

# Agricultura de Precisão: Um Novo Olhar na Era Digital

editores Luís Henrique Bassoi | Alberto Carlos de Campos Bernardi | Carlos Manoel Pedro Vaz  
João Leonardo Fernandes Pires | Luciano Gebler | Lúcio André de Castro Jorge | Ricardo Yassushi Inamasu





**EDITORA CUBO** R. Conde do Pinhal, 1762 - Centro  
São Carlos - SP, 13560-648  
Telefone: (16) 3509-7800  
www.editoracubo.com.br

As opiniões, conceitos, afirmações e conteúdo desta publicação são de exclusiva e de inteira responsabilidade dos autores.

**Todos os direitos reservados.**

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

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)**

Agricultura de precisão [livro eletrônico] : um novo olhar na era digital / editores Luís Henrique Bassoi...[et al.]. -- São Carlos, SP : Cubo Multimídia, 2024.  
PDF

Vários autores.

Outros editores: Alberto Carlos de Campos Bernardi, Carlos Manoel Pedro Vaz, João Leonardo Fernandes Pires, Luciano Gebler, Lúcio André de Castro Jorge, Ricardo Yassushi Inamasu.

Bibliografia.

ISBN 978-65-86819-38-0

1. Agricultura 2. Agricultura de precisão  
3. Agropecuária 4. Automação 5. Dados - Análise  
6. Engenharia agrícola 7. Inovações tecnológicas  
I. Bassoi, Luís Henrique. II. Bernardi, Alberto Carlos de Campos. III. Vaz, Carlos Manoel Pedro.  
IV. Pires, João Leonardo Fernandes. V. Gebler, Luciano. VI. Jorge, Lúcio André de Castro.  
VII. Inamasu, Ricardo Yassushi.

24-239267

CDD-631.3

**Índices para catálogo sistemático:**

1. Agricultura de precisão 631.3

Eliete Marques da Silva - Bibliotecária - CRB-8/9380

Para versão eletrônica, acesse:

<https://doi.org/10.4322/978-65-86819-38-0.1000001>

Este livro foi produzido por

**editora cubo**  
soluções para o universo acadêmico



# Quantificação nutricional foliar usando a espectroscopia de emissão de plasma induzido por laser

*Leaf nutrient quantification using laser-induced breakdown spectroscopy*

Luís Carlos Leva Borduchi<sup>1</sup>, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori<sup>2</sup>, Maurício Conrado Meyer<sup>3</sup>, Paulino Ribeiro Villas-Boas<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Acadêmico, Física, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), Brasil, luisleva@usp.br

<sup>2</sup> Pesquisadora, Embrapa Instrumentação, São Carlos (SP), Brasil, debora.milori@embrapa.br

<sup>3</sup> Pesquisador, Embrapa Soja, Distrito de Warta (PR), Brasil, mauricio.meyer@embrapa.br

<sup>4</sup> Pesquisador, Embrapa Instrumentação, São Carlos (SP), Brasil, paulino.villas-boas@embrapa.br

## RESUMO

A análise foliar é uma ferramenta importante para o monitoramento de nutrientes na produção de soja, pois permite a detecção de deficiências nutricionais, de contaminantes e de doenças. Devido ao alto custo das análises, ao longo tempo de processamento e à geração de resíduos químicos, técnicas quantitativas tradicionais, como a espectrometria de absorção atômica (AAS), limitam monitoramentos em larga escala. Uma alternativa é a espectroscopia de plasma induzido por laser (LIBS), uma técnica espectroanalítica que oferece análise multielementar de maneira rápida e com custo inferior à AAS, sem gerar resíduos químicos. O método é baseado no estudo da emissão óptica de plasma resultante da interação de um pulso de laser de alta fluência com a amostra. Apesar das vantagens, a técnica pode gerar resultados imprecisos devido aos efeitos de matriz. Neste trabalho, propomos o uso do modelo calibration-free (CF-LIBS) corrigido pelo método one-point calibration (OPC) para quantificar macro (Mg, Ca, K e P) e micronutrientes (Fe, Mn, B e Zn) em folhas de soja de várias cultivares e regiões coletadas. Embora os efeitos de matriz sejam evidentes na análise dessas amostras, obtivemos uma acurácia acima de 90% e  $R^2$  maior que 0,79 para os diferentes nutrientes em relação à técnica AAS para 30 amostras de folhas de soja, usando o procedimento proposto. Os resultados deste estudo indicam que a técnica LIBS e o método proposto tem potencial para uso na agricultura de precisão, por ser rápida, de baixo custo e apresentar boa acurácia. Com poucas modificações nos modelos, os resultados deste trabalho podem ser expandidos para outras culturas e outros elementos, permitindo assim uma análise nutricional completa das folhas da cultura de interesse.


**Palavras-chave:** LIBS; análise foliar; CF-LIBS; soja.

## ABSTRACT

Leaf analysis is a crucial tool for nutritional monitoring in soybean production due to its effectiveness in revealing nutrient deficiencies, contaminants and diseases. Traditional quantitative techniques, such as atomic absorption spectroscopy (AAS), are impractical for large-scale analysis due to their cost, lengthy processing time, and production of chemical residues. An alternative to these techniques is laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), a spectral analytical technique that offers a fast, low-cost, multi-element analysis without generating chemical residues. The technique is based on the study of the optical emission of plasma resulting from the interaction of a high fluence laser pulse with the sample. Even with its advantages however, the technique can generate imprecise results due to matrix effects. In this work, we propose the use of the calibration-free model (CF-LIBS) corrected with the one-point calibration (OPC) method to quantify macro (Mg, Ca, K and P) and micronutrients (Fe, Mn, B and Zn) in soybean leaves of various cultivars, collected from different regions. Although matrix effects were evident in the analysis of these samples, we obtained an accuracy of over 90% and  $R^2$  higher than 0.79 for the different nutrients compared to the AAS technique for 30 soybean leaf samples using the proposed models. The findings of this study indicate that the LIBS technique with the proposed models has potential for use in precision agriculture because it is fast, low-cost, and accurate. With a few modifications, the models presented here can be expanded to other crops and elements, thereby providing a complete leaf nutritional analysis for the crop of interest.

**Keywords:** LIBS; leaf analysis; CF-LIBS; soybean.

<https://doi.org/10.4322/978-65-86819-38-0.1000084>

 Este é um capítulo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que sem fins comerciais, sem alterações e que o trabalho original seja corretamente citado.

## 1 INTRODUÇÃO

A avaliação nutricional em folhas de soja é de grande importância para a identificação de deficiências nutricionais, presença de contaminantes e na identificação de doenças em estágio assintomático. Atualmente, as técnicas utilizadas para realizar esta análise são a espectrometria de emissão atômica (AAS) e a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Embora tenham boa acurácia e precisão, estas técnicas demandam uma preparação de amostra que inclui digestão ácida e homogeneização por micro-ondas, além de possuírem um alto custo de análise.

Na agricultura de precisão, é necessária uma amostragem em larga escala, para as quais as técnicas de quantificação atuais não são adequadas devido ao alto custo de análise, geração de resíduos químicos e tempo de medida. Uma alternativa às técnicas tradicionais de quantificação é a técnica de espectroscopia de emissão de plasma induzido por laser (do inglês *laser-induced breakdown spectroscopy* – LIBS). A técnica LIBS se baseia no estudo da emissão gerada por um plasma na superfície da amostra. Com esta técnica, é possível realizar análises qualitativas e quantitativas dos elementos da amostra, classificar doenças em folhas de plantas e estimar parâmetros do solo, tais como pH e textura (Villas-Boas et al., 2019). Os diferenciais da técnica são: i) pouco preparo de amostra, que permite realizar análises diretamente na amostra sem extrações; ii) análise rápida e de baixo custo; e iii) sem geração de resíduos químicos. Estas são vantagens que tornam a técnica promissora para análises em larga escala.

Apesar das vantagens, a técnica ainda não está bem estabelecida, principalmente para análise de folhas de plantas. Variações nas propriedades químicas e físicas das amostras provocam flutuações no sinal coletado, prejudicando os modelos analíticos convencionais, como as curvas de calibração, onde a concentração do elemento é correlacionada com o sinal coletado pela técnica LIBS. Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver um protocolo de medida com LIBS que possibilite quantificar, em folhas de soja, macros e micronutrientes, incluindo: cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), fósforo (P), boro (B), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn). Para este estudo, utilizamos um sistema LIBS duplo pulso (DP-LIBS) e desenvolvemos modelos de quantificação livre de calibração (do inglês *calibration-free* – CF-LIBS) (Ciucci et al., 1999), corrigido pelo método de um ponto de calibração (do inglês *one-point calibration* – OPC) (Borduchi et al., 2019).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Modelos quantitativos

*Calibration-free* (CF-LIBS) é um modelo quantitativo que leva em consideração os parâmetros físicos do plasma e das linhas de emissão. Ele se baseia no equilíbrio termodinâmico local do plasma, assumindo que espécies pesadas como elétrons, átomos e íons podem ser descritos pela mesma temperatura. Além disso, ele requer um número adequado de elétrons livres para permitir a troca de energia através de colisões de partículas e uma relação estequiométrica entre a amostra e o plasma.

*One-point calibration* (OPC) é um modelo de correção empírica aplicado ao CF-LIBS. Seu principal objetivo é calibrar as linhas de emissão, considerando o equilíbrio térmico, e corrigir problemas relacionados a alguns parâmetros das linhas de emissão. Esses problemas incluem o valor desconhecido da função do espectrômetro  $F(\lambda)$  para converter valores de intensidade arbitrários em  $W\text{ cm}^{-2}$ ; a imprecisão do coeficiente de emissão espontânea de Einstein; autoabsorção e absorção de fótons por uma molécula no caminho óptico até a fibra de coleta. Valores incorretos desses parâmetros podem levar a cálculos de temperatura errôneos, afetando assim a quantificação. Diferentemente dos modelos tradicionais (Cremers; Radziemski, 2013), em que é necessário um conjunto de calibração, o CF-LIBS com o método OPC requer apenas uma amostra com concentração conhecida dos elementos de interesse para calibrar os fatores do OPC. A quantificação via CF-LIBS é realizada com base na concentração do padrão interno como referência para as concentrações dos outros elementos. Mais detalhes podem ser encontrados no trabalho de Borduchi et al. (2019).

### 3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos pelo modelo proposto foram avaliados através da acurácia, erro médio relativo quadrático, RMSRE, e o coeficiente de determinação,  $R^2$ , definido como:

$$\text{Acurácia} = 100\% \left( 1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{C_i - \tilde{C}_i}{C_i} \right| \right) \quad (1)$$

$$\text{RMSRE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{C_i - \tilde{C}_i}{C_i} \right)^2} \quad (2)$$

$$R^2 = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})(\tilde{C}_i - \bar{\tilde{C}})}{\sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2 \sum_{i=1}^N (\tilde{C}_i - \bar{\tilde{C}})^2} \right]^2 \quad (3)$$

#### 4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Utilizamos 30 amostras de folhas de soja coletadas em diferentes regiões do Brasil e de diferentes cultivares (Tabela 1). As amostras foram coletadas no campo e levadas ao laboratório, onde foram limpas, secas em estufa a 36 °C durante 72h, trituradas com auxílio de nitrogênio líquido, almofariz e pistilo e peneiradas a 35 *mesh* (malha de 0,5 mm). Para facilitar os cálculos do OPC, foi adicionado 0,5wt% de dióxido de titânio. A mistura foi homogeneizada e prensada, resultando em uma pastilha de 300 mg e 12,5 mm de diâmetro. O processo de preparo da amostra é ilustrado na Figura 1.

#### 5 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE AAS

A espectrometria de absorção atômica (AAS) foi utilizada como técnica-padrão para quantificar os níveis os nutrientes nas amostras. Para conduzir as análises de AAS, as amostras secas em estufa a 36 °C durante 72h, trituradas com auxílio de nitrogênio líquido, almofariz e pistilo e peneiradas a 35 *mesh* (malha de 0,5 mm), posteriormente, foram submetidas à digestão com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) por um período de 4 horas, usando um bloco digestor a 140 °C, seguido de oxidação com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) por mais 4 horas a 140 °C no mesmo bloco digestor. Após

o resfriamento, as soluções digeridas foram filtradas, diluídas com água Milli-Q e armazenadas em tubos selados. Os teores nutricionais foram determinados usando um AAS Perkin Elmer PinAAcle™ 900 T, que operava no modo de absorção de chama. O software do equipamento foi usado para realizar automaticamente todos os tratamentos de dados necessários, como correção de fundo e média de três réplicas.

#### 6 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE LIBS

Para as medidas LIBS, foi utilizado o sistema DP-LIBS, composto por um laser *Q-switched* de Nd:YAG operando em 1064 nm (infravermelho), 50 mJ de energia de pulso, 8 ns de duração de pulso e fluência de 510 J cm<sup>-2</sup>; e um laser *Q-switched* de Nd:YAG acoplado a um gerador de segundo harmônico operando em 532 nm (verde), 60 mJ de energia de pulso, 4 ns de duração de pulso e fluência de 950 J cm<sup>-2</sup>. O sistema DP-LIBS possui ainda um espectrômetro Aryelle com faixa espectral de 175-760 nm com precisão de 13-24 pm, acoplado com uma câmera iCCD com resolução de 1024 × 1024 pixels. Os espectros LIBS foram processados usando o software R para remoção de *outliers*, correção da linha de base e cálculo das áreas das linhas de emissão. Os parâmetros das linhas de emissão foram obtidos a partir da base de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) (Kramida et al., 2018). O processo completo de medida LIBS e processamento de dados pode ser visualizado na Figura 2.

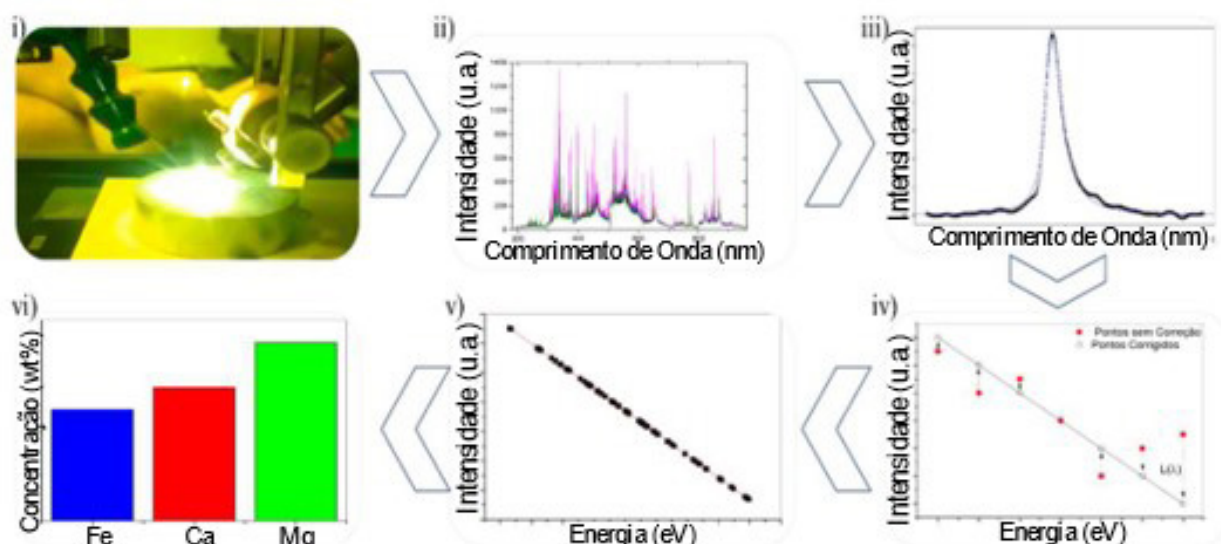
Tabela 1. Características das amostras de cada conjunto.

Conjunto	Nº Amostras	Cultivar	Localização (Brasil)
1	01 - 09	D7712244	Severínia - SP
2	10 - 18	TMG1182RR	Balsas - MA
3	19 - 20	P98Y70	Mata Verde - MG
4	21 - 25	M9144RR	Paragominas - PA
5	26 - 30	ST820RR	São Carlos - SP

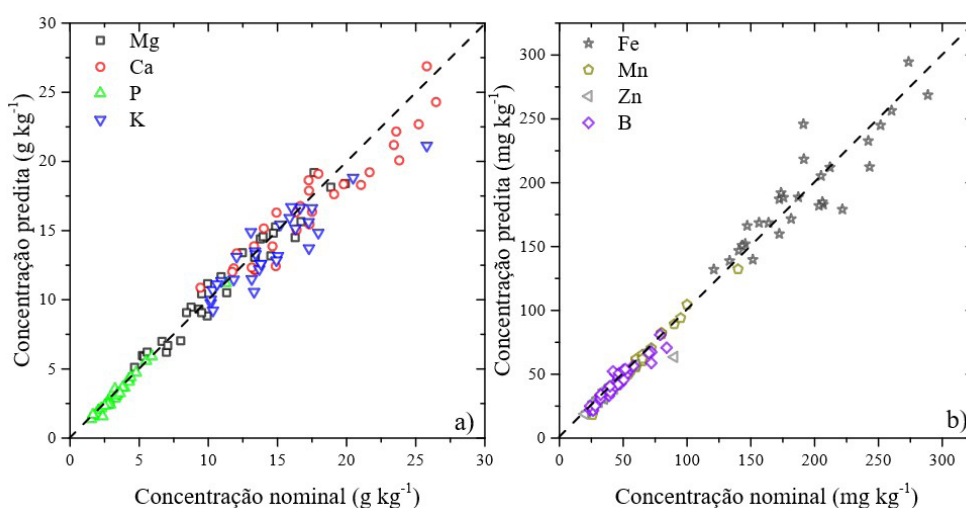


Figura 1. Processo de preparo da amostra para a técnica LIBS, desde a coleta das amostras no campo até o seu preparo no laboratório com almofariz e pistilo, resultando em uma pastilha.





**Figura 2.** Fluxograma mostrando: i) medida LIBS, ii) tratamento dos espectros, iii) correção da linha de base e cálculo das áreas das emissões dos elementos, iv) calibração pelo OPC, v) cálculo dos parâmetros do plasma, vi) quantificação dos elementos interesse.



**Figura 3.** Comparação da concentração de nutrientes em folhas de soja predita pelo método CF-LIBS com a técnica de AAS, para os: a) macros e b) micronutrientes.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, propomos o uso do sistema DP-LIBS com o modelo CF-LIBS corrigido pelo método OPC para quantificar macros (Mg, Ca, K e P) e micronutrientes (Zn, B, Mn e Fe) em 30 amostras de folhas de soja coletadas em diferentes regiões do Brasil e de diferentes cultivares. Através do procedimento proposto, foi possível quantificar todos os nutrientes utilizando apenas uma amostra com concentração conhecida para calibrar o método OPC.

Utilizando o modelo CF-LIBS com o método de correção OPC, foi realizada a quantificação dos nutrientes e validados com os valores da técnica de referência AAS (Figura 3). A acurácia (equação 1) do modelo proposto foi acima de 90%, com  $R^2$  maior que 0,79 para a quantificação de oito nutrientes importantes para

a cultura de soja (Tabela 2). O erro médio relativo ao quadrático de predição do modelo foi menor que 9,4%, que é equivalente ao da técnica AAS. Estes resultados indicam que LIBS apresenta precisão e acurácia similar à da técnica de AAS, mas com custo de análise inferior e a vantagem de não gerar resíduos químicos. A comparação do modelo CF-LIBS com o método de correção OPC, em relação aos modelos de calibração convencionais utilizados em LIBS com curvas de calibração, pode ser encontrada em Borduchi et al. (2022).

Apesar de a soja ser uma cultura anual, ao realizar a quantificação foliar é possível estabelecer o melhor manejo para a próxima safra, corrigindo possíveis problemas de déficits nutricionais, infestações e toxidade do solo, que podem acarretar perdas na produtividade. Além disso, com pequenas modificações, os resul-

Tabela 2. Acurácia e coeficiente de determinação (R²) para os macros e micronutrientes.

Macronutrientes				Micronutrientes			
Elemento	Acurácia (%)	RMSRE (%)	R²	Elemento	Acurácia (%)	RMSRE (%)	R²
Ca	92	8,8	0,89	Fe	90	9,4	0,79
Mg	91	9,1	0,96	B	92	9,1	0,90
K	90	9,3	0,82	Mn	92	8,5	0,98
P	91	8,1	0,98	Zn	93	9,4	0,89

tados deste trabalho podem ser estendidos para outros elementos e para culturas perenes, em que é necessária uma avaliação nutricional frequente para garantir uma boa colheita e qualidade do produto cultivado.

Considerando os pontos citados acima, a técnica LIBS possui grande potencial para realizar análises nutricionais em larga escala de folhas de plantas e permitir assim a adoção de práticas da agricultura de precisão. A técnica possibilita ainda a análise nutricional de grandes áreas e a construção de mapas de déficits nutricionais, infestação e toxidade, garantindo um manejo adequado e individualizado para cada parte da lavoura.

8 CONCLUSÕES

Este trabalho demonstra o potencial da técnica LIBS para realizar quantificação de nutrientes em folhas de soja. Foram obtidos uma acurácia acima de 90%, RMSRE maior que 9,4%, e R² maior que 0,79 para os valores preditos de concentração dos nutrientes em relação à técnica AAS. Com poucas modificações, os resultados deste trabalho podem ser expandidos para outras culturas e outros elementos, permitindo assim uma análise nutricional completa das folhas da cultura de interesse.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela Embrapa instrumentação (Embrapa 20.24.00.059.00.00), projeto tipo III com a Agrorobótica (Embrapa 30.20.90.029.00.00) e pelas agências de fomento CNPq (projetos 312775/2021-0, 40226/2021-0, 1133163/2021-0, 434380/2018-0 e 312647/2018-2) e Fapesp (projetos 2022/05451-0 e 2013/07276-1).

REFERÊNCIAS

Borduchi, L. C. L.; Milori, D. M. B. P.; Meyer, M. C.; Villas-Boas, P. R. Reducing matrix effects on the quantification of Ca, Mg, and Fe in soybean leaf samples using calibration-free LIBS and one-point calibration. **Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy**, v. 198, p. 106561, 2022. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106561>.

Borduchi, L. C. L.; Milori, D. M. B. P.; Villas-Boas, P. R. One-point calibration of Saha-Boltzmann plot to improve accuracy and precision of quantitative analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy**, v. 160, p. 105692, 2019. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105692>.

Ciucci, A.; Corsi, M.; Palleschi, V.; Rastelli, S.; Salvetti, A.; Tognoni, E. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 53, n. 8, p. 960-964, 1999. DOI: <http://doi.org/10.1366/0003702991947612>.

CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. **Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy**. Oxford, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2013.

KRAMIDA, A.; RALCHENKO, Y.; READER, J. **NIST Atomic Spectra Database (version 5.6.1)**. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2018. Disponível em: [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html). Acesso em: 30 set. 2024.

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**, v. 71, n. 5, p. 789-804, 2019. DOI: <http://doi.org/10.1111/ejss.12888>.