



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CAMPUS PROFESSORA CINOBELINA ELVAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS

MARIA EDUARDA SOUZA DE SÁ

ANÁLISE NUTRICIONAL DO MARACUJAZEIRO-AMARELO POR
METODOLOGIA CONVENCIONAL E ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA
DIFUSA

Bom Jesus - PI

2025

MARIA EDUARDA SOUZA DE SÁ

**ANÁLISE NUTRICIONAL DO MARACUJAZEIRO-AMARELO POR
METODOLOGIA CONVENCIONAL E ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA
DIFUSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias - PPGCA, Campus Professora Cinobelina Elvas - CPCE, da Universidade Federal do Piauí - UFPI, na área de concentração Ciência do Solo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias.

Orientador: Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat
Coorientadora: Profa. Dra. Juliana da S. Barros

Bom Jesus - PI

2025

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial Campus Professora Cinobelina Elvas
Setor de Processamento Técnico

- S111a Sá, Maria Eduarda Souza de.
Análise nutricional do maracujazeiro amarelo por metodologia convencional e espectroscopia de refletância difusa / Maria Eduarda Souza de Sá. -- 2025.
50 f.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí. Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias, Bom Jesus, Piauí, 2025.
“Orientador: Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat”.
“Coorientadora: Profa. Dra. Juliana da S. Barros”.
1. Ciências agrárias. 2. Nutrição vegetal. 3. Maracujazeiro. I. Boechat, Cácio Luiz. II. Barros, Juliana da S. III. Título.

CDD 630

Bibliotecária: Nayra Fontinele Feijão – CRB3/1249

MARIA EDUARDA SOUZA DE SÁ

**ANÁLISE NUTRICIONAL DO MARACUJAZEIRO-AMARELO POR
METODOLOGIA CONVENCIONAL E ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA
DIFUSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias - PPGCA, do *Campus* Professora Cinobelina Elvas - CPCE, da Universidade Federal do Piauí - UFPI, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias.

Área de concentração: Ciência do Solo.

Linha de Pesquisa: Recursos ambientais, uso e manejo do solo e da água.

Orientador: Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat.

Coorientadora: Profa. Dra. Juliana da S. Barros.

Aprovada em: 15/09/2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat (UFPI)
Orientador

Profa. Dra. Juliana da Silva Barros (UESPI)
Coorientadora

Prof. Dr. Aldair de Souza Medeiros (UFPI)
Examinador Interno ao Programa

Prof. Dr. Kaique Mesquita Cardoso (IFNMG)
Examinador Externo ao Programa

A minha mãe, Maria das Dores por todo apoio!

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus e toda espiritualidade pela força em toda a minha trajetória acadêmica.

Aos meus pais, Maria das Dores e Adauto Coelho, pelo suporte, amor e apoio. A minha namorada Maria Vitória, por estar sempre ao meu lado me dando forças.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat, e minha coorientadora Juliana da S. Barros por toda a compreensão, apoio e conselhos que sempre levarei comigo. E a Pâmalla Graziely por toda ajuda.

A UFPI e ESALQ por todo suporte e parceria durante as análises. A Coordenação do curso de Pós-graduação em Ciências Agrárias e aos professores por todo suporte, apoio e pela oportunidade de crescimento profissional.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo.

Aos meus amigos: Luís Paulo Ogawa, Marlon Miranda, Jenilton Gomes e Eduardo William, por todo carinho e cumplicidade.

*Usar tecnologia moderna na agricultura é um
ato de patriotismo no combate à fome.*

Malavolta.

RESUMO

Nas últimas décadas, as técnicas espectroscópicas ganharam destaque na agricultura, por oferecerem análises rápidas do estado nutricional em diferentes culturas, e sobretudo, livres de resíduos tóxicos. Apesar dos avanços em culturas como soja, milho e café, a aplicação dessa técnica para o diagnóstico nutricional do maracujazeiro (*Passiflora edulis* Sims), especialmente a variedade amarela (f. *Flavicarpa*), ainda é incipiente. Nesse sentido, objetivou-se com este trabalho avaliar o uso da espectroscopia nas faixas Vis-NIR-MIR para quantificar as concentrações dos macronutrientes cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K) e enxofre (S), e micronutrientes, cobre (Cu), manganês (Mn), ferro (Fe) e zinco (Zn) em folhas de maracujazeiro-amarelo. Foram cultivadas 72 plantas de *Passiflora edulis* Sims f. *Flavicarpa* Deg. Cultivar: FB 200 yellow master, e ao final do período de cultivo, quando as plantas se encontravam em estágio de crescimento vegetativo avançado, as folhas foram coletadas e classificadas em dois grupos, folhas novas e folhas velhas, totalizando 144 amostras para análises. Para as análises nutricionais laboratoriais, as amostras passaram por digestão de solução ácida ($\text{HNO}_3\text{:HClO}_4$ 3:1 v/v), e os extratos foram analisados por meio do fotômetro de chama, espectrômetro de absorção atômica Varian e espectrofotômetro UV-Vis para quantificar os nutrientes. Para as análises espectroscópicas, utilizou-se espectrorradiômetro Fieldspec 3 nas faixas Vis-NIR e sensor apha sample compartment para análise da faixa espectral MIR. A leitura no comprimento de onda Vis-NIR foi realizada em triplicata. Dois métodos de pré-processamento, *Standard Normal Variate* (SNV) e *Savitzky-Golay* (SG), juntamente com a combinação de dois modelos, sendo Cubist, e Regressão de Mínimos Quadrados Parcial (PLSR), foram testados para gerar o melhor modelo de quantificação para os nutrientes. Ademais, dois métodos de divisão percentual dos dados entre calibração e validação foram testados, sendo 80% (115 amostras) para calibração e 20% (29 amostras) para validação (80-20) e 70% (100 amostras) para calibração e 30% (44 amostras) para validação (70-30). Os resultados indicaram que a divisão de dados 70-30 apresentou melhor desempenho geral para os elementos Ca, Mg e Zn. O modelo Cubist obteve os melhores resultados para a maioria dos nutrientes, juntamente com o pré-processamento SNV. Neste estudo, os elementos que se destacaram foram o Ca e Mg, obtendo os maiores valores de coeficiente de determinação (R^2) 0,62 e 0,59 e maior valor de razão de desempenho para interquartil distância (RPIQ) = 2,31 e 2,19, respectivamente.

Palavras-chave: Análise foliar, Cubist, Modelos preditivos, *Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Deg.

ABSTRACT

In recent decades, spectroscopic techniques have gained prominence in agriculture, offering rapid analyses of the nutritional status of different crops, and above all, free of toxic residues. Despite advances in crops such as soybeans, corn, and coffee, the application of this technique for nutritional diagnosis of passion fruit (*Passiflora edulis* Sims), especially the yellow variety (f. *Flavicarpa*), is still incipient. Therefore, the objective of this study was to evaluate the use of Vis-NIR-MIR spectroscopy to quantify the concentrations of the macronutrients calcium (Ca), magnesium (Mg), phosphorus (P), potassium (K), and sulfur (S), and the micronutrients copper (Cu), manganese (Mn), iron (Fe), and zinc (Zn) in yellow passion fruit leaves. Seventy-two plants of *Passiflora edulis* Sims f. *Flavicarpa* Deg. were cultivated. Cultivar: FB 200 yellow master. At the end of the growing season, when the plants were in advanced vegetative growth, the leaves were collected and classified into two groups: new leaves and old leaves, totaling 144 samples for analysis. For laboratory nutritional analyses, the samples underwent acid solution digestion ($\text{HNO}_3\text{:HClO}_4$ 3:1 v/v), and the extracts were analyzed using a flame photometer, a Varian atomic absorption spectrometer, and a UV-Vis spectrophotometer to quantify nutrients. For spectroscopic analyses, a Fieldspec 3 spectroradiometer was used in the Vis-NIR band, and an apha sample composition sensor was used for analysis of the MIR spectral band. Readings at the Vis-NIR wavelength were performed in triplicate. Two preprocessing methods, Standard Normal Variate (SNV) and Savitzky-Golay (SG), along with the combination of two models, Cubist, and Partial Least Squares Regression (PLSR), were tested to generate the best quantification model for the nutrients. Furthermore, two methods of percentage division of the data between calibration and validation were tested, being 80% (115 samples) for calibration and 20% (29 samples) for validation (80-20) and 70% (100 samples) for calibration and 30% (44 samples) for validation (70-30). The results indicated that the 70-30 data division presented the best overall performance for the elements Ca, Mg, and Zn. The Cubist model obtained the best results for most nutrients, together with the SNV preprocessing. In this study, the elements that stood out were Ca and Mg, obtaining the highest values of coefficient of determination (R^2) 0.62 and 0.59 and the highest value of performance ratio for interquartile distance (RPIQ) = 2.31 and 2.19, respectively.

Keywords: Leaf analysis, Cubist, Predictive models, *Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Deg.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro da radiação eletromagnética.....	18
Figura 2 - Princípio da espectroscopia de reflectância difusa.....	19
Figura 3 - Espectro eletromagnético, mostrando as faixas espectrais e a localização do infravermelho.....	20
Figura 4 - Localização do experimento em casa de vegetação.....	28
Figura 5 - Plantas de maracujazeiro-amarelo após surgimento das folhas verdadeiras e após o transplantio.....	29
Figura 6 - Fluxograma das etapas e procedimentos experimentais.....	33
Figura 7 - Valores preditos versus valores observados para o elemento cálcio.....	36
Figura 8 - Valores preditos versus valores observados para cálcio e magnésio.....	39
Figura 9 - Valores preditos versus valores observados para o elemento zinco.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise descritiva das concentrações de macro e micronutriente em maracujazeiro-amarelo.....	34
Tabela 2 - Avaliação de modelos preditivos em análise de macronutrientes (Ca, Mg, P, K e S) na divisão dos dados 80-20.....	35
Tabela 3 - Avaliação de modelos preditivos em análise de micronutriente (Cu, Mn, Fe e Zn) na divisão dos dados 80-20.....	37
Tabela 4 - Avaliação de modelos preditivos em análise de macronutriente (Ca, Mg, P, K e S) na divisão dos dados 70-30.....	38
Tabela 5 - Avaliação de modelos preditivos em análise de micronutriente (Cu, Mn, Fe e Zn) na divisão dos dados 70-30.....	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	12
2	ESTRATÉGIA EXPERIMENTAL.....	14
3	CAPÍTULO 1: REFERÊNCIAL TEÓRICO.....	16
3.1	Cultura do maracujazeiro.....	16
3.2	Métodos tradicionais de avaliação nutricional de plantas.....	17
3.3	Espectroscopia.....	17
3.1.1	Vis-NIR-MIR.....	19
	REFERÊNCIAS.....	21
4	CAPÍTULO 2: PREDIÇÃO DO ESTADO NUTRICIONAL DE FOLHAS DO MARACUJAZEIRO-AMARELO POR ESPECTROSCOPIA NAS FAIXAS Vis-NIR-MIR.....	25
	RESUMO.....	25
4.1	Introdução.....	26
4.2	Material e Métodos.....	27
4.2.1	Caracterização da área experimental.....	27
4.2.2	Semeadura e transplântio.....	28
4.2.3	Coleta e preparo das amostras.....	29
4.2.4	Análises nutricionais laboratoriais.....	29
4.2.5	Análises espectroscópicas por reflectância difusa.....	30
4.2.6	Pré-processamentos, modelagem e validação.....	30
4.2.7	Análises estatísticas.....	33
4.3	Resultados.....	33
4.4	Discussão.....	42
4.5	Conclusão.....	44
	REFERÊNCIAS.....	45
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	49

1 INTRODUÇÃO GERAL

A Organização das Nações Unidas (ONU) tem previsão que a população mundial alcançará 9,7 bilhões de pessoas até o ano de 2050 (NATIONS, 2019). Assim, o crescimento da população tem impulsionado a procura crescente por alimentos em todo o mundo, bem como as mudanças nos padrões de consumo, que requerem uma produção agrícola cada vez mais eficiente e sustentável (FAO, 2021).

A agricultura sustentável surge como um modelo que busca conciliar a produção com a preservação ambiental, utilizando métodos que reduzem as consequências ecológicas, promovem o uso responsável dos recursos naturais e ressaltam a importância da saúde do solo e das plantas (Pretty, 2008; Altieri *et al.*, 2017). O manejo nutricional das culturas desempenha um papel fundamental para alcançar o equilíbrio, isso é feito através do estudo foliar que fornece informações essenciais para a escolha da adubação, assim possibilitando a identificação de desequilíbrios nutricionais antes que possa afetar a produtividade (Malavolta, 2006; Fernandes; Soratto, 2012).

Apesar de serem amplamente empregadas, as metodologias convencionais de análise nutricional em folhas, apresentam restrições, como o uso intensivo de reagentes químicos, emissão de gases do efeito estufa, geração de resíduos perigosos, alto custo, além da demora nos resultados (Gálvez *et al.*, 2015). Nesse cenário, a espectroscopia de reflectância difusa desponta como uma alternativa promissora (Acosta *et al.*, 2023).

O uso da espectroscopia a nível foliar permite a avaliação direta do estado nutricional da cultura, fornecendo informações valiosas que auxiliam os produtores no manejo mais eficiente de fertilizantes (Prananto; Minasny; Weaver, 2020). Ademais, o uso da espectroscopia permite a detecção de deficiências ocultas na planta e evita qualquer aplicação excessiva de fertilizantes (Van; Husted, 2015).

No entanto, apesar do avanço científico na área, a aplicação da espectroscopia para o diagnóstico nutricional em folhas de maracujazeiro-amarelo ainda é incipiente, com lacunas relacionadas à eficiência do método e dos modelos preditivos, além da acurácia das estimativas para os diferentes nutrientes.

Neste sentido, este trabalho justifica-se pela necessidade de desenvolver ferramentas alternativas, sustentáveis e eficazes para a avaliação do estado nutricional do maracujazeiro-amarelo, contribuindo com inovações que possam ser aplicadas tanto na pesquisa como no manejo agrícola.

Partindo desta perspectiva, a hipótese central deste estudo é que a espectroscopia nas faixas visível (Vis), infravermelho próximo (NIR) e infravermelho médio (MIR) possui eficiência comparável aos métodos laboratoriais convencionais na predição das concentrações de nutrientes foliares.

Frente ao exposto, o objetivo com este trabalho foi avaliar o uso da espectroscopia nas faixas Vis-NIR-MIR para quantificar as concentrações dos macronutrientes cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K) e enxofre (S), e micronutrientes, cobre (Cu), manganês (Mn), ferro (Fe) e zinco (Zn) em folhas de maracujazeiro-amarelo.

2 ESTRATÉGIA EXPERIMENTAL

O experimento foi realizado em casa de vegetação na Universidade Federal do Piauí, *Campus* Professora Cinobelina Elvas (UFPI/CPCE), no município de Bom Jesus – PI. Foram utilizadas 72 mudas de *Passiflora edulis* Sims f. *Flavicarpa*. Deg. FB 200 yellow master, cultivadas em vasos de 2 litros de capacidade, preenchidos com areia de granulometria média.

Os nutrientes foram fornecidos via solução nutritiva padrão de acordo com a metodologia de Hoagland e Arnon (1950), com modificação da fonte de ferro para Fe-EDDHMA. Inicialmente, aplicou-se solução nutritiva com 25% da força iônica, após o transplantio, no qual as plantas foram aclimatadas em vasos por 14 dias com intervalo de 1 dia entre aplicação, alternando com o fornecimento de solução e água.

As plantas foram mantidas até os 90 dias após o transplantio, onde encontravam-se em estágio de crescimento vegetativo avançado. Durante a retirada das amostras, procedeu-se a separação das folhas jovens e velhas das partes da planta, sendo que as folhas velhas foram contadas a partir da quinta folha partindo do ápice da planta, totalizando 144 amostras de folhas.

Posteriormente, as amostras foram submetidas a uma estufa a 65°C até atingirem o peso constante. Após atingir o peso constante, o material vegetal foi triturado e preparado para a análise nutricional em laboratório onde foi utilizado $0,25 \pm 0,01$ g por amostra. As amostras foram peneiradas em uma malha de 0,6 mm, para as análises espectroscópicas do comprimento de onda Vis-NIR e para MIR foram utilizadas peneiras de 0,149 mm.

Para a determinação dos nutrientes em laboratório, foi seguida a metodologia descrita por Silva (2009) pelo método de digestão de tecido vegetal com solução ácida nítrico-perclórica. Os extratos foram analisados por meio de diferentes equipamentos que utilizam técnicas espectrométricas para determinação da concentração de macronutrientes (Ca, Mg, P, K e S) e micronutrientes (Cu, Mn, Fe e Zn).

Para as análises espectroscópicas, os dados da região Vis-NIR (350–2500 nm) foram obtidos com o equipamento fieldspec 3, enquanto os dados da região MIR (2500–25000 nm) pelo sensor apha sample compartment RT-DLaTGS ZnSe (Bruker Optik GmbH).

Através do algoritmo Conditioned Latin Hypercube Sampling (cLHS) utilizando o pacote R cLHS, foram realizados dois tipos de divisão dos dados espectrais. O primeiro, 80% para calibração e 20% para validação (80-20), e o segundo 70% para calibração e 30% para validação (70-30). Foram realizados dois tipos de pré-processamentos, sendo eles SNV e SG. Para a modelagem, foram utilizados os algoritmos Cubist e PLSR, aplicados por meio do *software* R e utilizando o pacote ‘caret’ (Boeschoten *et al.*, 2023).

O desempenho dos modelos foi avaliado por meio dos seguintes parâmetros estatísticos: Raiz Quadrada do Erro Médio (RMSE), Coeficiente de Determinação (R^2), o Viés (Bias), Coeficiente de Correlação de Concordância (CCC) e a Razão de desempenho para interquartil distância (RPIQ).

3 CAPÍTULO 1

REFERÊNCIAL TEÓRICO

3.1 Cultura do maracujazeiro

O maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Sims f. *Flavicarpa* Deg) é a espécie de maracujá mais cultivada e amplamente conhecida no Brasil, também é denominado como maracujá ácido. Trata-se de uma cultura de grande importância comercial e econômica no país, devido à qualidade de seus frutos e ao seu alto rendimento industrial (Faleiro; Costa; Santos, 2020). Essa espécie é valorizada pelo sabor e aroma característicos, sendo amplamente utilizada na fabricação de sucos, refrigerantes, xaropes, geleias, sorvetes, enlatados e produtos farmacêuticos (Santos *et al.*, 2017).

O cultivo do maracujazeiro-amarelo ocorre, em sua maioria, em pequenas propriedades (Francisco *et al.*, 2020), sendo uma cultura de grande relevância social por gerar empregos diretos e indiretos em diversos setores (Embrapa, 2022). As principais espécies de maracujá mais cultivadas no Brasil e no mundo é o maracujá-roxo (*Passiflora edulis* Sims.) o maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* Sims f. *Flavicarpa* Deg) e o maracujá-doce (*Passiflora alata* Curtis) (Aguilar; Silva; Souza, 2017).

A expressiva importância do maracujazeiro torna a nutrição de plantas um fator decisivo, pois afeta de forma direta, o crescimento das plantas, a qualidade dos frutos e a produtividade (Aular; Rodríguez; Gómez, 2014).

O fornecimento equilibrado de nutrientes favorece o bom desenvolvimento vegetativo, influencia na formação de flores e frutos e impacta diretamente características como tamanho e peso dos frutos, no caso do maracujazeiro-amarelo, os elementos N, K, Ca e Mg estão entre os elementos mais demandados pelo maracujazeiro ao longo do ciclo produtivo (Oliveira; Santos; Menezes, 2019).

O conhecimento sobre a demanda nutricional da planta permite não apenas o acompanhamento e a avaliação de programas de adubação, mas também contribui para a manutenção do equilíbrio e racionalidade nas práticas de adubações, promovendo a sustentabilidade da atividade agropecuária e evitando prejuízos ao meio ambiente (Kurihara; Maeda; Alvarez, 2005; Malavolta, 2006).

3.2 Métodos tradicionais de avaliação nutricional de plantas

Os nutrientes são elementos essenciais para o crescimento e produtividade das culturas e podem ser categorizados como macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B e Cl) (Marschner, 2012). As folhas são empregadas na análise foliar por serem o órgão de maior atividade química, facilitando o diagnóstico de deficiente até a toxidez. Essas análises são realizadas principalmente em laboratórios tradicionais (Malavolta, 1992).

No entanto, as análises laboratoriais tradicionais fazem a destruição das amostras, são geralmente demoradas, pois em alguns casos analisam um componente por vez, o que compromete a eficiência. Além disso, requerem equipamentos sofisticados, podendo exigir procedimentos laboratoriais complexos e necessitam de reagentes químicos que além de aumentar os custos ainda geram resíduos ao meio ambiente (Jie; Kang; Zhou, 2014).

Fatemi, Dehdashti e Jannati (2022) relatam os malefícios e os riscos que o uso de reagentes químicos traz para o meio ambiente ao ser descartado incorretamente, como por exemplo a contaminação da água e do solo, e os impactos nos ecossistemas além da emissão de gases tóxicos. Devido às múltiplas etapas envolvidas neste processo tradicional de análise durante as últimas décadas muitos pesquisadores têm buscado técnicas não invasivas como método instrumental para avaliação de diversos atributos de solos e plantas (Barbin *et al.*, 2012).

3.3 Espectroscopia

A disseminação de práticas para otimização do trabalho sobre as propriedades rurais ocorre por meio do desenvolvimento de metodologias sólidas, com alta confiabilidade e de baixo custo para resolver problemas relacionados aos estresses, fertilidade do solo e necessidades nutricionais das plantas, abrindo espaço para a aplicação da espectroscopia (Pérez *et al.*, 2020).

A espectroscopia baseia-se na interação entre a radiação eletromagnética e o material alvo de estudo, sendo esse processo é responsável por fornecer a impressão digital do material avaliado (Paulus; Mahlein, 2020). As quantificações pela imagem hiperespectral fundamentam-se na ideia de que todos os materiais emitem a energia eletromagnética em comprimentos de onda específicos, em função das suas características químicas e estruturais (Paulus; Mahlein 2020).

As alterações na fisiologia e no comportamento da planta influenciam diretamente em sua reflectância espectral, seja na faixa do visível, quanto nas faixas do infravermelho (Figura 1).

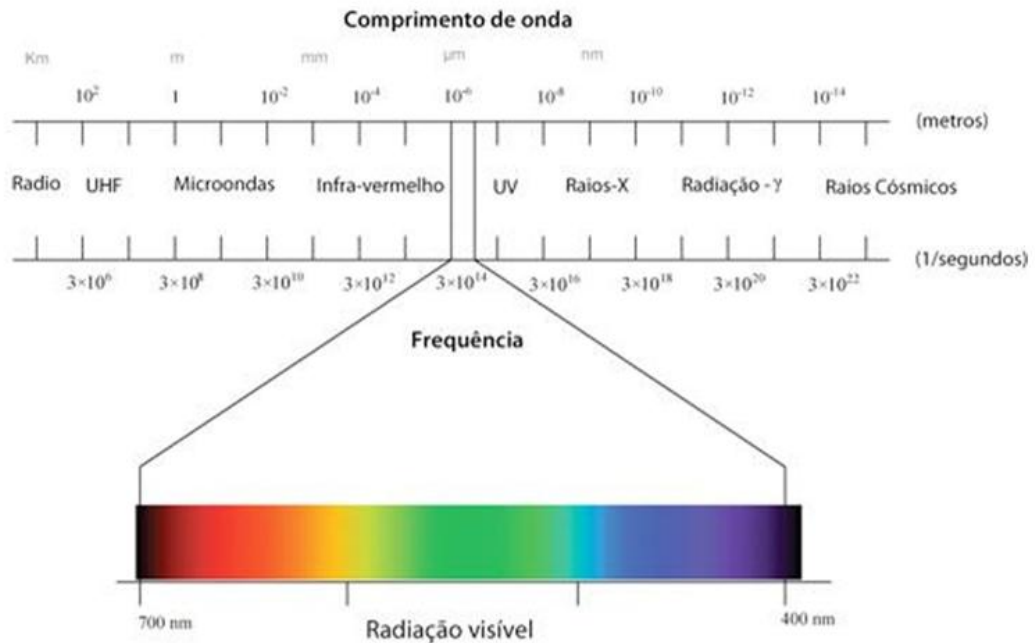


Figura 1 - Espectro da radia33o eletromagn3tica. Fonte: Instituto superior t3cnico (2022).

Os espectros de reflect3ncia obtidos a partir de tecidos foliares possibilitam a calibra33o de modelos preditivos voltados 3 quantifica33o de atributos f3sico-qu3micos, destacando-se por sua aplica33o pr3tica e isenta de reagentes qu3micos (Tavares *et al.*, 2020). A identifica33o de elementos e de suas respectivas concentra33es permite avaliar a adequa33o dos teores nutricionais 3s exig3ncias de cada cultura (Sala, 2008).

A amostra ao ser colocada sobre o aparelho, a radia33o eletromagn3tica incide sobre a amostra, essa radia33o pode ser refletida da superf3cie, assim como pode ocorrer o espalhamento dentro da amostra refletindo em v3rias dire33es (por isso 3 denominado reflect3ncia difusa) e com isso a luz retorna ao aparelho com as informa33es espectrais, a partir disso, essas informa33es podem ser usadas para compara33o com an3lises nutricionais convencionais (Figura 2) (Silva, 2017).

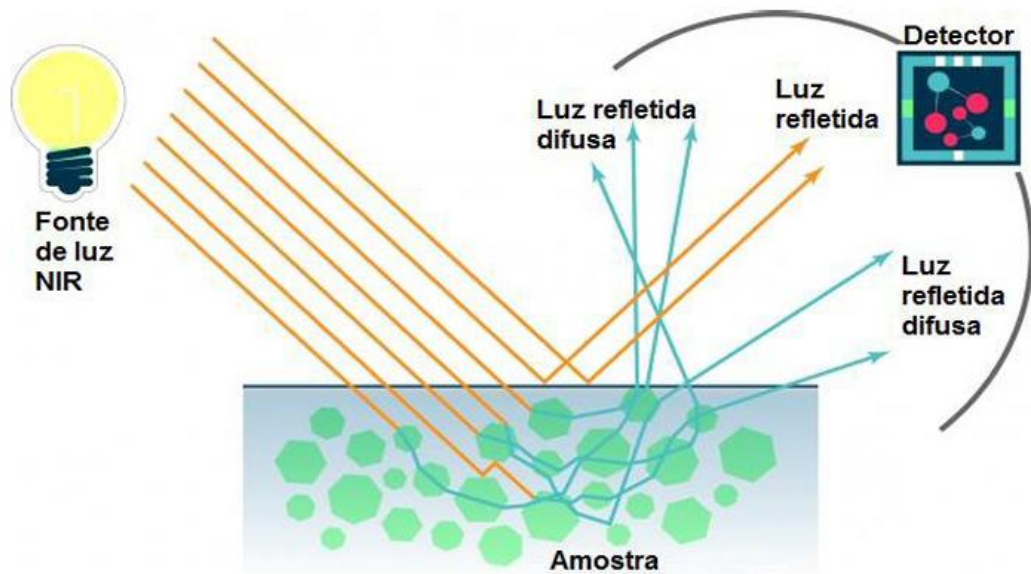


Figura 2 - Princípio da espectroscopia de reflectância difusa. Fonte: Macdonald (2016).

3.3.1 Vis-NIR-MIR

Nas últimas décadas, várias regiões espectrais têm sido amplamente exploradas para a determinação e avaliação da composição química e dos atributos nutricionais de diversas plantas (Williams; Norris, 1987). Dentre essas tecnologias, a espectroscopia nas regiões do visível (Vis) e do infravermelho próximo (NIR) destaca-se como uma das ferramentas mais utilizadas para essas análises (Walsh; Lee; Kim, 2020).

A técnica de espectroscopia engloba diversas faixas do espectro eletromagnético, sendo que cada faixa fornece informações específicas sobre as propriedades dos materiais (Figura 3), a região do visível (Vis) compreende comprimentos de onda entre 400 e 700 nm, o infravermelho próximo (near infrared-NIR) entre 700 e 2500 nm, e o infravermelho médio (mid-infrared-MIR) entre 2500 e 25000 nm (Tavares *et al.*, 2020).

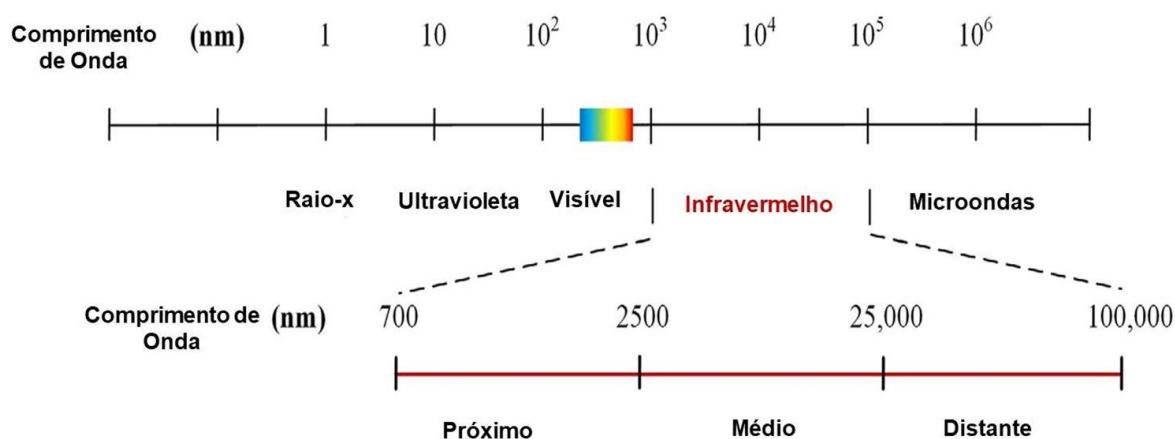


Figura 3 - Espectro eletromagnético, mostrando as faixas espectrais e a localização do infravermelho. Fonte: adaptado de Prananto, Minasny e Weaver (2020).

Esta técnica de espectroscopia, que utiliza a reflectância em comprimento de onda de 400–25000 nm, oferece uma análise rápida, barata, menos trabalhosa e de nutrientes para plantas em tempo real (Shukla; Kumar; Raib, 2016). O princípio de funcionamento da técnica no infravermelho requer que a energia absorvida na região do infravermelho por uma amostra permite ligações covalentes de CH, OH e NH, componentes importantes de substâncias orgânicas, vibrem em diferentes formas, já na região do visível acontecem transições eletrônicas (Burns, 1992). No campo infravermelho, são considerados dois tipos principais de vibrações fundamentais: reforço, que envolve uma mudança no comprimento de uma ligação, e flexão, que envolve uma mudança no ângulo entre duas ligações (García; Hernández; Martínez, 2017).

Portanto, amostras com diferentes composições orgânicas têm diferentes espectros infravermelhos, mas, a interpretação dos espectros é altamente complexa, embora as características espectrais de cada composto sejam únicas, pois suas amplitudes às vezes se sobrepõem, então antes que o espectro de uma amostra possa ser usado para a determinação de um composto ou elemento específico, uma técnica específica para este composto deve ser desenvolvida (García; Hernández; Martínez, 2017).

Essa técnica no infravermelho próximo é uma tecnologia que tem sido amplamente empregada para prever os parâmetros de qualidade de diferentes culturas, em contraste, os estudos sobre a aplicação da espectroscopia no infravermelho médio nesta área ainda são limitados (Richardson; Reeves, 2005).

Uma pesquisa realizada por Lucchesi et al. (2024) estima que os teores de nitrogênio (N) em tecido foliar de milho, empregando o infravermelho próximo (Vis). De forma semelhante, Rodrigues et al. (2020) avaliaram o uso da espectroscopia visível, infravermelho próximo (Vis-*NIR*) na predição da produção de massa seca foliar, bem como os teores de macro

e micronutrientes de folhas de soja cultivadas após a utilização de coprodutos da mineração de calcário. Ambos os estudos mostraram o potencial da espectroscopia difusa como um método rápido para analisar o estado nutricional da planta.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA, M.; QUIÑONES, A.; MUNERA, S.; DE PAZ, J. M.; BLASCO, J. Rapid prediction of nutrient concentration in citrus leaves using Vis-NIR spectroscopy. **Sensors**, v. 23, n. 14, 2023.
- AGUIAR, L. M.; SILVA, R. R.; SOUZA, P. A. Use of spectroscopy in plant nutrient analysis: a review. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 41, 2017.
- ALTIERI, M. A.; NICHOLLS, C. I.; HENAO, A.; LANA, M. A. Agroecology and the design of climate change-resilient farming systems. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 35, n. 3, p. 869-890, 2015.
- AULAR, C. A.; RODRÍGUEZ, J. C.; GÓMEZ, J. L. Spectroscopic techniques for nutrient analysis in leaves. **Journal of Agricultural Science**, v. 6, n. 3, p. 124-131, 2014.
- BARBIN, D. F.; ELMASRY, G.; SUN, D.-W.; ALLEN, P. Predicting quality and sensory attributes of pork using near-infrared hyperspectral imaging. **Analytica Chimica Acta**, v. 719, p. 30-42, 2012.
- BOESCHOTEN, S.; CATAL, C.; TEKINERDOGAN, B.; LOMMEN, A.; BLOKLAND, M. The automation of the development of classification models and improvement of model quality using feature engineering techniques. **Expert Systems with Applications**, v. 213, p. 118912, 2023.
- BURN, C. E. W. **Manual de análise de infravermelho próximo**. Nova York: Marcel Dekker Inc., 1992. (Série Prática de Espectroscopia, v. 13).
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Cultivos: Maracujá**. 2022. Disponível em: <https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/maracuja>. Acesso em: 29 mar. 2024.
- FALEIRO, F. G.; COSTA, M. C.; SANTOS, L. M. P. Use of Vis-NIR spectroscopy for macronutrient determination in leaves. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 24, n. 3, p. 195-201, 2020.
- FAO. **The state of food and agriculture 2021: Making agrifood systems more resilient to shocks and stresses**. Roma: FAO, 2021. Disponível em: <https://www.fao.org/publications/sofa/2021/en/>. Acesso em: 10 nov. 2025.
- FATEMI, F.; DEHDASHTI, A.; JANNATI, M. Implementation of chemical health, safety, and environmental risk assessment in laboratories: a case-series study. **Frontiers in Public Health**, v. 10, p. 898826, 2022.

FERNANDES, A. M.; SORATTO, R. P. Diagnose foliar para avaliação do estado nutricional da batateira. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, n. 3, p. 423–432, 2012.

FRANCISCO, W. D. M.; ARAÚJO NETO, S. E; UCHÔA, T. L. Productivity and quality of irrigated organic yellow passion fruits in deep planting in Southeastern Amazon. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 42, p. 584, 2020.

GÁLVEZ, L.; MOLINA, M.; RUIZ, J. M.; ROMERO, L. Rapid estimation of nutritional elements on citrus leaves by near infrared reflectance spectroscopy. **Frontiers in Plant Science**, v. 6, p. 571, 2015.

GARCÍA, L. P.; HERNÁNDEZ, R. M.; MARTÍNEZ, S. Spectroscopic approaches in plant nutrition studies. **Journal of Plant Nutrition**, v. 40, n. 8, p. 1139-1148, 2017.

HOAGLAND, D. R.; ARNON, D. I. **The water culture method for growing plants without soils**. Berkeley: California Agricultural Experimental Station, 1950. 347 p.

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO. **Espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)**. Disponível em: <https://arquivo.pt/wayback/20200207210403/http://e-escola.tecnico.ulisboa.pt/topico.asp?id=437&ordem=1>. Acesso: 01 jun. 2024.

JIE, Z.; KANG, Y.; ZHOU, H. Application of Vis-NIR spectroscopy for soil and plant analysis. **Journal of Spectroscopy**, v. 2014, e978240, 2014.

KURIHARA, K.; MAEDA, T.; ALVAREZ, J. Nutrient determination in leaves by spectroscopy: principles and applications. **Journal of Plant Nutrition**, v. 28, n. 4, p. 567-574, 2005.

LUCCHESI, D. L.; BASSOI, L. H.; BORGES, C. S. Uso da espectroscopia de infravermelho próximo para estimar o teor de nitrogênio foliar na cultura do milho. In: BASSOI, L. H. (org.). **Agricultura de precisão: um novo olhar na era digital**. São Carlos, SP: Editora Cubo, 2024. p. 248-254.

MACDONALD, C. **Canadian mills opt for FIT NIR analyzers**. **Pulp & Paper Canada**, 2016. Disponível em: <https://www.pulpandpapercanada.com/canadian-mills-opt-for-fitnir-analyzers-1100000232/>. Acesso em: 29 jun. 2024.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 631 p.

MALAVOLTA, E. **ABC da análise de solos e folhas**. São Paulo: Ceres, 1992. 124 p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 3. ed. London: Academic Press, 2012. 651 p.

OLIVEIRA, A. T.; SANTOS, R. L.; MENEZES, A. L. Spectral analysis for nutrient prediction in plants. **International Journal of Agricultural Sciences**, v. 11, n. 2, p. 120-128, 2019.

PAULUS, S.; MAHLEIN, A. K. Hyperspectral imaging for plant nutrient status monitoring. **Frontiers in Plant Science**, v. 11, 2020.

PÉREZ, C. D. P.; POZZA, E. A.; POZZA, A. A. A.; ELMER, W. H.; PEREIRA, A. B.; GUIMARÃES, D. S. G.; MONTEIRO, A. C. A.; REZENDE, M. L. V. Boron, zinc and manganese suppress rust on coffee plants grown in a nutrient solution. **European Journal of Plant Pathology**, v. 156, p. 727–738, 2020.

PRANANTO, J. A.; MINASNY, B.; WEAVER, T. Near infrared (NIR) spectroscopy as a rapid and cost-effective method for nutrient analysis of plant leaf tissues. **Advances in agronomy**, v. 164, p. 1-49, 2020.

PRETTY, J. Agricultural sustainability: concepts, principles and evidence. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 363, n. 1491, p. 447-465, 2008.

RICHARDSON, A. D.; REEVES, M. Crop nutrient detection through spectroscopy. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 132, n. 3-4, p. 213-222, 2005.

RODRIGUES, P. M.; SANTOS, L. M.; COSTA, A. D. Prediction of nutrient content in leaves using Vis-NIR spectroscopy. **Journal of Agricultural Research**, v. 18, n. 2, p. 123-130, 2020.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: UNESP, 2008. 280 p.

SANTOS, V. A.; AGUIAR, R. S.; SOUZA, L. F.; SILVA, A. N.; BARBOSA, L. C.; FERNANDES, D. S. Produção e qualidade de frutos de maracujazeiro-amarelo provenientes do cultivo com mudas em diferentes idades. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 16, p. 33-40, 2017.

SHUKLA, P.; KUMAR, R.; RAIB, A. Detection of minerals in green leafy vegetables using laser induced breakdown spectroscopy. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 83, p. 872-877, 2016.

SILVA, C. S. **Espectroscopia no Infravermelho para Aplicações Forenses: Documentoscopia e Identificação de Sêmen em Tecidos**. 2017. 139 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Pernambuco, Recife, PE.

SILVA, F. C. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 634 p.

STENBERG, B.; VISCARRA ROSSEL, R. A.; MOUAZEN, A. M.; WETTERLIND, J. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. **Advances in Agronomy**, v. 107, p. 163-215, 2010.

TAVARES, T. R.; FIORIO, P. R.; SEIXAS, H. T.; GARCIA, A. C.; BARROS, P. P. S. Effects of storage on Vis-NIR-SWIR reflectance spectra of Mombasa grass leaf samples. **Ciência Rural**, v. 50, e20190587, 2020.

UNITED NATIONS. **World population prospects 2019: Highlights**. New York: Department of Economic and Social Affairs, 2019. 46 p. Disponível em: <https://population.un.org/wpp/Publications/>. Acesso em: 10 nov. 2025.

VAN, M. M.; HUSTED, S. Recent developments in fast spectroscopy for plant mineral analysis. **Frontiers in plant science**, v. 6, p. 169, 2015.

WALSH, M. S.; LEE, J. H.; KIM, D. J. Advances in plant nutrient analysis by spectroscopy. **Sensors**, v. 20, n. 7, 2020.

WILLIAMS, P.; NORRIS, K. **Near infrared technology in the agricultural and food industries**. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, Inc., 1987. 330 p.

4 CAPÍTULO 2

PREDIÇÃO DO ESTADO NUTRICIONAL DE FOLHAS DO MARACUJAZEIRO-AMARELO POR ESPECTROSCOPIA NAS FAIXAS Vis-NIR-MIR

RESUMO

Nas últimas décadas, as técnicas espectroscópicas ganharam destaque na agricultura, por oferecerem análises rápidas e livres de resíduos tóxicos para o estado nutricional em diferentes culturas. Porém, para a cultura do maracujá essas análises ainda são incipientes. Nesse sentido, objetivou-se com este trabalho avaliar o uso da espectroscopia nas faixas Vis-NIR-MIR para quantificar as concentrações dos macronutrientes Ca, Mg, P, K e S, e micronutrientes, Cu, Mn, Fe e Zn em folhas de maracujazeiro-amarelo. Foram cultivadas 72 plantas de *Passiflora edulis* Sims f. *Flavicarpa* Deg. Cultivar: FB 200 yellow master, e ao final do período de cultivo, quando as plantas se encontravam em estágio de crescimento vegetativo avançado, as folhas foram coletadas e classificadas em dois grupos, folhas novas e folhas velhas, totalizando 144 amostras para análises. Para as análises nutricionais laboratoriais, as amostras passaram por digestão de solução ácida ($\text{HNO}_3\text{:HClO}_4$ 3:1 v/v), e os extratos foram analisados por meio do fotômetro de chama, espectrômetro de absorção atômica Varian e espectrofotômetro UV-Vis para quantificar os nutrientes. Para as análises espectroscópicas, utilizou-se espectrorradiômetro Fieldspec 3 nas faixas Vis-NIR e sensor apha sample compartment para análise da faixa espectral MIR. A leitura no comprimento de onda Vis-NIR foi realizada em triplicata. Dois métodos de pré-processamento, *Standard Normal Variate* (SNV) e *Savitzky-Golay* (SG), juntamente com a combinação de dois modelos, sendo Cubist, e Regressão de Mínimos Quadrados Parcial (PLSR), foram testados para gerar o melhor modelo de quantificação para os nutrientes. Ademais, dois métodos de divisão percentual dos dados entre calibração e validação foram testados, sendo 80% para calibração e 20% para validação (80-20) e 70% para calibração e 30% para validação (70-30). Os resultados indicaram que a divisão de dados 70-30 apresentou melhor desempenho geral para os elementos Ca, Mg e Zn. O modelo Cubist obteve os melhores resultados para a maioria dos nutrientes, juntamente com o pré-processamento SNV. Neste estudo, os elementos que se destacaram foram o Ca e Mg, obtendo os maiores valores de coeficiente de determinação (R^2) 0,62 e 0,59 e maior valor de razão de desempenho para interquartil distância (RPIQ) = 2,31 e 2,19, respectivamente.

Palavras-chave: Análise foliar, Cubist, Modelos preditivos, *Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Deg.

4.1 Introdução

A *Passiflora edulis* é uma planta frutífera do tipo trepadeira lenhosa, pertencente à família Passifloraceae, nativa da América tropical (Brasil), apresenta flores hermafroditas, solitárias, localizadas nas axilas das folhas. O gênero *Passiflora* possui mais de 500 espécies, sendo que 50 são cultivadas ou apresentam potencial comercial (Moreira *et al.*, 2018). Grande parte da variabilidade encontra-se no território brasileiro, posicionando o país como um dos principais centros de diversidade genética dessa espécie (Ferreira, 2005; Faleiro *et al.*, 2019).

Neste sentido, para garantir alta produtividade da cultura do maracujazeiro-amarelo, torna-se importante identificar as necessidades nutricionais específicas da planta e quantificar os nutrientes limitantes à produtividade. Com base nessas informações, recomendações consistentes de adubação podem ser formuladas para otimizar a produtividade agrícola e minimizar os impactos ambientais (Martinez *et al.*, 2003).

Porém, os métodos convencionais de análises nutricionais exigem uma série de ensaios químicos que resultam em resíduos tóxicos nocivos ao instrumentador e emissões de gases prejudiciais ao meio ambiente, além de oferecer risco de contaminação do solo e da água quando ocorre o descarte incorreto (Gálvez *et al.*, 2015). A partir do exposto, constata-se a necessidade de estudos que busquem desenvolver técnicas eficazes de determinação do estado nutricional das plantas, sem a produção de resíduos contaminantes para o meio ambiente, sem risco à saúde do profissional e com maior praticidade na análise (Borges *et al.*, 2020; Paulus; Mahlein, 2020; Mendes *et al.*, 2021).

Neste sentido, a espectroscopia desponta como uma alternativa promissora frente às limitações dos métodos analíticos convencionais. Baseada na interação entre radiação e matéria, trata-se de uma abordagem robusta para a avaliação molecular, explorando as propriedades espectrais específicas de cada substância (Wadoux *et al.*, 2021).

Diante deste cenário, ensaios em diferentes condições e espécies têm confirmado o potencial da espectroscopia para obter o estado nutricional em diferentes culturas agrícolas, como por exemplo da mandioca (Antônio, 2022), soja (Santos *et al.*, 2023), e citros (Clementina de Nules), conforme Acosta *et al.* (2023).

Ademais, a espectroscopia apresenta diversas vantagens em relação aos métodos tradicionais, por ser uma técnica ambientalmente sustentável, pois dispensa o uso de reagentes químicos, além de ser rápida, de baixo custo e capaz de medir múltiplos parâmetros simultaneamente (García *et al.*, 2017). No entanto, apesar do avanço científico na área, a aplicação da espectroscopia para o diagnóstico nutricional em folhas de maracujazeiro-amarelo ainda é incipiente, com lacunas relacionadas à eficiência do método e dos modelos preditivos, além da acurácia das estimativas para os diferentes nutrientes.

Neste contexto, a justificativa deste estudo reside na demanda por criar métodos alternativos, sustentáveis e eficientes para avaliar o estado nutricional do maracujazeiro-amarelo, contribuindo com inovações que possam ser aplicadas tanto na pesquisa como no manejo agrícola.

Com base nesta perspectiva, a hipótese central deste estudo é que a espectroscopia nas faixas visível (Vis), infravermelho próximo (NIR) e infravermelho médio (MIR) apresenta potencial semelhante aos métodos laboratoriais convencionais na predição das concentrações de nutrientes foliares.

Frente ao exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o uso da espectroscopia nas faixas Vis-NIR-MIR para quantificar as concentrações dos macronutrientes Ca, Mg, P, K e S, e micronutrientes, Cu, Mn, Fe e Zn em folhas de maracujazeiro-amarelo.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Caracterização da área experimental

O experimento foi realizado em casa de vegetação, situada na Universidade Federal do Piauí, *Campus* Professora Cinobelina Elvas (UFPI/CPCE), no município de Bom Jesus, Piauí, localizado a 287 metros de altitude, nas coordenadas geográficas 09°04'59,9" de latitude Sul e 44°19'36,8" de longitude Oeste (Figura 4). De acordo com a classificação de Köppen, o clima do município é do tipo Aw, clima tropical com estação seca de inverno, apresentando uma temperatura média anual de 33,5 °C e precipitação média anual de 984,8 mm (Medeiros, 2019).

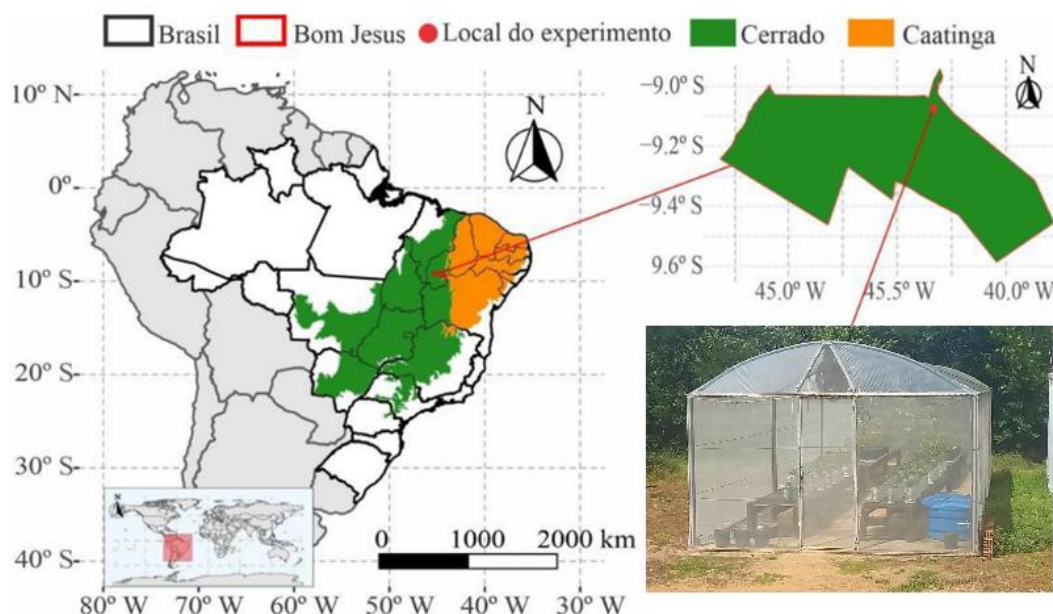


Figura 4 - Localização do experimento em casa de vegetação.

4.2.2 Semeadura e transplântio

Foram utilizadas 72 sementes de *Passiflora edulis* Sims f. *Flavicarpa* Deg. Cultivar: FB 200 yellow master. Para a obtenção das plântulas, as sementes foram semeadas em bandejas de germinação com substrato comercial inerte, à base de fibra e pó de coco, casca de pinus, eucalipto e carvão vegetal, até a emissão de um par de folhas verdadeiras, observadas aos 48 dias após a semeadura.

Em seguida, as plantas foram transplantadas para vasos de 2 litros preenchidos com areia de granulometria média, previamente lavada para a eliminação de excesso de sais (Figura 5). Os nutrientes foram fornecidos via solução nutritiva padrão de acordo com a metodologia de Hoagland e Arnon (1950), com modificação da fonte de ferro para Fe-EDDHMA.

Inicialmente, aplicou-se solução nutritiva com 25% da força iônica, após o transplântio. As plantas foram aclimatadas em vasos por 14 dias com intervalo de 1 dia entre aplicação, alternando com o fornecimento de solução e água. Na base de cada vaso, colocou-se um recipiente de polipropileno para retenção e reposição manual da solução nutritiva.

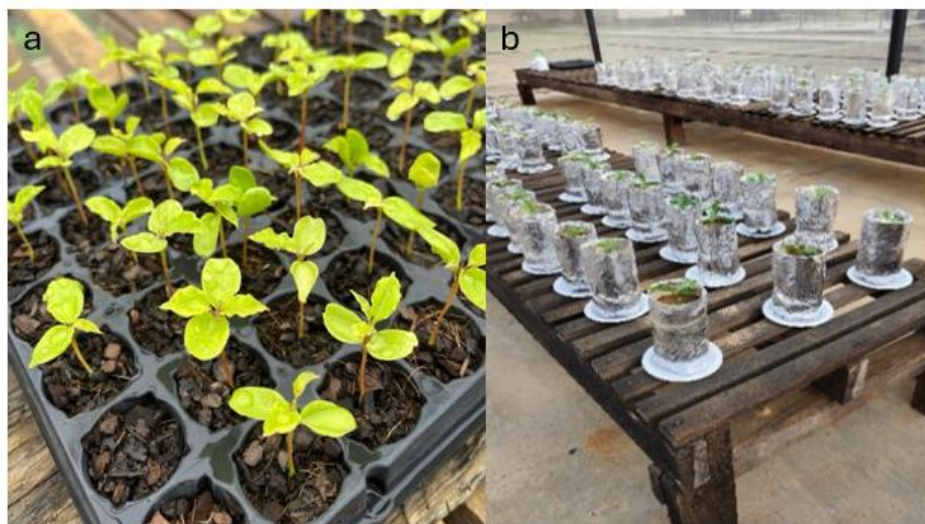


Figura 5 - Plantas de maracujazeiro-amarelo após surgimento das folhas verdadeiras (a) e após o transplantio (b).

4.2.3 Coleta e preparo das amostras

As plantas foram cultivadas até os 90 dias após o transplantio, onde encontravam-se em estágio de crescimento vegetativo avançado. Durante a retirada das amostras, procedeu-se a separação das folhas jovens e velhas das partes da planta, sendo que as folhas velhas foram contadas a partir da quinta folha partindo do ápice da planta, totalizando 144 amostras de folhas. As folhas foram acondicionadas em sacos de papel kraft e colocadas em estufa de circulação forçada de ar, à temperatura de 65°C até atingir o peso constante. Após a secagem, o material vegetal foi passado em moinho tipo Willey com lâminas em aço inoxidável e posteriormente este material foi separado para análise nutricional em laboratório ($0,25 \pm 0,01$ g por amostra). Para as análises espectroscópicas do comprimento de onda Vis-NIR as amostras foram peneiradas em malha de 30 mesh (0,6 mm), e para MIR utilizaram-se peneiras de 100 mesh (0,149 mm).

4.2.4 Análises nutricionais laboratoriais

Para a determinação dos nutrientes, foi seguida a metodologia descrita por Silva (2009) pelo método de digestão de tecido vegetal com solução ácida nítrico-perclórica. Os extratos foram analisados por meio de diferentes equipamentos que utilizam técnicas espectrométricas para determinação da concentração de macronutrientes (Ca, Mg, P, K e S) e micronutrientes (Cu, Mn, Fe e Zn) conforme Yi *et al.* (2020).

Utilizou-se $0,25 \pm 0,01$ g das amostras secas e trituradas, sendo posteriormente adicionado 3 mL de solução ácida ($\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ 3:1 v/v) e colocadas no bloco digestor, mantidas em repouso por 12 horas. Usando o sistema de digestão de bloco de aquecimento, as amostras foram digeridas em etapas: I) aquecimento em 120°C por 2 horas ou até cessar totalmente o desprendimento de dióxido de nitrogênio (NO_2); II) aumento da temperatura a 200°C e até reduzir o volume do ácido pela metade; III) desligar o equipamento e aguardar o seu resfriamento completo. Em seguida completar o tubo com água deionizada.

As determinações de P e S foram realizadas no espectrofotômetro UV-Vis a 420 nm, modelo 910 Analyzer; K por fotômetro de chama; Ca, Mg, Cu, Mn, Fe e Zn em espectrometria de absorção atômica (marca Varian, Modelo AA 240FS - Fast Sequencial).

4.2.5 Análises espectroscópicas por reflectância difusa

Os espectros na região Vis-NIR possuem o comprimento de onda de 350-2500 nm, foram obtidos por meio do espectrorradiômetro Fieldspec 3 (Analytical Spectral Devices, ASD, Boulder, Colorado, EUA) conectado a um computador no qual os espectros gerados são visualizados com o auxílio do *software* RS³ ©.

Antes de importar os dados espectrais, foi realizado um Splice Correction, que é um tipo de pré-processamento com o propósito de reparar erros de medição de transição que ocorrem entre diferentes detectores, devido às mudanças da faixa espectral que ocorrem geralmente entre 1000 e 1800 nm (Wadoux *et al.*, 2021). Esse processo foi realizado em triplicata. No início das leituras e, em intervalos de 20 minutos, realizou-se a calibração do aparelho com uma placa branca de Sulfato de Bário (Spectralon) cujo padrão de reflectância é 100% (Poppiel *et al.*, 2019).

Para análise da faixa espectral do MIR (2500 a 25000 nm), os dados foram obtidos através do sensor apha sample compartment RT-DLaTGS ZnSe (Bruker Optik GmbH) equipado com um acessório para a aquisição de reflectância difusa (Drift). Os espectros foram obtidos com resolução de 2 cm^{-1} e 64 scans por espectro. Antes de cada leitura, foi utilizada uma placa de ouro como referência.

4.2.6 Pré-processamentos, modelagem e validação

Através do algoritmo Conditioned Latin Hypercube Sampling (cLHS) utilizando o pacote R CLHS (Roudier *et al.*, 2021), foram realizados dois tipos de divisão dos dados

espectrais. O primeiro, 80% (115 amostras) para calibração e 20% (29 amostras) para validação (80-20), e o segundo, 70% (100 amostras) para calibração e 30% (44 amostras) para validação (70-30). Esse algoritmo possui um método de amostragem mais robusto, independentemente do tamanho da amostra, além de representar de maneira satisfatória a distribuição multivariada dos conjuntos de dados (Ng *et al.*, 2018).

Ademais, analisaram-se os espectros originais, obtidos na faixa de 350 a 25000 nm, e além das análises nos espectros brutos foram realizados dois tipos de pré-processamentos, sendo eles *Standard Normal Variate* (SNV) e *Savitzky-Golay* (SG). Os pré-processamentos foram aplicados por meio do pacote “Prospectr” no *software* R (Rizzo, 2019).

O objetivo do SNV é reduzir o impacto de variações indesejadas nos espectros, como espalhamento da luz, diferenças no tamanho de partículas e desvios instrumentais, permitindo uma análise mais precisa das características espectrais relacionadas aos componentes químicos de interesse (Barnes *et al.*, 1989). Já SG ajusta uma regressão polinomial local em uma série de valores espectrais para determinar o valor suavizado de cada comprimento de onda em um determinado comprimento de janela (Savitzky; Golay, 1964).

Os dados de calibração foram submetidos à retirada de *outliers* por meio do método de intervalo interquartil (Inter Quartile Range - IQR), que é a diferença entre os Quartis 1 e 3 ($IQR = Q3 - Q1$) do conjunto de dados. Este método é conhecido por “Regra do 1,5 IQR”, na qual um dado é um *outlier* quando maior que 1,5 IQR acima do terceiro quartil (Q3) ou abaixo do primeiro quartil (Q1) (Dash *et al.*, 2023).

Por meio do *software* R (R Core Team, 2015) e utilizando o pacote ‘caret’ (Kuhn, 2008; Boeschoten *et al.*, 2023), aplicaram-se dois tipos de modelagens nos dados espectrais: Cubist e Machine Learning Partial Least Squares Regression (PLSR). A otimização de cada modelo foi realizada por meio da validação cruzada repetida 10 vezes.

O Cubist pode ser configurado para gerar modelos compostos, os quais combinam abordagens baseadas em regras e em instâncias com o objetivo de aprimorar a precisão preditiva, bem como a decisão sobre qual tipo de modelo usar (Quinlan, 1993; Santana *et al.*, 2022). Além disso, o Cubist pode gerar modelos de comitê que consistem em um conjunto de modelos consecutivos baseados em regras para corrigir as previsões dos modelos de membros anteriores (Johnson, 2014; Santana *et al.*, 2022).

O PLSR é um método que combina análise generalizada de componentes principais e regressão multilinear que pode ser usado para prever variáveis dependentes de grandes conjuntos de variáveis independentes, sendo útil para um grande número de variáveis

preditoras, como em Vis-NIR-MIR, além de reduzir o número de variáveis multivariadas (Tobias, 1995; Abdi, 2010; Ezenarro *et al.*, 2023).

O desempenho dos modelos foi avaliado empregando a Raiz Quadrada do Erro Médio (RMSE) (Equação 1), Coeficiente de Determinação (R^2) (Equação 2), o Viés (Bias) (Equação 3), Coeficiente de Correlação de Concordância (CCC) (Equação 4) e a Razão de desempenho para interquartil distância (RPIQ) (Equação 5).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (obs_i - pred_i)^2} \quad (\text{Equação 1})$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (obs_i - \overline{pred_i})^2}{\sum_{i=1}^n (obs_i - \overline{obs_i})^2} \quad (\text{Equação 2})$$

$$bias = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (obs_i - pred_i) \quad (\text{Equação 3})$$

$$CCC = \frac{2r\sigma_{pred}\sigma_{obs}}{\sigma_{obs}^2 + \sigma_{pred}^2 + (\overline{obs_i} - \overline{pred_i})^2} \quad (\text{Equação 4})$$

$$RPIQ = \frac{IQ}{RSME} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que, obs_i é o valor observado, $pred_i$ é o valor predito; $\overline{pred_i}$ e $\overline{obs_i}$ são os valores médios observados e preditos, n é o número de amostras, σ_{pred} e σ_{obs} são as variâncias dos valores preditos e observados, respectivamente, σ_{obs}^2 e σ_{pred}^2 são os desvios padrão dos valores observados e preditos, IQ é o intervalo interquartil de distribuição de dados calculado pela diferença entre o 3º e o 1º quartil. A Figura 6 apresenta o fluxograma dos processos executados na metodologia.

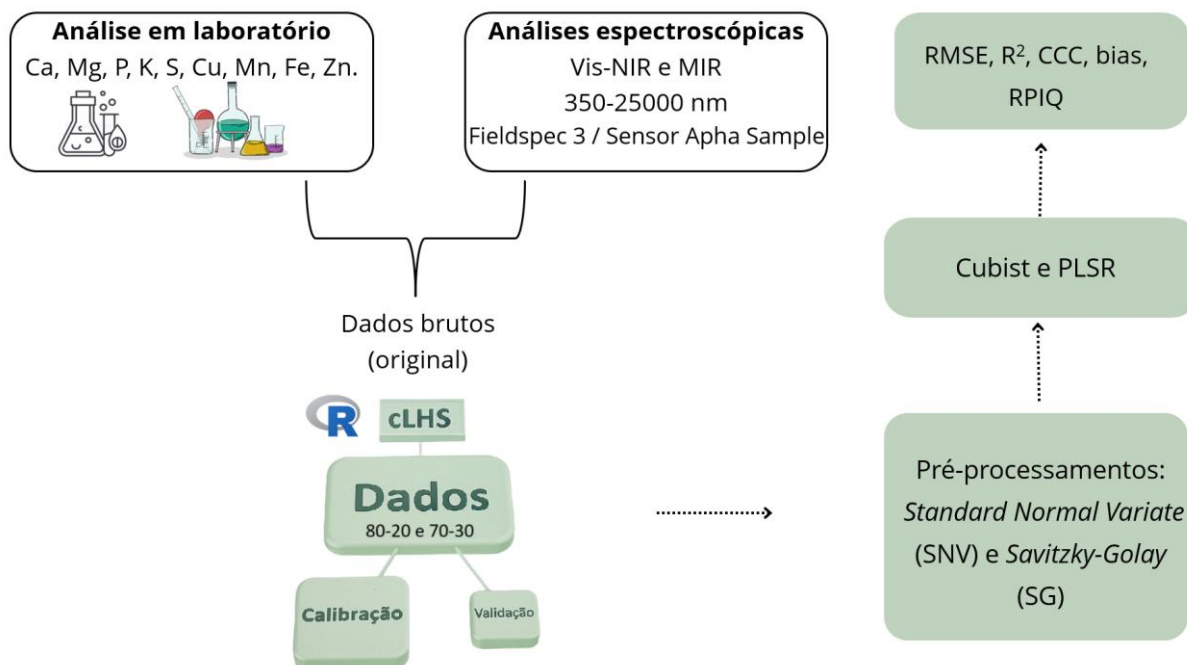


Figura 6 - Fluxograma das etapas e procedimentos experimentais.

4.2.7 Análise estatística

As concentrações de macronutrientes e micronutrientes obtidas por meio da análise em laboratório. Foram submetidas à análise exploratória por meio da estatística descritiva utilizando o pacote “fBasics” por meio do *software* R, no qual foi avaliado: mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão, coeficiente de variação, assimetria e curtose.

4.3 Resultados

As análises revelaram teores variados de macronutrientes (Ca, Mg, P, K e S) e micronutrientes (Cu, Mn, Fe e Zn), com destaque para o Ca, que apresentou a maior amplitude de variação entre as amostras dentre os macronutrientes (Tabela 1).

A concentração de Ca variou de 5,78 a 48,23 g kg⁻¹, com média de 17,9 g kg⁻¹, sendo 2,88 g kg⁻¹ para Mg, 4,36 g kg⁻¹ para P, 13,91 g kg⁻¹ para K e 5,01 g kg⁻¹ para S. Para os micronutrientes os valores foram de 7,58 mg kg⁻¹ para Cu, 67,65 para Mn, 155,34 para Fe e 21,04 para Zn.

As medianas dos valores foram próximas aos valores médios, apontando que não há alta discordância entre os resultados de forma que interferisse nos valores médios. Os valores de assimetria variaram de baixo (0,21 para Mn) a alto (4,38 para Cu), significando que a

distribuição de frequência > 0 se afasta da simetria, o que evidencia grau de assimetria elevado entre os dados. Já a curtose representa a dispersão da distribuição em relação a um padrão, os valores variaram de baixo (-0,11 para Mg) a alto (22,38 para Cu), indicando grande dispersão em relação ao padrão.

Tabela 1 - Análise descritiva das concentrações de macro e micronutriente em maracujazeiro-amarelo.

Parâmetros	Macronutrientes					Micronutrientes			
	Ca	Mg	P	K	S	Cu	Mn	Fe	Zn
			g kg ⁻¹					mg kg ⁻¹	
Min	5,78	1,13	0,69	0,60	0,57	0,20	5,50	27,80	6,15
1 st Q	11,01	2,10	3,34	9,00	3,74	2,90	48,00	108,76	16,25
Média	17,90	2,88	4,36	13,91	5,01	7,58	67,65	155,34	21,04
Mediana	15,74	2,65	4,21	12,95	4,82	3,55	66,77	147,8	20,30
3 rd Q	21,96	3,66	5,01	18,50	6,08	5,01	86,95	195,35	26,20
Max	48,23	6,24	9,33	42,00	9,55	95,50	132,25	492,25	42,85
DV	8,88	1,11	1,33	7,46	1,91	12,91	27,23	67,08	6,90
CV	49,61	38,48	30,62	53,64	38,15	170,30	40,25	43,18	32,81
Assimetria	1,28	0,72	0,66	0,66	0,28	4,38	0,21	1,19	0,37
Curtose	1,40	-0,11	0,61	0,60	-0,29	22,38	-0,57	3,47	-0,11

DV: Desvio padrão; CV: coeficiente de variação; Min: mínimo; Max: máximo

A tabela 2 apresenta os valores de predição de acordo com diferentes modelos e pré-processamentos para os macronutrientes da divisão de dados 80-20. Os macronutrientes apresentaram valores de $R^2 = \text{Ca (0,61)} > \text{P (0,53)} > \text{Mg (0,51)} > \text{K (0,21)} > \text{S (0,20)}$.

Tabela 2 - Avaliação de modelos preditivos em análise de macronutrientes (Ca, Mg, P, K e S) na divisão dos dados 80-20.

Nutrientes	Parâmetros	Cubist			PLSR		
		Original	SNV	SG	Original	SNV	SG
Ca	RMSEcal	4,62	4,17	5,35	6,73	6,73	6,73
	R ² cal	0,54	0,61	0,44	0,50	0,49	0,49
	RMSEval	7,01	7,16	7,54	7,89	7,94	8,13
	R ² val	0,61	0,61	0,55	0,46	0,53	0,50
	CCC	0,63	0,61	0,57	0,53	0,50	0,46
	Bias	-0,08	-1,07	-1,03	0,13	-0,78	-0,49
	RPIQ	1,34	1,31	1,25	1,19	1,18	1,16
Mg	RMSEcal	0,98	0,82	0,78	1,15	1,15	1,15
	R ² cal	0,28	0,50	0,57	0,40	0,38	0,38
	RMSEval	0,74	0,77	0,71	0,83	0,71	0,69
	R ² val	0,39	0,33	0,51	0,36	0,39	0,44
	CCC	0,59	0,57	0,65	0,56	0,54	0,56
	Bias	0,19	0,04	0,31	0,30	0,16	0,19
	RPIQ	1,60	1,52	1,66	1,41	1,66	1,70
P	RMSEcal	0,92	0,87	0,96	1,27	1,27	1,27
	R ² cal	0,50	0,56	0,49	0,29	0,32	0,31
	RMSEval	0,97	0,89	0,88	1,01	0,92	0,97
	R ² val	0,36	0,49	0,53	0,30	0,43	0,37
	CCC	0,52	0,66	0,68	0,50	0,56	0,54
	Bias	0,13	0,22	0,29	0,11	0,12	0,21
	RPIQ	1,52	1,66	1,67	1,46	1,60	1,52
K	RMSEcal	6,06	4,71	4,68	7,32	7,32	7,32
	R ² cal	0,36	0,6	0,59	0,26	0,36	0,38
	RMSEval	7,65	7,30	8,17	8,12	8,08	8,19
	R ² val	0,08	0,21	0,08	0,04	0,05	0,04
	CCC	0,27	0,45	0,31	0,20	0,25	0,22
	Bias	0,94	0,84	0,95	1,99	0,96	1,59
	RPIQ	1,01	1,05	0,94	0,95	0,95	0,94
S	RMSEcal	1,62	1,4	1,52	1,93	1,93	1,93
	R ² cal	0,31	0,49	0,38	0,37	0,45	0,41
	RMSEval	1,62	1,78	1,86	1,99	1,87	1,89
	R ² val	0,20	0,11	0,05	0,09	0,03	0,03
	CCC	0,41	0,34	0,25	0,33	0,21	0,22
	Bias	0,10	0	0,29	-0,03	-0,12	-0,03
	RPIQ	1,16	1,05	1,01	0,94	1,01	1,00

PLSR: Regressão Parcial dos Mínimos Quadrados; Original: dados brutos; SNV: *Standard Normal Variate*; SG: *Savitzky-Golay*; RMSE: erro quadrático médio; R²: Coeficiente de determinação; CCC: Coeficiente de Correlação de Concordância; RPIQ: Razão de desempenho para interquartil distância; Cal: dados de calibração; Val: dados de validação. Valores em negrito indicam o maior coeficiente de determinação (R²) entre os modelos testados para cada nutriente.

Os maiores resultados de predição foram observados no modelo Cubist com os dados originais para Ca (Figura 7) e S, Cubist, com pré-processamento SG para Mg e P, e Cubist com pré-processamento SNV para o elemento K.

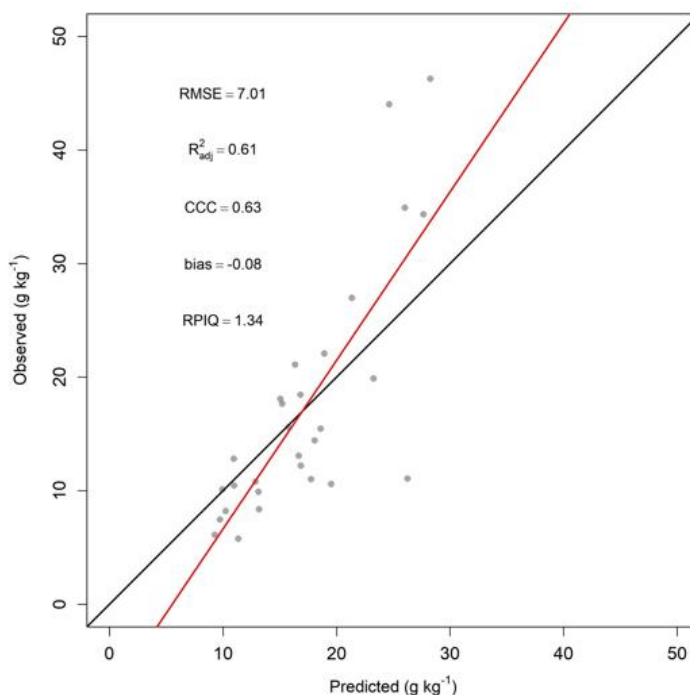


Figura 7 - Valores preditos versus valores observados para o elemento cálcio.

A tabela 3 mostra os valores dos micronutrientes analisados (Cu, Mn, Fe e Zn). Os valores preditos foram baixos, com um $R^2 = \text{Fe (0,41)} > \text{Zn (0,22)} > \text{Cu e Mn (0,09)}$. Os melhores resultados de predição foram observados no modelo PLSR, com os elementos Mn e Zn nos dados originais e Cu e Fe com pré-processamento SG.

Tabela 3 - Avaliação de modelos preditivos em análise de micronutriente (Cu, Mn, Fe e Zn) na divisão dos dados 80-20.

Nutrientes	Parâmetros	Cubist			PLSR		
		Original	SNV	SG	Original	SNV	SG
Cu	RMSEcal	1,19	1,16	1,27	1,25	1,25	1,25
	R ² cal	0,16	0,18	0,08	0,01	-0,05	0
	RMSEval	19,23	19,19	19,31	1,87	19,18	18,94
	R ² val	-0,03	-0,03	-0,01	0,03	-0,02	0,09
	CCC	0	0	-0,01	0,21	0,01	0,03
	Bias	-6,55	-6,53	-6,64	-0,12	-6,64	-6,58
	RPIQ	0,15	0,15	0,15	1,01	0,15	0,15
Mn	RMSEcal	24,55	25,62	24,1	28,19	28,19	28,19
	R ² cal	0,28	0,24	0,34	0,19	0,22	0,22
	RMSEval	24,97	23,86	27,92	26,34	25,52	24,76
	R ² val	0,02	0,06	0,01	0,09	0,02	0,05
	CCC	0,19	0,24	0,21	0,33	0,22	0,27
	Bias	-4,27	-5,17	-1,67	-5,06	-3,28	-1,85
	RPIQ	1,11	1,16	0,99	1,05	1,09	1,12
Fe	RMSEcal	52,71	50,11	54,16	60,83	60,83	60,83
	R ² cal	0,33	0,37	0,28	0,26	0,39	0,36
	RMSEval	49,62	41,47	51,53	40,9	41,12	38,76
	R ² val	0,07	0,32	0,02	0,39	0,33	0,41
	CCC	0,24	0,51	0,19	0,57	0,50	0,56
	Bias	9,38	5,04	-3,25	11,59	4,53	6,00
	RPIQ	1,49	1,79	1,44	1,81	1,8	1,91
Zn	RMSEcal	5,69	6,01	5,71	6,93	6,93	6,93
	R ² cal	0,32	0,26	0,29	0,14	0,21	0,19
	RMSEval	6,96	6,09	5,76	5,52	5,42	5,53
	R ² val	0,14	0,09	0,07	0,22	0,20	0,16
	CCC	0,33	0,33	0,27	0,47	0,45	0,41
	Bias	1,82	-0,74	-0,44	-0,91	-0,92	-0,59
	RPIQ	1,72	1,41	1,49	1,56	1,59	1,55

PLSR: Regressão Parcial dos Mínimos Quadrados; Original: dados brutos; SNV: *Standard Normal Variate*; SG: *Savitzky-Golay*; RMSE: erro quadrático médio; R²: Coeficiente de determinação; CCC: Coeficiente de Correlação de Concordância; RPIQ: Razão de desempenho para interquartil distância; Cal: dados de calibração; Val: dados de validação. Valores em negrito indicam o maior coeficiente de determinação (R²) entre os modelos testados para cada nutriente.

A tabela 4 refere-se aos macronutrientes da divisão de dados 70-30. Os elementos Ca, Mg e P apresentaram uma maior acuraria no modelo Cubist, enquanto os elementos K e S apresentaram maior acuraria no modelo PLSR.

Tabela 4 - Avaliação de modelos preditivos em análise de macronutriente (Ca, Mg, P, K e S) na divisão dos dados 70-30.

Nutrientes	Parâmetros	Cubist			PLSR		
		Original	SNV	SG	Original	SNV	SG
Ca	RMSEcal	4,49	4,28	4,62	7,31	7,31	7,31
	R ² cal	0,63	0,63	0,64	0,49	0,50	0,48
	RMSEval	6,06	4,75	6,34	6,15	5,81	5,71
	R ² val	0,38	0,62	0,33	0,37	0,44	0,47
	CCC	0,57	0,75	0,53	0,56	0,57	0,58
	Bias	-0,13	-0,39	-0,54	-0,68	0,11	-0,16
	RPIQ	1,81	2,31	1,73	1,78	1,89	1,92
Mg	RMSEcal	0,69	0,64	0,65	0,90	0,90	0,90
	R ² cal	0,42	0,50	0,46	0,41	0,46	0,4
	RMSEval	1,08	0,84	0,95	1,00	1,01	1,03
	R ² val	0,25	0,59	0,43	0,33	0,34	0,32
	CCC	0,36	0,61	0,52	0,46	0,39	0,36
	Bias	-0,34	-0,21	-0,30	-0,25	-0,21	-0,23
	RPIQ	1,70	2,19	1,93	1,84	1,82	1,79
P	RMSEcal	0,86	0,87	0,85	1,25	1,25	1,25
	R ² cal	0,6	0,54	0,56	0,44	0,47	0,46
	RMSEval	1,35	1,32	1,40	1,36	1,38	1,38
	R ² val	0,24	0,27	0,22	0,25	0,21	0,21
	CCC	0,44	0,44	0,41	0,45	0,40	0,40
	Bias	0,32	0,36	0,44	0,36	0,36	0,34
	RPIQ	1,28	1,31	1,23	1,27	1,25	1,25
K	RMSEcal	5,97	4,81	5,04	6,64	6,64	6,64
	R ² cal	0,25	0,50	0,49	0,07	0,20	0,20
	RMSEval	7,78	7,00	7,27	7,56	7,2	7,07
	R ² val	0,20	0,34	0,29	0,23	0,33	0,38
	CCC	0,33	0,46	0,46	0,34	0,44	0,45
	Bias	-2,3	-1,74	-1,81	-1,88	-2,22	-2,41
	RPIQ	1,45	1,61	1,55	1,49	1,57	1,59
S	RMSEcal	1,45	1,38	1,52	1,63	1,63	1,63
	R ² cal	0,22	0,29	0,24	0,23	0,24	0,27
	RMSEval	1,94	1,94	1,79	1,73	1,85	1,82
	R ² val	0,13	0,13	0,26	0,34	0,22	0,25
	CCC	0,27	0,27	0,33	0,52	0,34	0,36
	Bias	-0,44	-0,44	-0,30	-0,53	-0,49	-0,51
	RPIQ	1,66	1,66	1,79	1,86	1,74	1,76

PLSR: Regressão Parcial dos Mínimos Quadrados; Original: dados brutos; SNV: *Standard Normal Variate*; SG: *Savitzky-Golay*; RMSE: erro quadrático médio; R²: Coeficiente de determinação; CCC: Coeficiente de Correlação de Concordância; RPIQ: Razão de desempenho para interquartil distância; Cal: dados de calibração; Val: dados de validação. Valores em negrito indicam o maior coeficiente de determinação (R²) entre os modelos testados para cada nutriente.

A figura 8a apresenta os resultados para o elemento Ca, comparando os modelos Cubist e PLSR sob diferentes pré-processamentos, e revela que o modelo Cubist apresentou melhor desempenho. O menor RMSEval foi obtido através do modelo Cubist com o pré-processamento SNV (4,75), enquanto, no PLSR, os valores permaneceram mais altos. O R^2 que também foi superior no Cubist-SNV (0,62), enquanto, no PLSR, o maior resultado foi 0,47. O índice de concordância (CCC), que mede a concordância dos valores previstos e observados, também foi o mais alto no Cubist-SNV (0,75), enquanto, no PLSR, os valores variaram entre 0,56 e 0,58. O RPIQ foi mais elevado no modelo Cubist-SNV (2,31), demonstrando maior precisão do modelo e do pré-processamento.

No elemento Mg (Figura 8b), o modelo que obteve o melhor desempenho foi Cubist com o pré-processamento SNV, obtendo um RMSEval de 0,84 e R^2 de 0,59. O valor de CCC foi de 0,61, o que demonstra uma concordância entre os valores preditos e observados. Além disso, o RPIQ foi de 2,19, destacando-se entre os pré-processamentos avaliados.

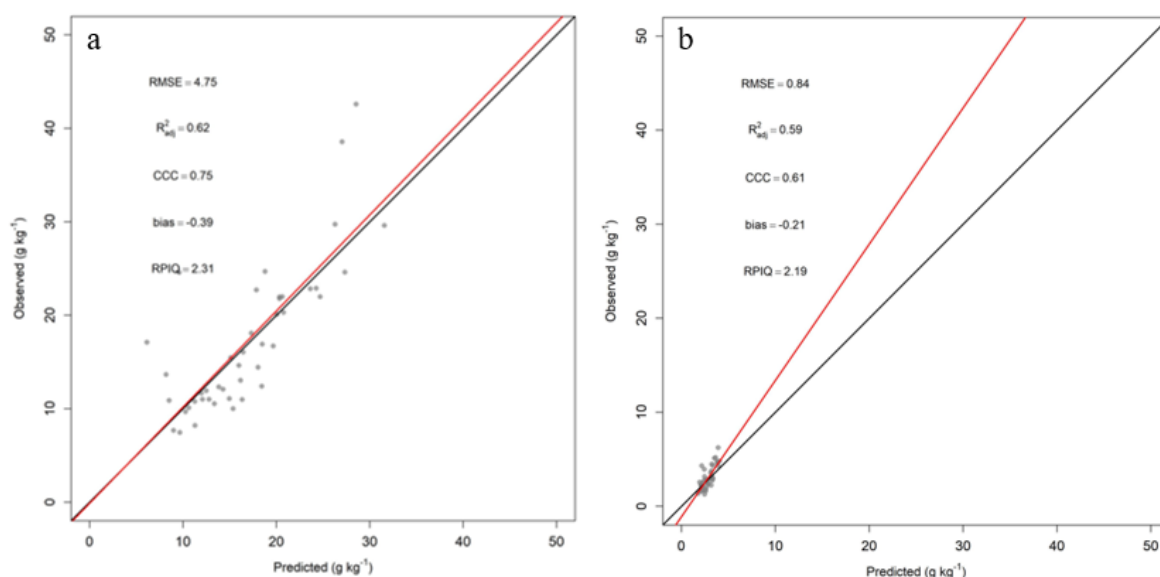


Figura 8 - Valores preditos versus valores observados para cálcio (a) e magnésio (b).

Da mesma maneira que os elementos Ca e Mg, o P apresentou melhor desempenho com o modelo Cubist e pré-processamento-SNV, obtendo um RMSE de 1,32 e R^2 de 0,27. O CCC foi de 0,44, indicando baixa concordância entre os valores preditos e observados, já o valor de RPIQ foi de 1,31.

Diferentemente dos demais elementos, o K apresentou seu maior resultado de R^2 (0,38) no modelo PLSR com o pré-processamento SG, indicando melhor explicação da variabilidade dos dados. O RMSEval foi de 7,07 e o RPIQ de 1,59, sugerindo que as predições ainda apresentam desvio sistemático. No modelo Cubist com pré-processamento SNV, por sua vez,

apresentou R^2 (0,34) ligeiramente inferior quando comparado ao modelo PLSR-SG. O elemento S obteve um maior R^2 no modelo PLSR (0,34) nos dados brutos. No modelo Cubist foi observado melhor resultado com o pré-processamento SG, com um R^2 igual a 0,26. A Tabela 5 refere-se aos micronutrientes na divisão de dados 70-30.

Tabela 5 - Avaliação de modelos preditivos em análise de micronutriente (Cu, Mn, Fe e Zn) na divisão dos dados 70-30.

Nutrientes	Parâmetros	Cubist			PLSR		
		Original	SNV	SG	Original	SNV	SG
Cu	RMSEcal	1,22	1,24	1,35	1,30	1,30	1,30
	R ² cal	0,21	0,14	0,05	0,10	-0,01	0,03
	RMSEval	6,70	6,7	6,67	6,73	6,72	6,79
	R ² val	0	0,02	-0,02	0,01	0	0,03
	CCC	-0,02	-0,03	0	-0,03	-0,02	-0,04
	Bias	-1,97	-1,84	-2,07	-1,92	-1,88	-1,85
	RPIQ	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,27
Mn	RMSEcal	24,83	26,58	23,24	27,87	27,87	27,87
	R ² cal	0,32	0,26	0,30	0,19	0,25	0,23
	RMSEval	28,93	29,85	26,61	27,11	29,42	29,66
	R ² val	0,11	-0,01	0,09	0,06	-0,02	-0,02
	CCC	0,29	0,08	0,27	0,23	0,01	0
	Bias	13,56	9,63	9,62	9,58	11,12	11,64
	RPIQ	1,26	1,22	1,37	1,35	1,24	1,23
Fe	RMSEcal	59,1	52,17	54,39	62,13	62,13	62,13
	R ² cal	0,22	0,35	0,21	0,28	0,32	0,34
	RMSEval	46,82	47,41	48,14	40,46	41,13	41,85
	R ² val	0,20	0,14	0,12	0,38	0,32	0,29
	CCC	0,39	0,35	0,26	0,60	0,51	0,47
	Bias	13,1	3,39	11,61	2,91	3,93	4,95
	RPIQ	1,57	1,55	1,53	1,82	1,79	1,76
Zn	RMSEcal	6,37	6,16	5,8	6,77	6,77	6,77
	R ² cal	0,22	0,26	0,29	0,08	0,13	0,10
	RMSEval	9,05	5,99	5,89	6,85	6,29	6,41
	R ² val	-0,02	0,42	0,35	0,14	0,27	0,24
	CCC	0,07	0,52	0,50	0,30	0,43	0,4
	Bias	1,74	2,44	1,33	1,62	1,62	1,54
	RPIQ	1,32	2,00	2,03	1,75	1,91	1,87

PLSR: Regressão Parcial dos Mínimos Quadrados; Original: dados brutos; SNV: *Standard Normal Variate*; SG: *Savitzky-Golay*; RMSE: erro quadrático médio; R²: Coeficiente de determinação; CCC: Coeficiente de Correlação de Concordância; RPIQ: Razão de desempenho para interquartil distância; Cal: dados de calibração; Val: dados

de validação. Valores em negrito indicam o maior coeficiente de determinação (R^2) entre os modelos testados para cada nutriente.

O R^2 do elemento Cu variou entre -0,02 e 0,03, com o maior valor observado no modelo PLSR com pré-processamento SG. O Mn obteve maiores valores de ($R^2 = 0,11$, RMSEval= 28,93, CCC= 0,29 e RPIQ= 1,26) no modelo Cubist com os dados originais.

O elemento Fe apresentou maior R^2 no modelo PLSR com os dados originais (0,38), desempenho que também foi perceptível nos demais indicadores: RMSEval= 40,46, CCC= 0,60 e RPIQ= 1,82. Já o Zn apresentou os melhores resultados para o modelo Cubist com o pré-processamento SNV (Figura 9), atingindo, $R^2 = 0,42$, RMSEval= 5,99, CCC= 0,52, RPIQ= 2. Em seguida, destacou-se o mesmo modelo com o pré-processamento SG ($R^2 = 0,35$, RMSE= 5,89, CCC= 0,50, RPIQ= 2,03).

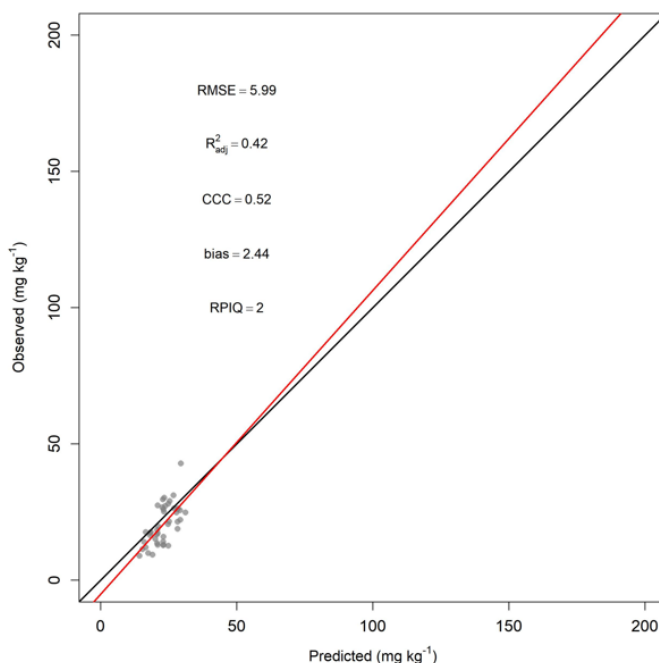


Figura 9 - Valores preditos versus valores observados para o elemento zinco.

Os elementos Ca e Mg apresentaram os melhores desempenhos preditivos com $R^2 = 0,62$ e $0,59$ respectivamente na divisão de dados 70-30 e na divisão 80-20 o P apresentou $R^2 = 0,53$. Os Elementos K e Zn, embora com o R^2 abaixo de 0,50 ainda mostraram valores mais expressivos quando na divisão 70-30 em relação a divisão 80-20. Os macronutrientes K e S e os micronutrientes (Cu, Mn, Fe e Zn) não demonstraram capacidade preditiva em nenhum dos modelos testados, pois tiveram $R^2 < 0,50$.

Neste estudo o modelo Cubist obteve os melhores resultados para maioria dos nutrientes, principalmente para Ca, Mg, P e Zn sugerindo ser uma técnica mais robusta na modelagem dos dados espectrais. Em relação aos pré-processamentos espectrais, o SNV

(*Standard Normal Variate*) se destacou, principalmente para os nutrientes Ca, Mg e Zn no modelo Cubist. Em alguns casos, como para os elementos K e Fe (na divisão de dados 80-20) o pré-processamento SG (*Savitzky-Golay*) também se mostrou eficiente.

4.4 Discussão

Os resultados do presente estudo demonstraram que os teores foliares de Ca no maracujazeiro-amarelo apresentaram adequação nutricional, estando em conformidade com as faixas consideradas ideais para a cultura (Menzel *et al.*, 1993). Similarmente, os níveis de Mg mantiveram-se dentro dos padrões recomendados para um desenvolvimento vegetativo satisfatório (Carvalho, 1998).

O P, elemento fundamental nos processos energéticos e de divisão celular (Taiz *et al.*, 2017), apresentou concentrações foliares dentro da faixa considerada ótima para a espécie (Malavolta *et al.*, 1989). Entretanto, observou-se deficiência nos teores de K quando comparados com os valores de referência (Alves, 2003), o que pode comprometer processos fisiológicos dependentes desse nutriente. Por outro lado, o S mostrou-se em concentrações superiores às consideradas adequadas (Malavolta *et al.*, 1989), condição que merece atenção quanto a possíveis desequilíbrios nutricionais.

Em adição, os teores foliares de Cu demonstraram adequação nutricional, mantendo-se dentro das faixas consideradas ideais para o desenvolvimento do maracujazeiro (Carvalho, 1998). Em contraste, os níveis de Mn apresentaram-se abaixo do recomendado (Malavolta *et al.*, 1989), condição que pode resultar em sintomas visuais característicos, conforme descrito por Epstein e Bloom (2005), incluindo clorose internerval e formação de áreas necróticas foliares.

Quanto ao Fe, os valores observados mostraram-se dentro da faixa considerada adequada para a cultura do maracujazeiro-amarelo (Cantarutti *et al.*, 2007). O Zn igualmente apresentou concentrações satisfatórias, em conformidade com os parâmetros estabelecidos para um desenvolvimento vegetativo adequado das plantas (Sousa, 2000).

Na divisão 70-30 dos dados, os elementos Ca, Mg e Zn apresentaram melhor desempenho, indicando que uma fração maior de dados de validação favorece a robustez da avaliação preditiva para esses nutrientes.

Um dos fatores decisivos para a acurácia das predições é o modelo utilizado. O Cubist, apresentou desempenho superior neste estudo para a predição da concentração de nutrientes nas folhas de maracujazeiro-amarelo, o que reforça a sua aplicabilidade em dados espectrais. Essa

eficácia também foi observada em outros estudos. Por exemplo, Raath, (2023) ao estudar cátiões básicos em solos utilizando espectroscopia no infravermelho médio (MIR), alcançou os melhores desempenhos para Ca e Mg usando o modelo Cubist. De forma semelhante, Huang *et al.* (2025) compararam os modelos PLSR e Cubist na predição do teor de clorofila em folhas de diferentes plantas, o modelo Cubist forneceu previsões superiores. Esses achados corroboram o potencial deste modelo como uma ferramenta robusta para modelagem preditiva em estudos que avaliam espectroscopia de reflectância.

Além do modelo, os resultados também evidenciaram a influência do tipo de pré-processamento espectral aplicado aos dados. Diversos fatores podem influenciar a qualidade dos espectros, como o tamanho das partículas das amostras (Dhanoa *et al.*, 1994), que podem introduzir ruídos ou distorções nos sinais espectrais (Olinger; Griffiths, 1993). Com o objetivo de reduzir essas interferências, melhorando assim a capacidade preditiva dos modelos, é altamente recomendável aplicar um pré-tratamento aos dados brutos (Barra *et al.*, 2021).

Neste sentido, no presente trabalho, o pré-processamento SNV foi o que apresentou os melhores desempenho, principalmente quando associado ao modelo Cubist com destaque aos elementos Ca, Mg e Zn. Embora o SNV tenha se destacado em alguns nutrientes o pré-processamento *Savitzky-Golay* (SG) também trouxe resultados positivos para os elementos P (na divisão de dados 80-20 com modelo Cubist), K (na divisão 70-30 com modelo PLSR) e Cu (na divisão de dados 80-20 com modelo PLSR).

Esses resultados demonstraram que o uso de pré-processamentos como SNV e SG se mostram fundamental para melhorar a acurácia dos modelos espectrais. Embora o SG apresentando alguns resultados positivos, o SNV demonstrou ser a abordagem mais consistente e eficiente para esta pesquisa.

Diante dessas informações, torna-se necessário discutir os valores de R^2 obtidos neste estudo. Segundo Terra, Demattê e Rossel (2015) os valores de $R^2 > 0,75$ são considerados modelos bem ajustados, modelos com $0,50 < R^2 < 0,75$ são razoáveis que podem ser melhorados e $R^2 < 0,50$ são modelos não confiáveis, com baixa capacidade de previsão.

Neste estudo, análises dos macronutrientes e micronutrientes revelaram que os elementos Ca, Mg e P apresentaram valores razoáveis que podem ser melhorados de acordo com os resultados do R^2 , (0,62, 0,59 e 0,53, respectivamente), já para os elementos K, S, Cu, Mn, Fe e Zn não houve capacidade preditiva R^2 menor que 0,50. Vários fatores podem influenciar a acurácia dos valores preditivos, como tipo de sensor, efeitos da iluminação, ruídos, além da própria variabilidade nutricional, tipos de cultivo do tecido vegetal (Pérez *et al.*, 2020).

Esses fatores externos podem ter interferido na eficácia dos espectros obtidos, mesmo após a aplicação de métodos de suavização e pré-processamentos espectrais (Wadoux *et al.*, 2021). Tais interferências podem justificar os valores presentes de R^2 nos micronutrientes (Cu, Mn, Fe e Zn).

Além do R^2 , o índice RPIQ foi utilizado para avaliar a qualidade preditiva dos modelos espectrais. Segundo critérios propostos por Costa *et al.* (2024), valores de RPIQ acima de 2,5 são considerados excelentes, entre 2,0 e 2,5 são muito bons, de 1,7 a 2,0 são bons, de 1,4 a 1,7 são razoáveis, e abaixo de 1,4 indicam baixa capacidade de predição. Nesse estudo, os elementos Ca, Mg e Zn apresentaram RPIQ de 2,31, 2,19 e 2,03 respectivamente, enquadrando-se na categoria de modelos bons, proposto por Costa e colaboradores (2024), o que reforça a confiabilidade das predições para esse nutriente.

Os dados preditivos para os nutrientes Ca e Mg, apresentaram os melhores desempenhos quanto ao CCC entre os valores observados e estimados, pois, de acordo com Visser, Lopez e Morel, (2012) valor CCC de 0,61 a 0,80 significa boa previsão do modelo.

O bom desempenho dos nutrientes pode ser parcialmente explicado pelas características espectrais e fisiológicas, visto que o Ca atua na ativação enzimática e na constituição de estruturas celulares como paredes e membrana, enquanto o magnésio compõe o centro da molécula de clorofila, sendo essencial para a fotossíntese (Prado, 2021). Ambos estão ligados a grupos funcionais como C–H, O–H e N–H, essas ligações são altamente responsivas na região do infravermelho próximo (NIR), isso resulta em sinais mais consistentes e informativos, como consequência, os modelos espectrais para Ca e Mg apresentaram melhor desempenho, favorecendo a concordância entre os valores reais e preditos, e consequentemente, resultando nos maiores valores de CCC observados para esses elementos (Li *et al.*, 2019).

É importante ressaltar que todos os nutrientes avaliados possuem funções fisiológicas importantes nas plantas cultivadas, e que os resultados obtidos refletem a performance espectral observada neste estudo, e não sua relevância biológica.

4.5 Conclusão

A análise por espectroscopia para a cultura do maracujazeiro-amarelo se mostrou promissora nesta pesquisa, apresentando resultados confiáveis que podem ser obtidos de forma rápida e mais sustentável quando comparados às análises nutricionais laboratoriais.

Neste estudo, o melhor desempenho foi obtido no modelo Cubist e no pré-processamento SNV. Os modelos preditivos para os elementos Ca e Mg se destaca com os

melhores resultados, obtendo a maior correlação em relação aos dados analisados em laboratório.

Portanto, de acordo com os resultados obtidos, a espectroscopia nas faixas Vis-NIR-MIR apresenta um grande potencial para estimar a concentração de determinados nutrientes foliares em maracujazeiro-amarelo. Apesar da hipótese central não ter sido plenamente confirmada para todos os nutrientes, os dados incidem que, essa abordagem pode se consolidar como uma alternativa viável. Assim, a espectroscopia juntamente com algoritmo como o Cubist e técnicas de pré-processamento, revela-se uma ferramenta promissora na análise nutricional de plantas, contribuindo para um método mais rápido, econômico e sustentável.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA, M.; QUIÑONES, A.; MUNERA, S.; DE PAZ, J. M.; BLASCO, J. Rapid prediction of nutrient concentration in citrus leaves using Vis-NIR spectroscopy. **Sensors**, v. 23, n. 14, p. 6530, 2023.
- ABDI, H. Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLSRegression). **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, v. 2, p. 97-106, 2010.
- ALVES, E. A. B. **Estabelecimento de faixa de teores adequados de nutrientes foliares em maracujazeiro amarelo, mamoeiro Formosa e coqueiro anão verde cultivados no Norte Fluminense**. 2003. 64 f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2003.
- ANTÓNIO, G. Análise de nutrientes das folhas de mandioca produzidas na zona norte de moçambique. **Revista Mirante**, v. 15, n. 1, p. 95-108, 2022.
- BARRA, I.; HAEFELE, S. M.; SAKRABANI, R.; KEBEDE, F. Soil spectroscopy with the use of chemometrics, machine learning and pre-processing techniques in soil diagnosis: Recent advances – A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 135, p. 116166, 2021.
- BARNES, R. J.; DHANOA, M. S.; LISTER, S. J. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 43, n. 5, p. 772-777, 1989.
- BOESCHOTEN, S.; VAN DER POL, J.; MOL, J. The automation of the development of classification models and improvement of model quality using feature engineering techniques. **Expert Systems with Applications**, v. 213, p. 118912, 2023.
- BORGES, C. S.; CARVALHO, H. W. L.; NASCIMENTO, M.; BERNARDI, A. C. C.; PROBST, J. Foliar elemental analysis of Brazilian crops via Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. **Sensors**, v. 20, p. 2509–2525, 2020.

CARVALHO, A. J. C. **Composição mineral e produtividade do maracujazeiro amarelo em resposta a adubações nitrogenada e potássica sob lâminas de irrigação.** 1998. 109 f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 1998.

CANTARUTTI, R. B.; BARROS, N. F.; PRIETO, H. E.; NOVAIS, R. F. Avaliação da fertilidade do solo e recomendação de fertilizantes. *In*: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap.13, p. 769-850.

COSTA, V. C.; SOUSA, R. A.; PEREIRA, L. H.; LIMA, J. P.; SILVA, A. M. **Avaliação da fertilidade de solos usando a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser.** São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2024. p. 222-228.

DASH, C. S. K.; ROUTRAY, S. R.; SAIKIA, H.; CHAKRABORTY, S.; HAZARIKA, B. An outliers detection and elimination framework in classification task of data mining. **Decision Analytics Journal**, v. 6, p. 100164, 2023.

DHANO, M. S.; LISTER, S. J.; BARNES, R. J.; FERGUSON, A. E. Link between multiplicative scatter correction (MSC) and standard normal variate (SNV) transformations of NIR spectra. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 2, n. 1, p. 43–47, 1994.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Mineral nutrition of plants: principles and perspectives.** 2. Sunderland: Sinauer, 2005. p. 220–235.

EZENARRO, J.; GONZÁLEZ, R.; MARTÍNEZ, P.; FERNÁNDEZ, L. New joint parameter for PLSR model performance evaluation of spectroscopic data. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 240, p. 104883, 2023.

FALEIRO, F. G.; SILVA, R. M.; LIMA, J. C.; SANTOS, A. C.; OLIVEIRA, P. **Banco de germoplasma de *Passiflora* L. ‘Flor da Paixão’ no portal Alelo Recursos Genéticos.** Brasília, DF: Embrapa, 2019a. 86 p.

FERREIRA, F. R. Recursos Genéticos em Passiflora. *In*: FALEIRO, F. G.; JUNQUEIRA, N. T. V.; BRAGA, M. F. (Eds.). **Maracujá: germoplasma e melhoramento genético.** Embrapa Cerrados, Planaltina, DF, 2005. p. 41-51.

GÁLVEZ, L.; PÉREZ, M.; RODRÍGUEZ, A.; MARTÍNEZ, P.; LÓPEZ, J. Rapid estimation of nutritional elements on citrus leaves by near infrared reflectance spectroscopy. **Frontiers in Plant Science**, v. 6, p. 571, 2015.

GARCÍA, S. F.; HERNÁNDEZ, R.; LÓPEZ, A.; MARTÍNEZ, J. Using near-infrared spectroscopy in agricultural systems. *In*: KYPRIANIDIS, K. G.; SKVARIL, J. (Eds.). **Developments in near-infrared spectroscopy.** London: IntechOpen, 2017. p. 97–127.

HOAGLAND, D. R.; ARNON, D. I. **The water culture method for growing plants without soils.** Berkeley: California Agricultural Experimental Station, 1950. 347 p.

HUANG, Q.; LI, X.; ZHANG, Y.; WANG, H.; CHEN, J. Vis/NIR Spectroscopy and Chemometrics for Non-Destructive Estimation of Chlorophyll Content in Different Plant Leaves. **Sensors**, v. 25, n. 6, p. 1673, 2025.

JOHNSON, J. M.; OLUWOLE, A.; KUMAR, S.; NGUYEN, T.; BROWN, P. Application of infrared spectroscopy for estimation of concentrations of macro- and micronutrients in rice in sub-Saharan Africa. **Field Crops Research**, v. 270, p. 108222, 2021.

JOHNSON, D. M. An assessment of pre- and within-season remotely sensed variables for forecasting corn and soybean yields in the United States. **Remote Sensing of Environment**, v. 141, p. 116-128, 2014.

KUHN, M. Building predictive models in R using the caret Package. **Journal of Statistical Software**, v. 28, p. 1-26, 2008.

LI, Q.; SONG, X.; ZHANG, J.; MIN, S. Determination of calcium and magnesium in the Solanaceae plant by near infrared spectroscopy combined with interval combination optimization algorithm. **Spectroscopy Letters**, v. 52, n. 3-4, p. 168-174, 2019.

MARTINEZ, H. E. P.; SILVA, R. M.; OLIVEIRA, A. L.; PEREIRA, C. Faixas críticas de concentrações de nutrientes e avaliação do estado nutricional de cafeeiros em quatro regiões de Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, p. 703-713, 2003.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas; princípios e aplicações**. Piracicaba: Potafos, 1989.

MOREIRA, M. P.; SILVA, J. R.; LIMA, F. A. **Maracujá: dos recursos genéticos ao desenvolvimento tecnológico**. Brasília, DF: ProImpress, 2018. 233 p.

MENDES, W. S.; SOUSA, R. A.; COSTA, V. C. Soil spectral library of Piauí State using machine learning for laboratory analysis in Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 45, 2021.

MEDEIROS, R. M. Método da classificação climática de Köppen e Thornthwaite aplicado ao município de Bom Jesus-PI, Brasil. **Brazilian Journal of Agroecology and Sustainability**, 2019.

MENZEL, C. M.; SILVA, J. R.; PEREIRA, A. L.; SANTOS, M. New standart leaf nutrient concentrations for passion fruit based on seasonal phenology and leaf composition. **Journal of Horticultural Science**, v. 68, n. 2, p. 215-230, 1993.

NG, W.; TAN, R.; LIU, X.; KUMAR, P.; ZHANG, Y. In search of an optimum sampling algorithm for prediction of soil properties from infrared spectra. **PeerJ Hubs**, v. 6, e5722, 2018.

OLINGER, J. M.; GRIFFITHS, P. R. Effects of sample dilution and particle size/morphology on diffuse reflection spectra of carbohydrate systems in the near- and mid-infrared. Part II: durum wheat. **Applied Spectroscopy**, v. 47, n. 6, p. 695-701, 1993.

PRADO, R. M. **Nutrição mineral de plantas**. 3. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2021. 408 p.

PAULUS, S.; MAHLEIN, A. K. Technical workflows for hyperspectral plant image assessment and processing on the greenhouse and laboratory scale. **GigaScience**, v. 9, p. 8, 2020.

PÉREZ, C. D. P.; SILVA, R. M.; LIMA, F. A.; OLIVEIRA, J. Boron, zinc and manganese suppress rust on coffee plants grown in a nutrient solution. **European Journal of Plant Pathology**, v. 156, p. 727-738, 2020.

POPPIEL, R. R.; SCHMIDT, M.; KLEIN, A.; MARTINS, L.; OLIVEIRA, P. Pedology and soil class mapping from proximal and remote sensed data. **Geoderma**, v. 348, p. 189-206, 2019.

QUINLAN, J. R. **C4.5: Programs for Machine Learning**. California: Morgan Kaufmann Publishers, 1993.

RAATH, B. R. **Mid-Infrared Spectroscopy Calibration Models for Base Cation Concentration Prediction in Soils of the North-West Province, South Africa**. 2023. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) – North-West University, South Africa, 2023.

RIZZO, M. L. **Statistical Computing with R**. 2. ed. New York: CRC Press, 2019. 490 p.

ROUDIER, P. **clhs: R package for Conditioned Latin Hypercube Sampling**. 2021.

SANTANA, F. B.; SILVA, R. M.; OLIVEIRA, A. L.; PEREIRA, C. Diffuse reflectance mid infra-red spectroscopy combined with machine learning algorithms can differentiate spectral signatures in shallow and deeper soils for the prediction of pH and organic matter content. **Catena**, v. 218, p. 106552, 2022.

SILVA, F. C. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 634 p.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627–1639, 1964.

SANTOS, G. L. A. A.; PAIXÃO, I. S.; SILVA, V. P.; SOUZA, R. P.; SOUSA, R. A.; COSTA, V. C.; LIMA, J. P.; RIBEIRO, T. F.; ALVES, A. L. Spectral method for macro and micronutrient prediction in soybean leaves using interval partial least squares regression. **European Journal of Agronomy**, v. 143, p. 126717, 2023.

SOUSA, V. F. **Níveis de irrigação e doses de potássio aplicados via fertirrigação por gotejamento no maracujazeiro amarelo (Passiflora edulis Sims. f. flavicarpa Deg.)**. 2000. 178 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2000.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MULLER, R.; HOLTMAN, W. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. Porto Alegre: Artmed Editora, 2017. 888 p.

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

TOBIAS, R. D. **Proceedings of the Twentieth Annual SAS Users Group International Conference**. Cary, NC, USA: SAS Institute Inc. 1995. p. 1250-1257.

VISSER, A.; LOPEZ-VILLALOBOS, N.; MOREL, P. C. H. Validation of a bio-economic dairy production model. In: **Proceedings of the New Zealand Society of Animal Production**, New Zealand Society of Animal Production, p. 139-143, 2012.

WADOUX, A.; RAMCHARAN, K.; MINASNY, B.; MALLICK, R. **Soil Spectral Inference with R: Analyzing Digital Soil Spectra Using the R Programming Environment**. Cham, Switzerland: Springer, 2021.

YI, J.; LIU, X.; ZHANG, H.; WANG, Y.; CHEN, Q. Deep learning for non-invasive diagnosis of nutrient deficiencies in sugar beet using RGB images. **Sensors**, v. 20, p. 20, 2020.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras, recomenda-se aumentar a quantidade de amostras em diferentes estágios fenológicos e condições ambientais, bem como utilizar de forma integrada os dados espectrais obtidos por meio das folhas em conjunto com a fertilidade do solo. Pois, essa metodologia integrada poderá proporcionar diagnósticos nutricionais mais complexos e confiáveis, assim, facilitando dessa forma a implementação de prática da técnica na rotina agrícola.