósforo disponível do solo por LIBS sem necessariamente promover melhorias instrumentais.

4.3 LIBS

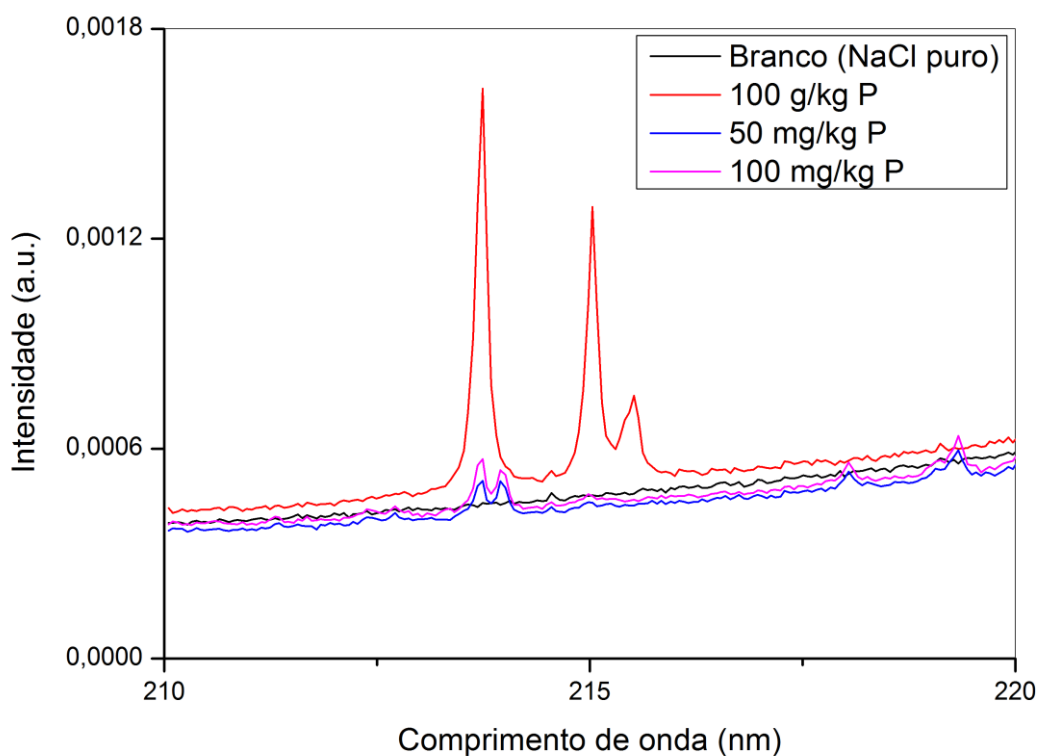
Sabia-se desde o início do projeto a dificuldade de integração do sinal da linha de emissão P I 213,619 nm no arranjo instrumental disponível. Idealmente, tendo-se P como analito presente em matriz homogênea e pouco complexa, na ordem de g/kg, é provável que o sinal desta linha de emissão seja facilmente integrável, elaborando-se um modelo univariado com a área do sinal para quantificar o elemento. Em cenário totalmente contrário, em uma matriz como o solo – diferentes composições minerais, misturas de granulometrias e teores elementares relativos – deve-se utilizar modelos

quimiométricos multivariados para extrair informação analítica relevante dos dados obtidos por LIBS.

4.3.1 Testes de sensibilidade da linha P I 213,619 nm no AGLIBS

Com o objetivo de identificar a linha de emissão do elemento fósforo no espectrômetro do equipamento, calcular seu desvio na escala em nm, e estimar sensibilidade a partir da variabilidade de concentração de P em amostras, elaborou-se o seguinte experimento: (1) 4 amostras foram confeccionadas a partir da mistura de sais puros de NaCl e KH_2PO_4 , sendo a primeira NaCl puro (branco analítico); (2) outras duas amostras com 50 e 100 mg/kg de P adicionado em razão de massa da mistura; (3) a última amostra com 10% (100 g/kg) de P em NaCl. Os resultados (Figura 16) mostram uma seção do espectro, centralizada no que supostamente seria a linha de emissão P I 213,619 nm, bem como a variação do sinal de acordo com as diferentes concentrações.

Figura 16 – Sinal da emissão P I 213,619 nm no equipamento AGLIBS 2.0 em amostras de NaCl adicionadas com KH_2PO_4 .

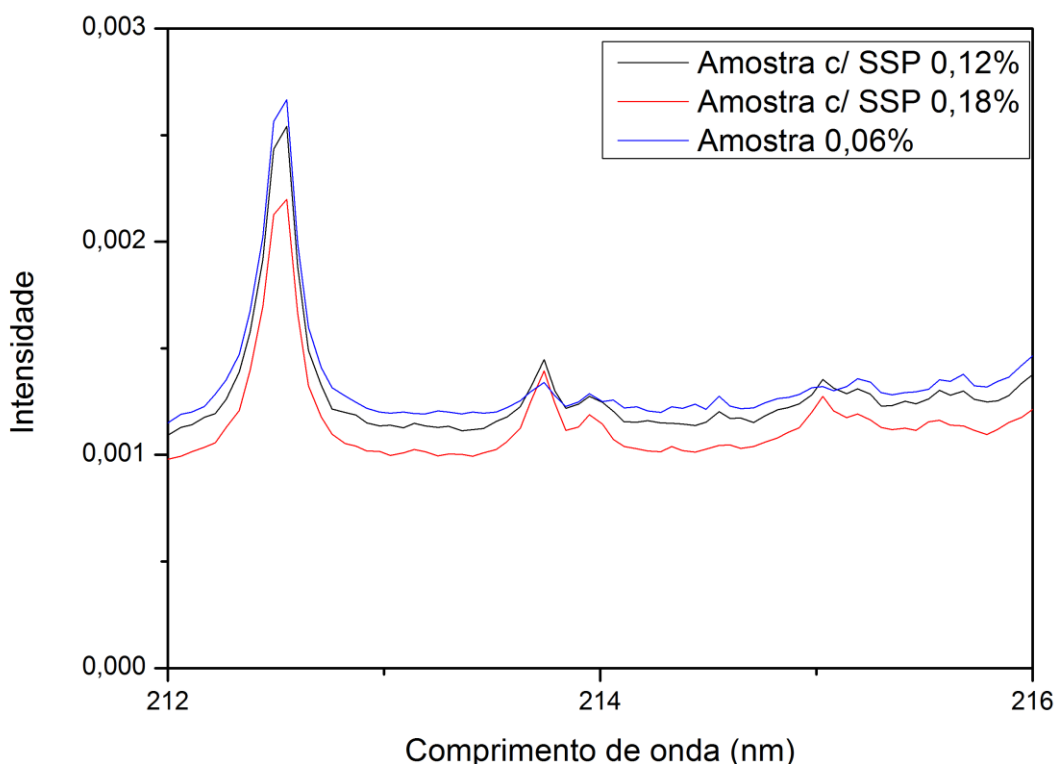


Fonte: Experimento

Foi observado que o valor no eixo x, em que sinal considerado como de emissão da linha atingisse o máximo de sinal em y, foi de 213,74 nm, estimando-se o desalinhamento do espectrômetro com relação a linha de referência equivalente a 0,12 nm. Observou-se também que as amostras de 50 e 100 mg/kg, apesar de distinguíveis entre si, encontram-se no limite do instrumento em diferenciar sinal de ruído. É importante pontuar a condição de idealidade: matriz homogênea, com poucos interferentes e alta densidade de elétrons devido a matriz de NaCl pura.

Um segundo experimento foi realizado com objetivo de avaliar a linha de emissão, devidamente identificada no instrumento, com amostras de solo acrescidas de fosfato super-simples (SSP). O SSP é um fertilizante fosfatado comercializado que foi aplicado em duas dosagens diferentes de uma mesma amostra, totalizando três amostras no experimento (Figura 17). A amostra original possui teor de 638 mg/dm³ de P (aprox. 0,06% m/m). O SSP foi adicionado de forma as amostras conterem teores de aproximadamente 0,12 e 0,18 % m/m de P.

Figura 17 – Perfil do sinal centrado em 213,74 nm entre a amostra de solo original (0,06%) e as amostras adicionadas em dois níveis de SSP.



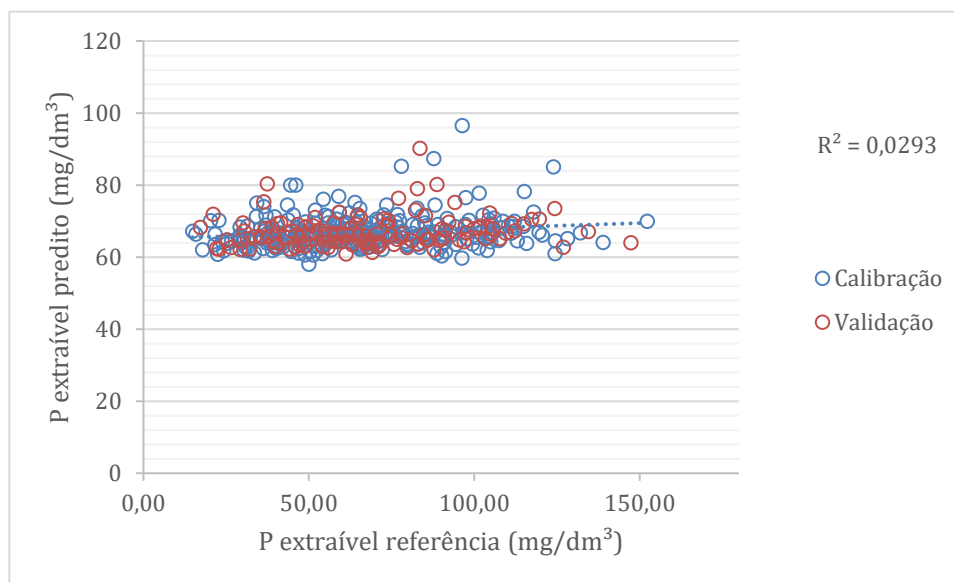
Fonte: Experimento

A partir do conhecimento adquirido nestes primeiros experimentos, consolidou-se as premissas do próprio projeto. A partir desta etapa, o trabalho passou a desenvolver os modelos multivariados para quantificar o elemento em solos que seguem o mesmo procedimento de preparo e análise de solos consolidado pela empresa. Assim, foram extraídos dados dentro das informações espectrais das amostras de solos que fossem correlatos a variabilidade de teores de P-ext quantificado nos conjuntos de calibração e validação descritos.

4.3.2 Modelagem para quantificação

Utilizou-se regressão linear univariada para iniciar a modelagem, como ponto de referência. A única variável independente é a área integrada da emissão P I 213,619 nm, e é relacionada diretamente à concentração de P extraível (Mehlich-1). Este processo foi realizado individualmente com as 12 diferentes normalizações espectrais, e a regressão com melhor coeficiente de correlação foi escolhida para a predição do conjunto de validação (Figura 18) e demais modelos.

Figura 18 – Concentrações de referência *versus* concentrações preditas pelo modelo de regressão linear. Utilizou-se a normalização espectral nº1, e a altura na região da emissão P I 213,619 nm.



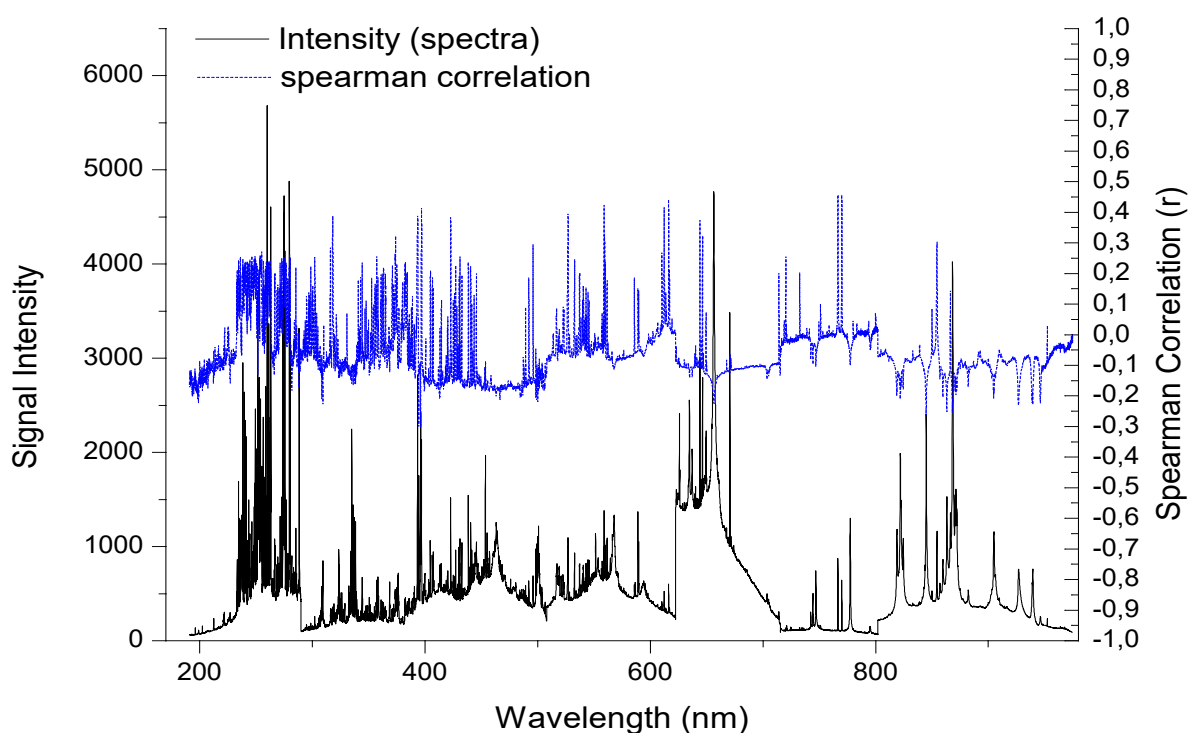
Fonte: Experimento

A melhor regressão obtida apresentou SEC e SEV de 26,4 e 26,6 mg/dm³, mas extrema falta de ajuste dos dados ($R^2 = 0,03$) que comprovaram a inadequabilidade do modelo. Esse resultado é atribuído, principalmente, a dois fatores: (i) baixa sensibilidade instrumental, uma vez que a relação sinal/*background* média na região

escolhida aproxima-se de 1,05; (ii) falta de correlação entre teores de P extraível e P total no solo, comprovadas pelas várias previsões negativas do modelo. Concluiu-se que a intensidade de sinal medido pela técnica não possui relação linear à concentração de P disponível na amostra.

As estratégias de calibração multivariadas introduzem aos modelos mais variáveis independentes observáveis, extraídas ao longo de todo espectro das amostras, e figuram como a única alternativa possível para viabilizar um modelo minimamente aceitável neste problema analítico. Mas a partir desta abordagem, vem a pergunta: “quais variáveis?”. Dentre tantos *datapoints* em um espectro de uma amostra LIBS (13.671, especificamente no AGLIBS 2.0), quais podem ser de maior relevância para o problema em questão. A seleção de variáveis neste trabalho utilizou um espectro de correlação de Spearman (r): calculou-se a correlação de Spearman ponto a ponto entre cada comprimento de onda de uma amostra com seu resultado de P extraível (Figura 19). O produto desta análise nos leva a um gráfico que, quando sobreposto ao espectro de uma amostra, deixa claro quais as regiões que podem estar com maior correlação com a variação do analito.

Figura 19 – Gráfico de correlação de Spearman sobreposto ao espectro médio de amostras do conjunto de calibração.



Fonte: Experimento

Baseado nesta abordagem, buscou-se possíveis linhas de emissão LIBS nas regiões de interesse do espectro de solos que pudessem se tornar variáveis nos modelos multivariados. As variáveis incluídas no modelo tiveram seu comprimento de onda estimado pelo detector, e os sinais detectados foram associados às linhas de emissão mais próximas, com maior probabilidade de ocorrência (Tabela 6).

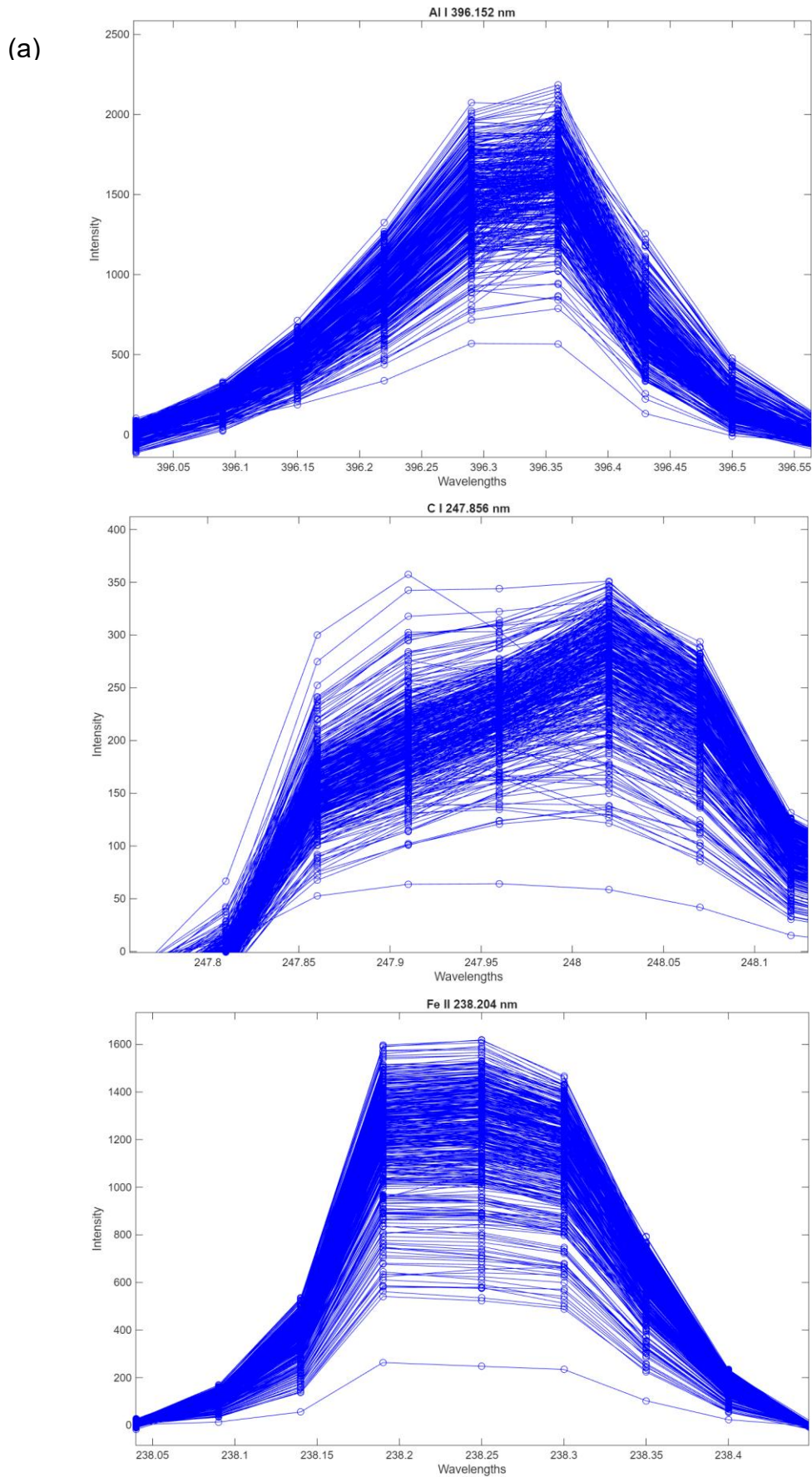
Tabela 6 – Variáveis utilizadas atribuídas a emissões atômicas/iônicas no espectro LIBS.

Elemento	Linha de emissão	Sinal integrado
Al	Al I 396,152 nm	area
C	C I 247,856 nm	area
Ca	Ca I 422,673 nm	area
Cr	Cr II 283,563 nm	altura
K	K I 766,490 nm	area
Mg	Mg II 279,553 nm	area
Mn	Mn II 260,569 nm	altura
P	P I 213,619 nm	altura
Ti	Ti II 327,165 nm	altura
H	H I 656,286 nm	area
Na	Na I 588,995 nm	altura
S	S II 545,380 nm	altura
Fe	Fe II 274,648 nm	altura
Fe	Fe II 226,753 nm	altura
Si	Si I 288,157 nm	altura

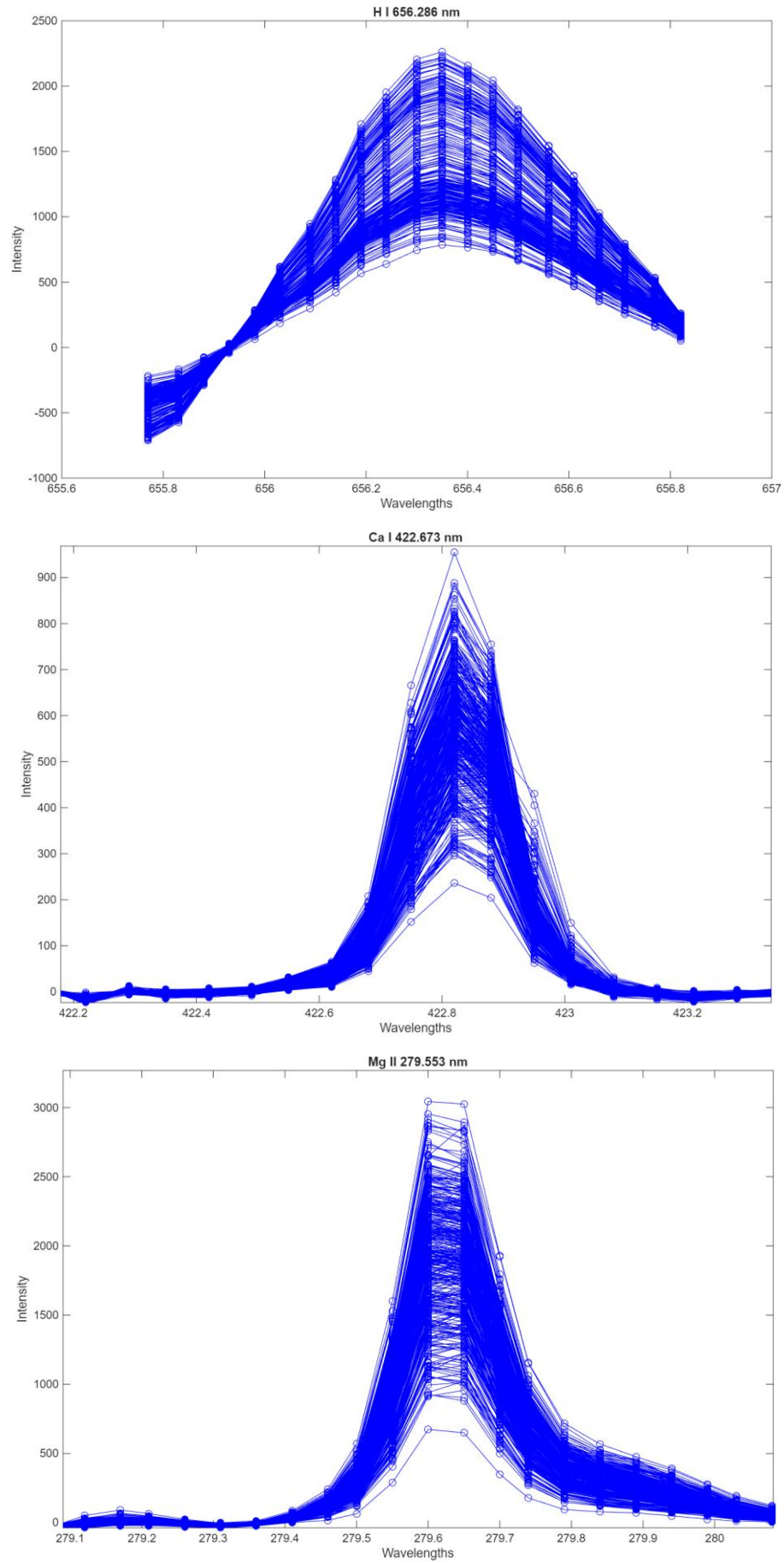
Fonte: Experimento

Estas variáveis foram utilizadas em todos os modelos, da mesma forma para título de comparação, bem como o mesmo método de normalização espectral. Os perfis espectrais (Figuras 20a a 20e) indicam a variação do sinal em cada variável integrada nas diferentes amostras que compõem os conjuntos de calibração e validação. As 393 amostras não foram medidas pelo sistema AGLIBS 2.0 no mesmo dia, e a percepção pelos sinais das amostras é de que isso não interferiu significativamente nos resultados.

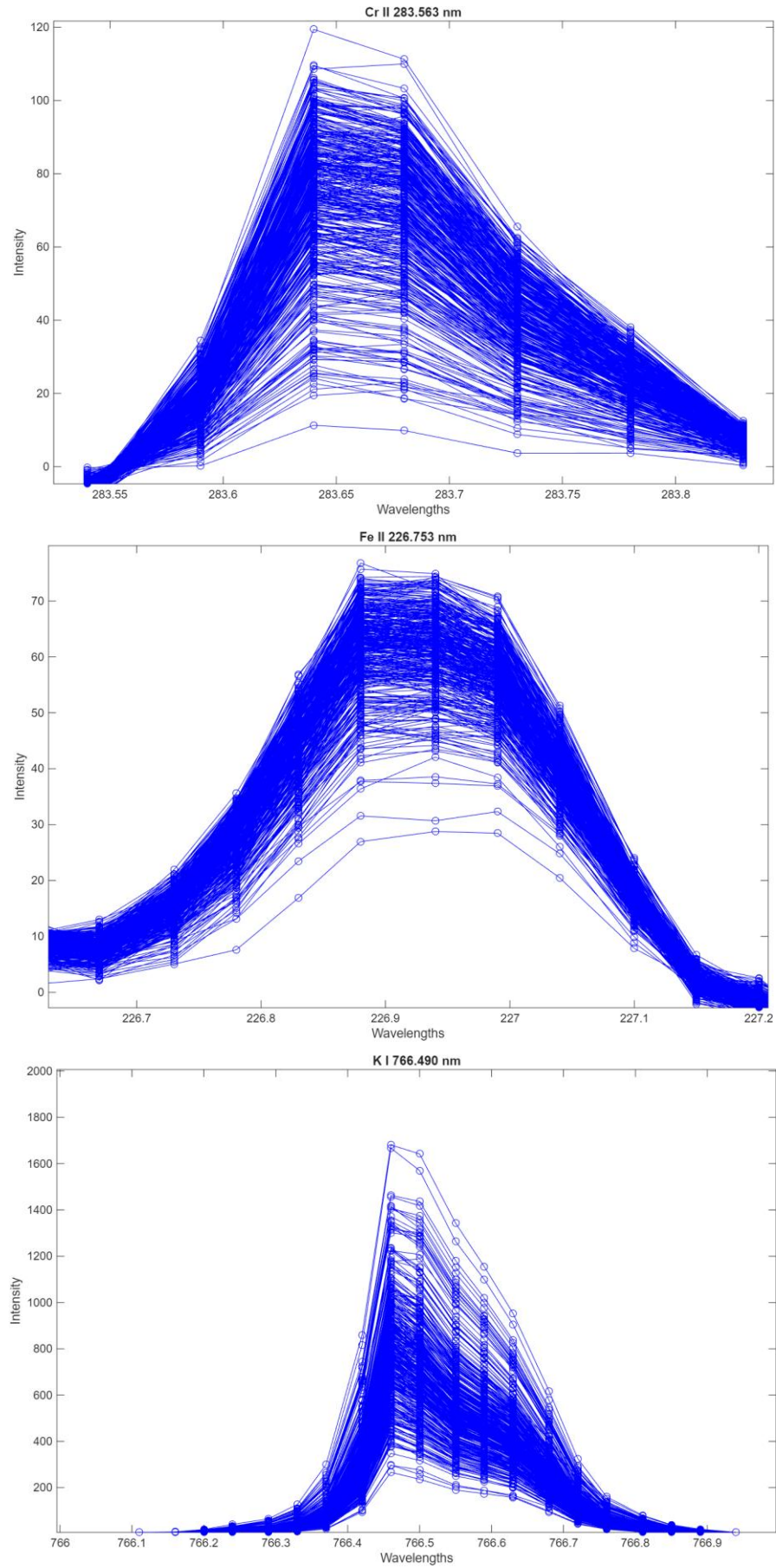
Figura 20 – Perfil dos 15 sinais escolhidos (divididos em 18a, b, c ,d, e). Atribuiu-se a cada um dos sinais escolhidos como variáveis a determinadas linhas de emissão (Tabela 5).



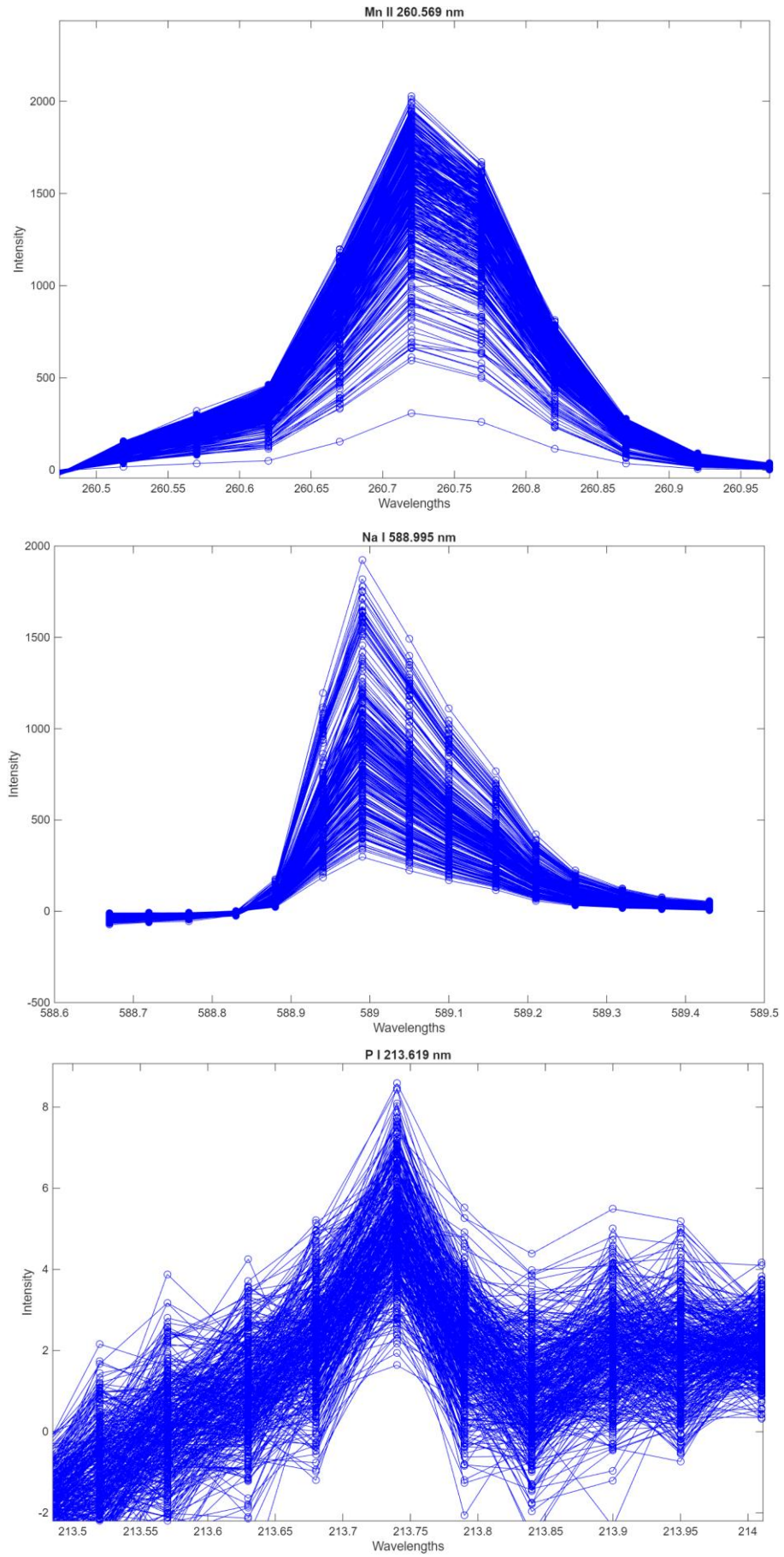
(b)



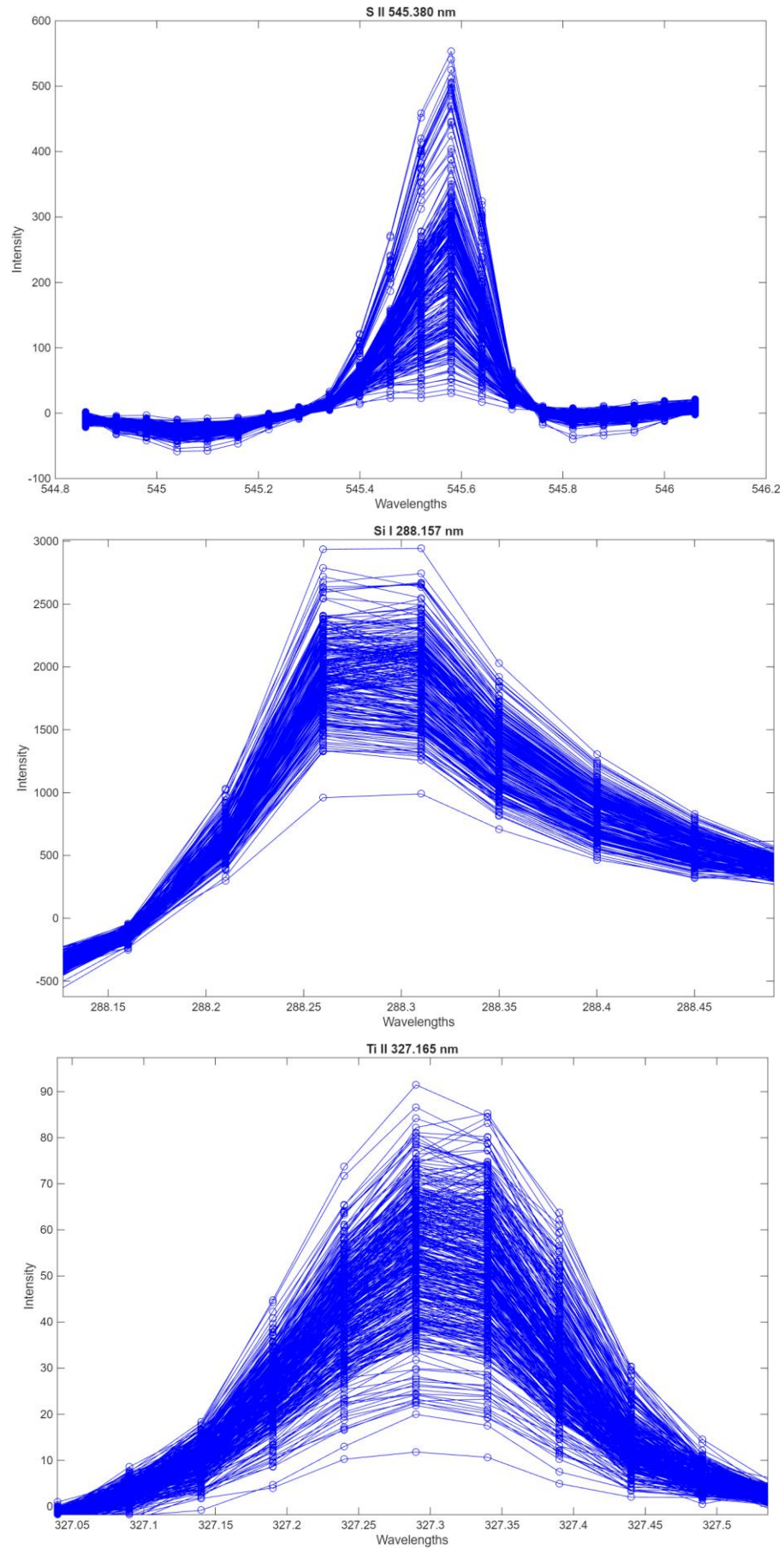
(c)



(d)



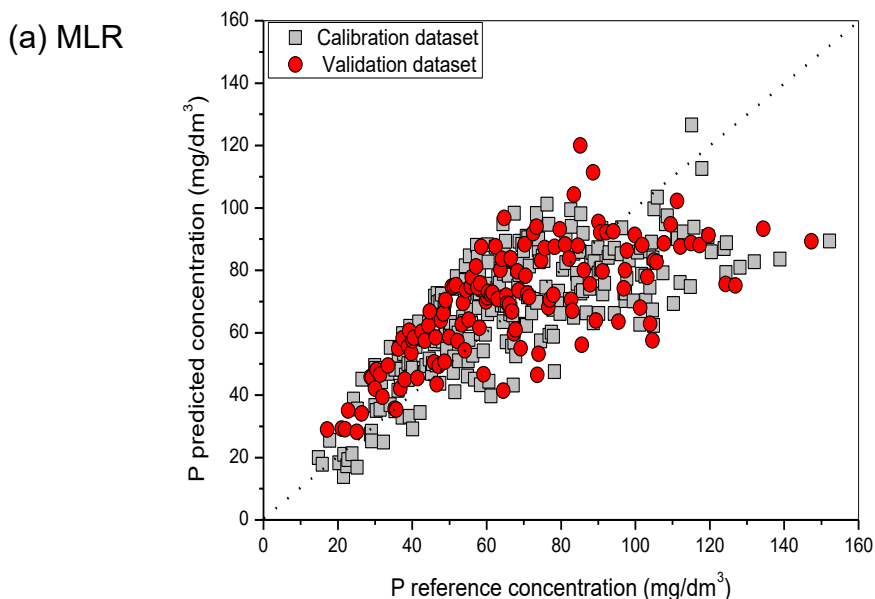
(e)



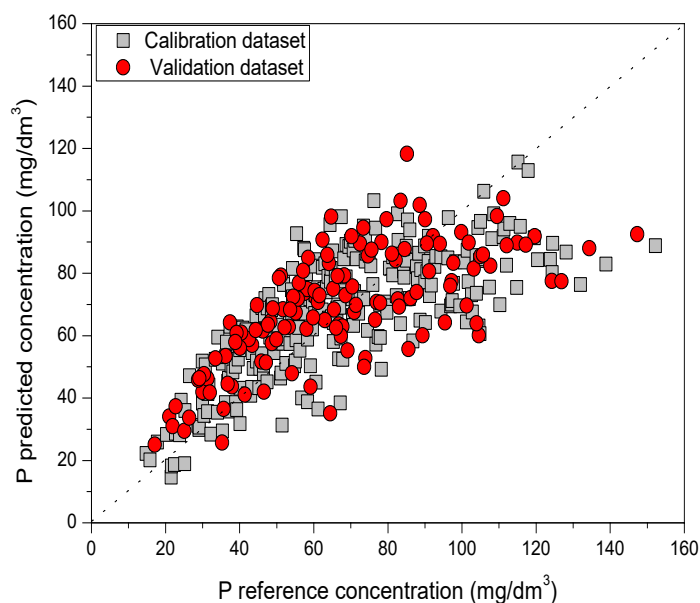
Fonte: Experimento

Deve-se ressaltar que apenas a linha P I 213,619 nm teve sua resposta instrumental testada mediante ensaios (conforme seção 4.3.1), podendo-se inferir por meio de evidências empíricas que de fato esta variável integrada corresponde a uma linha de emissão atômica do elemento fósforo na amostra. Os modelos avaliados foram a MLR, PLS e PCR, com os quais tiveram as mesmas 15 variáveis de entrada, mesmo conjunto de 262 amostras de calibração e 131 amostras de validação de solos. Apesar das mínimas diferenças de resultados entre si, os três demonstraram grande melhoria quanto a predição do teor de P extraível em solos (Figura 21). Como esperado, a regressão multivariada possibilitou um melhor ajuste quanto as correlações entre as medições LIBS e os resultados obtidos pelo método de referência. Apesar da limitação da técnica em obter sinal apenas de espécies elementares, decorrentes da excitação promovida pelo plasma induzido por laser, e ambiente atmosférico com gases não inertes, a introdução de múltiplas variáveis estabelece uma outra perspectiva para resolução do problema: como outras regiões espectrais, e possivelmente atribuição de outros elementos, podem influenciar no teor de P disponível; e se a relação do P com outros elementos pode contribuir na obtenção de um modelo mais adequado para a modelagem do teor de P extraível por medições LIBS.

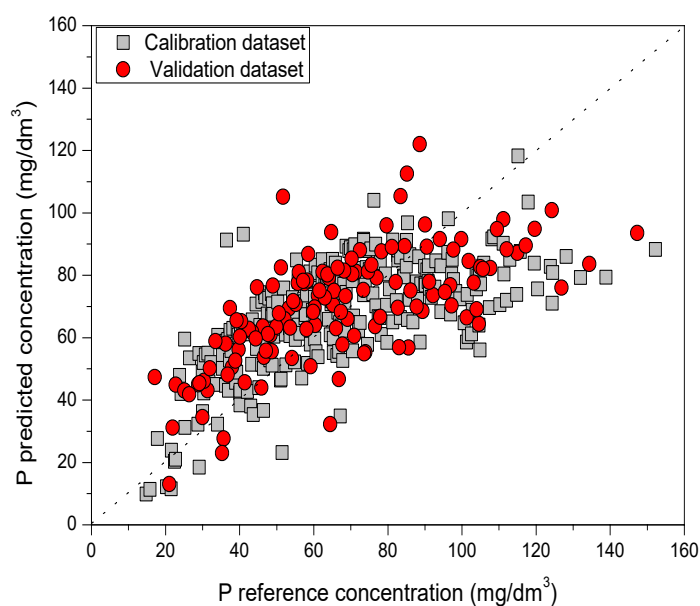
Figura 21 – Diagrama de dispersão dos modelos MLR (a), PLS (b) e PCR (c) com as 15 variáveis. PLSR com 8 variáveis latentes e PCR de 8 componentes principais.



(b) PLSR



(c) PCR



Fonte: Experimento

Os erros de calibração e validação diminuíram, permanecendo numa mesma faixa entre os três modelos (Tabela 7). Os avanços deste trabalho são justificados pela análise de amostras com maiores concentrações de fósforo, conjunto de calibração e validação de maior variabilidade e maior refinamento na seleção de variáveis. Apesar dos resultados não referendarem a imediata adoção das determinações de P extraível por LIBS, esta pode ser realizada mediante

consideração dos erros padrão calculados neste trabalho. Por outro lado, o refinamento dos resultados ao longo do projeto demonstrou que o campo da análise multivariada é vasto para exploração de um mesmo objeto, sob diferentes pontos de vista e obtendo-se diferentes resultados.

Tabela 7 – Resultados de SEC e SEV dos modelos calculados.

Modelo			SEC (mg/dm³)	SEV (mg/dm³)	R²
Regressão univariada			26,4	26,6	0,029
Multiple Linear Regression (MLR)			18,3	19,0	0,56
Partial	Least	Square	18,9	19,0	0,55
Regression (PLSR@8)					
Principal	Components		20,6	20,0	0,44
Regression (PCR@8)					

Fonte: Experimento

4.3.3 Modelagem para classificação

A abordagem de classificação foi empregada para caracterização das amostras a partir das variáveis da Tabela 6. A atribuição às classes se deu a partir dos resultados obtidos pelo método de referência e a classe textural das amostras (Tabela 8) (Cardoso, 2009). Os solos pertencentes às classes de fósforo muito baixo, baixo e médio da tabela foram atribuídos à classe 1, enquanto os bons e muito bons à classe 2.

Tabela 8 – Atribuição de classes ao solo a partir da textura e teor de P disponível.

Argila %	Fósforo disponível (mg/dm ³)				
	Muito Baixo	Baixo	Médio	Bom	Muito Bom
60 - 100	≤ 2,7	2,8 - 5,4	5,5 - 8,0	8,1 - 12,0	> 12,0
35 - 60	≤ 4,0	4,1 - 8,0	8,1 - 12,0	12,1 - 18,0	> 18,0
15 - 35	≤ 6,6	6,7 - 12,0	12,1 - 20,0	20,1 - 30,0	> 30,0
0 - 15	≤ 10,0	10,1 - 20,0	20,1 - 30,0	30,1 - 45,0	> 45,0
Classes	1			2	

Fonte: Adaptado de Cardoso et al., 2009

Na proposição dos modelos de classificação foram utilizados os métodos de KNN, SIMCA e PLS-DA separadamente para avaliar a efetividade na separação de classes. Para treinar os modelos foram utilizadas as mesmas variáveis dos modelos de quantificação, preservando-se a mesma identidade dos conjuntos de calibração e validação. Os resultados obtidos são representados por meio da matriz de confusão (*misclassification*), dadas pelas Tabelas 9, 10 e 11. Nos casos do SIMCA e PLS-DA é possível atribuição de uma amostra a nenhuma das classes propostas.

Tabela 9 – Matriz de confusão da classificação KNN, com 3 vizinhos.

KNN Calibração			KNN Validação		
	Predito 1	Predito 2		Predito 1	Predito 2
Classe 1	35	15	Classe 1	15	9
Classe 2	12	92	Classe 2	9	43
Exatidão %	70%	88%	Exatidão %	63%	83%

Fonte: Experimento

Tabela 10 – Matriz de confusão da classificação SIMCA, com 8 componentes principais.

SIMCA Calibração				SIMCA Validação			
	Predito 1	Predito 2	Sem classe		Predito 1	Predito 2	Sem classe
Classe 1	35	15	0	Classe 1	14	10	0
Classe 2	19	84	1	Classe 2	14	36	2
Exatidão %	70%	81%		Exatidão %	58%	69%	

Fonte: Experimento

Tabela 11 – Matriz de confusão da classificação PLS-DA, com 8 variáveis latentes.

PLS-DA Calibração				PLS-DA Validação			
	Predito 1	Predito 2	Sem classe		Predito 1	Predito 2	Sem classe
Classe 1	28	19	3	Classe 1	16	7	1
Classe 2	10	90	4	Classe 2	7	43	2
Exatidão %	56%	87%		Exatidão %	67%	83%	

Fonte: Experimento

A abordagem de KNN demonstrou melhor desempenho para classificação de solos com adubação fosfatada adequada (acima de 80% de acerto). Entretanto, para a classe de fósforo insuficiente (classe 1) a acurácia foi menor. Isso significa que, utilizando-se estas variáveis, há probabilidade de um solo deficiente em adubação fosfatada ser classificado como adequado (entre 20 e 30%).

5. CONCLUSÕES

As abordagens alternativas de preparo – de pré-concentração do analito – além de não terem apresentado resultados viáveis, também teriam dificuldades de serem implementadas na rotina da empresa se fossem bem-sucedidas. Isso porque, apesar de seu valor acadêmico, ainda carregariam consigo a onerosidade de: (1) preparo de amostra especializado para apenas um analito; (2) resíduos químicos gerados; (3) tornar-se-ia a etapa lenta do processo (16 h apenas para agitar a resina).

O equipamento AGLIBS 2.0 demonstrou capacidade de distinguir a linha de emissão P I 213,619 nm em diferentes amostras de solo, apesar de sua baixa sensibilidade. Entretanto, para a modelagem adotaram-se múltiplas variáveis em outras regiões espectrais, as quais também se atribuíram diferentes linhas de emissão. Para a determinação de P disponível em solo, as regressões multivariadas tiveram desempenho semelhante aos da literatura, considerando-se um conjunto de calibração de teores de P disponível de grande amplitude, e traz melhorias aos modelos utilizados anteriormente pela empresa. Para todos os casos, a abordagem multivariada mais simples de MLR obteve os melhores resultados, que pode ser utilizada para prever resultados de P extraível (P Mehlich-1) em solos, considerando-se os erros padrão do conjunto amostral utilizado.

A abordagem de classificação inaugura outra perspectiva para o problema, antes observado apenas do ponto de vista químico. Todos os resultados de determinações analíticas são interpretados por engenheiros agrônomos, que por sua vez utilizam manuais e tabelas de recomendações agronômicas. Estas estabelecem faixas de classificações para a qualidade dos solos com base em seus teores, e outras características. Há muitas maneiras de interpretar – de acordo com o manual, cultura, método de extração, entre outros – e consequentemente classificar. No melhor dos casos, a abordagem mais bem sucedida deste trabalho, a KNN pode definir com mais de 70% de acurácia, no mínimo, cada amostra em sua classe. Este desempenho demonstra a potencialidade dos modelos, junto à técnica LIBS, para a interpretação agronômica e discriminação da qualidade dos solos quanto aos seus níveis de fósforo a partir das variáveis escolhidas.

Como abordada na introdução, a importância do fósforo na nutrição vegetal o leva a ter alta relevância na agricultura, e por sua vez nos solos destinados as análises

agronômicas. Uma estimativa interna da empresa calculou que o custo médio de uma análise química de P disponível via extração Mehlich-1 é de R\$ 5,50 por amostra analisada em ICP OES. A análise LIBS tem o custo de R\$ 7,00 para a aquisição espectral completa do solo, que potencialmente representa o custo de R\$ 0,39 por analito (vide Tabela 1, para os 18 parâmetros agronômicos do solo). Nestes termos, a análise de P-ext pela LIBS pode ser até 18 vezes mais barata do que a análise química convencional. Supondo-se um cenário em que 20% do total de amostras destinadas a análise de fósforo deixa de passar pela análise convencional, gera-se uma economia de aproximadamente 8,8% no custo de análise da empresa. Se uma amostra é destinada às análises básicas (Ca, K, Mg, P, MO, Al, pH e H+Al), o custo de cada um destes analitos é quantificado e repassados ao cliente, uma vez que este custo é variável de acordo com a quantidade de análises químicas necessárias. Por outro lado, todas as amostras são medidas no equipamento AGLIBS, para execução de modelos validados, e desenvolvimento de novos modelos. Os resultados deste trabalho nos mostram que é possível iniciar de imediato a diminuição do número de determinações de P pela via convencional. Pensando-se no curto prazo, gera-se dados valiosos de pesquisa e desenvolvimento para a empresa, em uma linha dedicada a pesquisa de quantificação de P no solo por LIBS. O objetivo final, de longo prazo, baseia-se em dois preceitos: (1) consolidação da tecnologia AGLIBS nas análises agronômicas; (2) consolidação da Agrorobótica com relevante *marketshare* de análises agronômicas no mercado brasileiro.

6. REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA SENADO. **Governo:** Dependência externa de fertilizantes vai continuar nos próximos anos. Brasília, 24/05/2022. Disponível em: <<https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2022/05/24/governo-dependencia-externa-de-fertilizantes-vai-continuar-nos-proximos-anos>>. Acesso em: 18/05/2023.
- ARAÚJO, N. B.; WEDEKIN, I.; PINAZZA, L. A. **Complexo agroindustrial:** o "agribusiness" brasileiro. São Paulo: Agrocere, 1990. 239 p.
- BRERETON, R.G. **Chemometrics:** Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant, Chichester: Wiley, 2003.
- CARDOSO, E. L.; FERNANDES, A. H. B. M.; FERNANDES, F. A. **Análise de solos:** finalidade e procedimentos de amostragem. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2009. 5 p. (Embrapa Pantanal. Comunicado Técnico, 79. Disponível em: <http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/download.php?arq_pdf=COT79>. Acesso em: 03/03/2024.
- CASTRO, J.P.; PEREIRA-FILHO, E.R. **Twelve different types of data normalization for the proposition of classification, univariate and multivariate regression models for the direct analyses of alloys by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 10 (2016) 2005-2014.
- CONAB. **Acompanhamento de safra brasileiro - Soja:** Série histórica – Custos – 1997 a 2022: Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento, 2021. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/custos-de-producao/planilhas-de-custo-de-producao/itemlist/category/824-soja>>. Acesso em: 18/05/2023.
- COSTA, V.C.; AUGUSTO, A.S.; CASTRO, J.P.; MACHADO, R.C.; ANDRADE, D.F.; BABOS, D.V.; SPERANÇA, M.A.; GAMELA, R.R.; PEREIRA-FILHO, E.R. **Laser induced-breakdown spectroscopy (LIBS): histórico, fundamentos, aplicações e potencialidades**, Química Nova, 52 (2019) 527-545.
- COSTA, V.C.; FERREIRA, S.S.; SANTOS, L.N.; SPERANÇA, M.A.; SILVA, C.S.; PEREIRA-FILHO, E.R. **Qualitative and Quantitative Analysis of Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Chemometrics Tools**, Journal of Applied Spectroscopy, (2020) 378-386.
- CEPEA. **PIB do Agronegócio brasileiro**. Piracicaba: CEPEA, 2025. Disponível em: <<https://www.cepea.org.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>>. Acesso em 17/11/2025.
- DA SILVA, F. C., [et al.]. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2.ed rev. ampl. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.
- D. FOTH, H. G; ELLIS, B. **Soil Fertility**. Michigan: John Wiley & Sons, 1988.
- FAO, **“Fertilizers consumption in nutrients, 1961-2020, Brazil”**, 2023. Licença: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. Disponível em: <<https://www.fao.org/faostat/en/#country/21>>. Acesso em: 18/05/2023.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações**. 2. ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 2015.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria III – Revisitando a Análise Exploratória dos Dados Multivariados**. Química Nova, v. 45, n. 10, 2022.

INAMASU, R. Y; NAIME, J. M.; RESENDE, A. V.; BASSOI, L. H.; BERNARDI, A. C. C. (eds.). **Agricultura de precisão: um novo olhar**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2011. 334 p.

NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B.S.; CABRAL, J.S.; VILLAS-BOAS, P.R.; SENESI, G.S.; 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, 53 (2014) 2170-2176.

NOLL, R. Laser-induced breakdown spectroscopy. *In*: NOLL, R. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. p. 7-15

PONTES, M.; CORTEZ, J.; GALVÃO, R.; PASQUINI, C.; ARAÚJO, M.; COELHO, R.; CHIBA, M.; DE ABREU, M.; MADARI, B. **Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain**, Analytica Chimica Acta. 642 (2009) 12-18.

RAIJ, B. VAN; ANDRADE, J. C. DE; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade em solos tropicais**. Campinas, Instituto Agrônômico, 2011.

RITCHIE, H.; ROSER, M.; ROSADO, P. **"Fertilizers"**, 2020. OurWorldInData.org. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/fertilizers>>. Acesso em: 18/05/2023.

RODRIGUES, R. (org.). **Agro é paz: análises e propostas para o Brasil alimentar o mundo**. Piracicaba: Ed. Esalq, 2018. 412 p.

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, 146 (2018) 115-121.

SENESE, G.S.; MARTIN-NETO, L.; VILLAS-BOAS, P.R.; NICOLODELLI, 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, 18 (2018) 1292-1302.

SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E. **Cerrado: correção do solo e adubação**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2002.

SHEN, J.; YUAN, L.; ZHANG, J.; LI, H.; BAI, Z.; CHEN, X.; ZHANG, W.; ZHANG F. **Phosphorus Dynamics: From Soil to plant**. Plant Physiology, v 156, p. 997-1005, 2011.

TAVARES, T. R.; MOUAZEN, A. M.; NUNES, L. C.; DOS SANTOS, F. R.; MELQUIADES, F. L.; DA SILVA, T. R.; KRUG, F. J.; MOLIN, J. P. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for tropical soil fertility analysis**, Soil and Tillage Research, v 216, 2022.

VILLAS-BOAS, P.; 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 (2019a) 1- 14.

VILLAS-BOAS, P.; 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 (2019b) 1- 16.

VOGEL, A.I., et al. **Qualitative Inorganic Analysis**. 7. ed. Singapore: Longman Singapore Publishers, 1997. 219 p.

WANG, P.; LI, D.Y. **Quantitative Analysis of Mn in Soil Based on LIBS with Multivariate Nonlinear Method**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v36, n.3, p 1197-1201, 2016.

WOLD, S. **Pattern Recognition**, Pergamon Press (1976), v 8, pp 127-139

ZHOU, R; LIU, K; TANG, Z.Y.; HAO, Z.Q.; LI, X.Y.; ZENG, X.Y. **Determination of micronutrient elements in soil using laser-induced breakdown spectroscopy assisted by laser-induced fluorescence**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v36, n.3, p 614-621, 2021.