# 21

# Avaliação da fertilidade de solos usando a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser

Evaluation of soil fertility using laserinduced breakdown spectroscopy

Vinícius Câmara Costa<sup>1</sup>, Alfredo Augusto Pereira Xavier<sup>2</sup>, Kleydson Stênio Gaioso da Silva<sup>3</sup>, Amanda Vieira Ribeiro<sup>4</sup>, Mauro Henrique de Lima Filho<sup>5</sup>, Guilherme Amorim Ventriche Favero da Silva<sup>6</sup>, Paulino Ribeiro Villas-Boas<sup>7</sup>, Ladislau Martin Neto<sup>8</sup>, Aida Bebeachibuli Magalhães<sup>9</sup>, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori<sup>10</sup>

<sup>1</sup> Doutor, Agrorobótica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, vinicius.costa@agrorobotica.com.br
 <sup>2</sup> Doutor, Agrorobótica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, alfredo.xavier@agrorobotica.com.br
 <sup>3</sup> Doutor, Agrorobótica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, kleydson.stenio@agrorobotica.com.br
 <sup>4</sup> Graduada, Agrorobótica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, amanda.ribeiro@agrorobotica.com.br
 <sup>5</sup> Graduado, Agrorobótica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, amanda.ribeiro@agrorobotica.com.br
 <sup>6</sup> Graduado, Agrorobótica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, mauro.lima@agrorobotica.com.br
 <sup>7</sup> Doutor, Embrapa Instrumentação, São Carlos (SP), Brasil, paulino.villas-boas@embrapa.br
 <sup>8</sup> Doutor, Agrorobótica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, aida.magalhaes@agrorobotica.com.br

<sup>10</sup> Doutora, Embrapa Instrumentação, São Carlos (SP), Brasil, debora.milori@embrapa.br

#### RESUMO

A rápida determinação da fertilidade do solo auxilia na melhoria da produção agrícola e na redução de custo. Com o advento da agricultura de precisão e agricultura digital, novas demandas foram geradas utilizando sensores, métodos e protocolos para melhorar o tempo de análise e a produção agrícola. Nesse contexto, a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica promissora para a determinação da fertilidade dos solos, pois permite uma análise rápida e ambientalmente amigável. Nesse estudo, modelos de calibração multivariada usando a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e regressão linear múltipla (MLR) foram propostos para a predição de 11 parâmetros de fertilidade de solos, incluindo: elementos extraíveis (Ca e Mg); pH (CaCl<sub>2</sub>); acidez potencial (H+Al); soma de bases (SB); capacidade de troca de catiônica (CTC); saturação por bases (V%); saturação por alumínio (m%); matéria orgânica (MO); e textura (areia e argila). Modelos de calibração com bom desempenho foram obtidos para os 11 parâmetros de fertilidade, incluindo: R<sup>2</sup> (0,72 a 0,98); razão de desempenho interquartil (RPIQ) (2,7 a 9,5); além disso, os valores do erro quadrado médio de calibração (RMSEC) e erro quadrado médio de validação (RMSEV) estão numa faixa adequada e não afetam a precisão e exatidão das predições. Os resultados deste estudo indicam que a técnica LIBS em conjunto com os modelos propostos tem potencial para uso em laboratórios de rotina de solos, fornecendo resultados confiáveis, rápidos e de menor custo, uma vez que reduz o uso de reagentes químicos e geração de resíduos. Dessa forma, a técnica tem grande potencial para o mapeamento da fertilidade do solo em aplicações na área de agricultura de precisão. A caracterização da variabilidade espacial do solo em uma área agrícola requer a coleta de um grande número de amostras, o que pode demandar muito tempo, trabalho intenso e custos elevados com o uso das técnicas convencionais de análise. A técnica LIBS, por sua vez, pode gerar resultados em um período de tempo menor, com um trabalho relativamente rápido e a um custo menor.

Palavras-chave: LIBS; solos; fertilidade; PLS e MLR.

#### ABSTRACT

The rapid determination of soil fertility helps to improve agricultural productivity and reduces costs. With the recent emergence of precision and digital agriculture, greater demand has been generated stemming from the use of new sensors, methods and protocols for improving analysis time and agricultural productivity. In this context,

https://doi.org/10.4322/978-65-86819-38-0.1000070

<sup>(</sup>cc) 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.

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is a promising technique for rapid and environmentally friendly soil fertility analysis. In this study, multivariate calibration models using partial least square regression (PLS) and multiple linear regression (MLR) were proposed for the prediction of eleven soil fertility parameters, including: extractable elements (Ca and Mg); pH (CaCl<sub>2</sub>); potential acidity (H+Al); sum of bases (SB); cation exchange capacity (CTC); base saturation (V%); aluminum saturation (m%); organic matter (OM); and texture (sand and clay). Strong-performing calibration models were obtained for the eleven fertility parameters, including: R<sup>2</sup> (0.72 to 0.98) and interquartile performance ratio (RPIQ) (2.7 to 9.5). Furthermore, the mean square error of calibration (RMSEC) and mean square error of validation (RMSEV) values presented an adequate range and did not affect prediction precision or accuracy. The results of this study show that the LIBS technique together with the proposed models have potential for use in routine soil testing, providing reliable, fast and cost-effective results by reducing the use of chemical reagents and waste generation. The technique shows great potential for mapping soil fertility in Precision Agriculture applications. Characterizing the spatial variability of soil in an agricultural area requires collecting a large number of samples, which can be time-consuming, labor-intensive, and costly when employing conventional analysis techniques. By contrast, the LIBS technique can generate results faster, with relatively quick execution and lower costs.

Keywords: LIBS; soils; fertility; PLS and MLR.

# 1 INTRODUÇÃO

A avaliação da fertilidade dos solos é um aspecto importante para a agricultura, uma vez que tem papel fundamental na produtividade de diferentes tipos de cultura. Tradicionalmente, essas análises são realizadas em laboratórios através de extrações ácidas ou básicas, usando técnicas que, embora acuradas, exigem preparação das amostras, são destrutivas, morosas, utilizam reagentes e geram resíduos. Anualmente, milhões de análises de diversos atributos relacionados à química, fertilidade e classificação do solo são realizadas no Brasi. Com o desenvolvimento da agricultura de precisão, a demanda por essas análises tem se tornado ainda maior. No entanto, com base nos métodos convencionais, realizar análises em muitas amostras requerem mais recursos financeiros, tempo e reagentes químicos que geram resíduos (Tavares et al., 2022).

Atualmente, existe uma demanda global por técnicas analíticas que permitem a caracterização química do solo de forma rápida, precisa e com baixa geração de resíduo químico. Nesse sentido, as técnicas analíticas de análise direta de sólidos, como a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS), fluorescência de raio-X (XRF) e infravermelho visível e próximo (vis-NIR), têm se destacado. Dentre as técnicas mencionadas, a LIBS se sobressai, pois permite a determinação da constituição elementar do solo (por exemplo, C, N, P, K, Ca, Mg, Al e Fe). Além disso, os espectros LIBS podem ser usados para determinar parâmetros de fertilidade do solo, como: nutrientes extraíveis (ex-), pH, capacidade de troca de catiônica (CTC), matéria orgânica (MO), saturação por bases (%V) e também a determinação de características físicas como a textura (areia, argila e silte) (Tavares et al., 2022; Villas-Boas et al., 2016). Todavia, mesmo com os recentes avanços que a LIBS vem demonstrando nesse campo de atuação, ainda são poucos os trabalhos reportados na literatura, o que torna as novas contribuições essenciais para o avanço da tecnologia no campo da agricultura.

Apesar das vantagens da LIBS, os modelos de calibração precisam ser aprimorados, principalmente em solos que apresentam variações nas propriedades química e física que resultam em flutuações no sinal coletado, prejudicando os modelos de calibração convencionais univariados. Para superar esses problemas, o uso de modelos multivariados, como a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e a regressão linear múltipla (MLR), são estratégias eficientes e ajudam a superar problemas gerados por efeito de matriz. Assim, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um protocolo de medida LIBS, usando modelos multivariados (PLS e MLR) que possibilitem a determinação dos principais parâmetros de fertilidade em solos, incluindo: elementos extraíveis (Ca e Mg); pH (CaCl<sub>2</sub>); acidez potencial (H+Al); soma de bases (SB); capacidade de troca de catiônica (CTC); saturação por bases (V%); saturação por alumínio (m%); matéria orgânica (MO); e textura (areia e argila).

# 2 MATERIAL E MÉTODOS

#### 2.1 Instrumentação

O sistema LIBS utilizado neste estudo é uma tecnologia desenvolvida pela Agrorobótica, incluindo instrumentação, software e hardware. O sistema LIBS é composto por um laser pulsado de alta energia emitindo no modo fundamental de 1.064 nm, com energia máxima de 50 mJ, taxa de repetição de 10 Hz. Além disso, é composto por um espectrômetro de faixa espectral variando do ultravioleta profundo (UV) ao infravermelho médio (IR), entre 180 nm a 950 nm, com resolução de 0,1 nm e equipado com um dispositivo de carga acoplada (CCD).

# 2.2 Amostragem e tratamento preliminar das amostras

As amostras de solo usadas para a proposição dos modelos foram amostradas em diferentes estados brasileiros, incluindo Maranhão, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo e Paraná. Além da diferenciação geográfica, as amostras também são provenientes de diferentes manejos agrícolas, incluindo solos bem manejados e degradados. Nesse cenário, um total de 267 amostras de solos foi coletado. A amostragem contempla profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm que são comumente os alvos nas análises de fertilidade do solo.

Após a entrada no laboratório as amostras são submetidas a etapas de tratamento preliminar para posterior análise. O primeiro passo é a secagem das amostras a temperatura ambiente, por um período que pode variar entre 24 horas e 72 horas, dependendo da umidade das amostras e da classe textural. Apesar de ser uma etapa muito demorada, é o método de secagem mais adequado para solos, pois minimiza os efeitos da oxidação de espécies químicas. Após a secagem das amostras, toda a massa de solo deve ser moída com o auxílio de um moinho de martelos que rompe os torrões de solo, reduzindo o tamanho das partículas e aumentando a homogeneidade. Em seguida, as amostras previamente moídas são peneiradas em peneira com abertura de 2 mm, o que aumenta a uniformidade da distribuição das partículas, tornando-as mais homogêneas. Depois, as amostras são submetidas ao processo de remoção de resíduo vegetal (restos de raízes e folhas), realizada por processo de catação. Por fim, as amostras são adicionadas a um disco de análise que é introduzido em uma prensa hidráulica com pressão e tempo de prensagem otimizados, e na sequência as amostras são conduzidas para as medidas no sistema LIBS.

#### 2.3 Método de referência

Para obtenção dos modelos de calibração, as amostras foram submetidas à análise por métodos de referência de fertilidade do solo. Nesse sentido, os atributos do solo foram determinados seguindo os métodos descritos por Van Raij et al. (2001), em que os elementos (Al, Ca, K e Mg) foram extraídos com cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) e posterior determinação por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES); a MO do solos oxidada pela solução de dicromato de sódio e determinada por espectrofotometria; a textura do solo foi determinada pelo método de pipeta (argila, silte e areia); o pH com solução de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>); e a acidez potencial (H+Al) com solução tampão usando o método SMP. Os demais parâmetros como CTC, m%, SB e V% foram obtidos indiretamente a partir dos resultados dos métodos supracitados.

#### 2.4 Proposição dos modelos de calibração

Neste estudo, a calibração por compatibilização de matriz (CM) utilizando modelos multivariados foi usada para a determinação dos parâmetros de fertilidade, incluindo: areia, argila, Ca, CTC, H+Al, m%, Mg, MO, pH, SB e V%. Normalmente, a CM é baseada em um conjunto de amostras com valores de referência que são obtidos a partir de técnicas analíticas bem estabelecidas. Essa estratégia é muito interessante e, em muitos casos, resolve problemas de efeito de matriz porque as próprias amostras são utilizadas para se obter a curva de calibração (Costa et al., 2018).

Para a proposição dos modelos de fertilidade, as amostras foram separadas em conjunto de calibração (154 amostras) e validação (40 amostras). Além disso, 73 amostras provenientes de uma área de produção agrícola coletada em São Tomás de Aquino/MG foram usadas para testar a capacidade preditiva dos modelos (predição externa). A seleção das amostras de solos utilizadas nos conjuntos mencionados foi feita aleatoriamente, a fim de não apresentar tendências que pudessem refletir na magnitude dos erros. Após a aquisição dos espectros LIBS provenientes dos conjuntos de calibração e validação, usamos o algoritmo de mapeador de ângulo espectral (SAM) para remoção de espectros outliers, eliminando uma média de dois espectros anômalos por amostra (Keshava, 2004; Stenio et al., 2022). Depos da eliminação do outlier, os espectros restantes foram utilizados para compor o espectro médio. Após essa etapa, várias linhas de emissão atômica (I) e iônica (II) de elementos geralmente constituintes dos solos (Al I 193.16, C I 193.03 e C I 247.86, 193.03 e 247.86, Ca II 315.88, Ca II 317.93, Ca II 318.12, Fe I 246,94, Mg II 279.55, Mg II 280.27, Mg I 285.21) foram selecionadas para compor os modelos de calibração, além disso a área do espectro de cada linha de emissão foi calculada. Posteriormente, as estratégias de calibração multivariada (PLS e MLR) foram usadas na proposição dos modelos de calibração. Abaixo são apresentados os modelos e as regiões espectrais selecionadas para os parâmetros de fertilidade avaliados.

- Areia: modelo PLS (9 variáveis latentes) usando o espectro inteiro (180 nm a 950 nm);
- Argila: modelo PLS (8 variáveis latentes) usando o espectro inteiro (180 nm a 950 nm);

- Ca: modelo MLR usando a área das linhas de emissão (Ca II 315.88, Ca II 317.93, Ca II 318.12);
- CTC: modelo PLS (8 variáveis latentes) usando o espectro inteiro (180 nm a 950 nm);
- H+Al: modelo PLS (7 variáveis latentes) usando o espectro inteiro (180 nm a 950 nm);
- m%: modelo PLS (7 variáveis latentes) usando o espectro inteiro (180 nm a 950 nm);
- **Mg**: modelo MLR usando a área das linhas de emissão (Mg II 279.55, Mg II 280.27, Mg I 285.21);
- MO: modelo MLR usando a área das linhas de emissão (Al I 193.16, CI 193.03, CI 247.86, Al I 193.16, Fe I 246,94);
- SB: modelo MLR usando a área das linhas de emissão (Ca II 315.88, Ca II 317.93, Ca II 318.12, Mg II 279.55, Mg II 280.27, Mg I 285.21);
- **pH**: modelo PLS (9 variáveis latentes) usando o espectro inteiro (180 nm a 950 nm);
- V%: modelo MLR usando a área das linhas de emissão (Ca II 315.88, Ca II 317.93, Ca II 318.12, Mg II 279.55, Mg II 280.27, Mg I 285.21);

# 2.5 Parâmetros de desempenho dos modelos

Parâmetros de desempenho analítico, como coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), razão de desempenho interquartil (RPIQ), erro quadrado médio de calibração (RMSEC), erro quadrado médio de validação (RMSEV) e erro quadrado médio de predição (RMSEP), foram calculados para cada modelo de fertilidade.

#### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Figura 1(a-k) apresenta as concentrações de referência versus concentrações preditas para os modelos propostos, onde é possível observar boas correlações. As amostras do conjunto de calibração estão em preto, de validação em azul e predição em laranja.

A Tabela 1 apresenta as figuras de mérito calculadas para os modelos de fertilidade, além disso incluem comparativos dos valores de RMSEV obtidos neste estudo com os valores obtidos por Babos et al. (2024) e Tavares et al. (2022). Valores elevados de R<sup>2</sup> e RPIQ, juntamente com o baixo valor de RMSEC, RMSEV, RMSEP, indicam que os modelos são robustos e possuem boas capacidades preditivas.

Na ciência do solo, modelos com valores de RPIQ > 2,5 são considerados excelentes para previsões, modelos com valores de RPIQ entre 2,5 e 2,0 são considerados muito bons, modelos com valores de RPIQ entre 2,0 e 1,7 são considerados bons, modelos com valores de RPIQ entre 1,7 e 1,4 são considerados razoáveis e modelos com valores de RPIQ < 1,4 são considerados ruins. Os 11 modelos de calibração propostos apresentaram valores de RPIQ entre 2,7 e 9,5 indicando excelentes capacidades de predições

Os modelos de calibração apresentaram valores elevados de R<sup>2</sup> (0,72 a 0,98) para os 11 parâmetros de fertilidade do solo, indicando que as variáveis independentes selecionadas (regiões espectrais) apresentam correlação com os valores de referência da fertilida-

Tabela 1. Figuras de mérito dos modelos de calibração e validação para os parâmetros de fertilidade.

Modelos	Calibração (n = 154)			Validação (n = 40)			Predição externa			Babos et al., 2024	Tavares et al., 2021
	RMSEC	R <sup>2</sup>	RPIQ	RMSEV	R <sup>2</sup>	RPIQ	RMSEP	R <sup>2</sup>	RPIQ	RMSEV	
Areia (g/kg)	48	0,97	8,2	56	0,96	7,2	56	0,89	2,8	*	*
Argila (g/kg)	31	0,98	9,5	53	0,96	6,9	64	0,83	2,7	*	30
Ca (cmol <sub>c</sub> / dm³)	0,6	0,95	3,6	0,7	0,94	2,9	0,4	0,86	5,5	0,9	0,5
CTC (cmol <sub>c</sub> / dm <sup>3</sup> )	0,8	0,94	4,7	1,1	0,97	3,5	0,8	0,63	3,3	1,0	1,0
H+Al (cmol <sub>c</sub> / dm³)	0,6	0,91	4,2	0,9	0,84	1,3	0,4	0,37	2,1	*	*
m%	11	0,72	2,7	13	0,60	1,9	2,0	0,29	1,5	*	*
MO (g/dm³)	3,2	0,94	5,4	4,8	0,92	4,3	2,5	0,88	7,5	*	2,6
Mg (cmol <sub>c</sub> / dm³)	0,2	0,94	3,4	0,3	0,95	4,3	0,2	0,75	2,6	0,3	0,3
pH (CaCl <sub>2</sub> )	0,2	0,92/	3,9	0,3	0,83	1,9	0,2	0,54	2,5	0,4	0,3
SB (cmol <sub>c</sub> / dm <sup>3</sup> )	0,6	0,95	4,0	0,8	0,93	3,4	0,4	0,85	6,1	1,1	*
V%	5,0	0,92	3,8	7,0	0,79	2,5	4,0	0,81	4,8	*	6,0



**Figura 1.** Concentrações de referência versus concentrações preditas pelos modelos para (a) areia; (b) argila; (c) Ca; (d) CTC; (e) H+Al; (f) m%; (g) MO; (h) Mg; (i) pH; (j) SB; (k) V%. As amostras de calibração e validação são representadas por quadrados (preto) e círculos (vermelho), respectivamente.



Figura 2. Mapa de teores para a saturação por bases (V%), usando os valores preditos pela LIBS (a) e método de referência (b).

de. Da mesma forma, foram observadas boas capacidades preditivas após análises do conjunto de validação (0,60  $\leq R^2 \leq$  0,97), demonstrando exatidões satisfatórias. Comparando os valores de RMSEV obtidos neste estudo (n = 40) (Tabela 1) com os trabalhos de Babos et al. (2024) (n = 39) e de Tavares et al. (2022) (n = 34) que utilizaram LIBS e calibração multivariada, verifica-se uma similaridade nos resultados.

Destaca-se que neste trabalho foi apresentada a primeira proposta de modelos de calibração com LIBS para a determinação de H+Al, m% e V%. A determinação de m% nos solos é de fundamental importância, principalmente para corrigir os problemas de alumínio em profundidade (20-40 cm), que acometem a maioria dos solos brasileiros. Outro parâmetro muito importante para os solos é a V%, que é responsável pela calagem, fornecendo ao solo cálcio e magnésio na camada superficial (0-20 cm) e aumentando o pH, o que aumenta a disponibilidade de nutrientes para a planta. A Figura 2(a-b), apresenta o mapa de teores para a V% com os valores LIBS (Figura 1a) e químico (método de referência) (Figura 1b), referente à área em que as amostras do conjunto de predição externa foram coletadas. É possível observar que, em toda a área delimitada, os teores de V% são semelhantes em ambas as figuras, mostrando a capacidade da LIBS em aplicações agronômicas.

#### **4 CONCLUSÕES**

Este trabalho demonstra o potencial da técnica LIBS para a determinação de 11 parâmetros de fertilidade de solos, apresentando excelente desempenho analítico. Os resultados obtidos podem ser aplicados em laboratórios de análise de rotina de solos, permitindo uma análise nutricional completa. Dessa forma, a técnica LIBS tem grande potencial para o mapeamento da fertilidade do solo e utilização na agricultura de precisão, facilitando a criação de mapas de aplicação de fertilizantes a taxa variável.

A caracterização da variabilidade espacial do solo em uma área agrícola exige a coleta de um grande número de amostras, o que pode demandar muito tempo, trabalho intensivo e custos elevados com técnicas convencionais de análise. Em contraste, a técnica LIBS pode fornecer resultados em um período de tempo menor, com um trabalho relativamente rápido e a um custo reduzido.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Embrapa Instrumentação pela parceria e aos demais colaboradores que forneceram as amostras de solos.

## REFERÊNCIAS

- BABOS, D. V.; TADINI, A. M.; MORAIS, C. P.; BARRETO, B.
  B.; CARVALHO, M. A. R.; BERNADINI, A. C. C.; OLIVEIRA,
  P. P. A.; PEZZOPANE, J. R. M.; MILORI, D. M. B. P.;
  MARTIN-NETO, L. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool in precision agriculture: evaluation of spatial variability of soil fertility in integrated agricultural production systems. Catena, v. 239, p. 107914, 2024. DOI: http://doi.org/10.1016/j.catena.2024.107914.
- COSTA, V. C.; CASTRO, J. P.; ANDRADE, D. F.; BABOS, D. V.; GARCIA, J. A.; SPERANÇA, M. A.; CATELANI, T. A.; PEREIRA-FILHO, E. R. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applications in the chemical analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE).
  Trends in Analytical Chemistry, v. 108, p. 65-73, 2018. DOI: http://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.003.
- KESHAVA, N. Distance metrics and band selection in hyperspectral pro-cessing with applications to material identification and spectral libraries. **Trans**actions on Geoscience and Remote Sensing, v.

42, p. 1552-1565, 2024. https://doi.org/10.1109/ TGRS.2004.830549

- STENIO K.; XAVIER, A.A.P.; MORAIS, C.P.; MILORI, D.M.B.P.; Carbon quantification in soils with different textures using laser-induced breakdown spectroscopy: spectral interference correction and use of a 3D plane model. **Analytical Methods**, v. 14, p. 4219-4229, 2022. https:// doi.org/10.1039/D2AY01424F
- TAVARES, T. R.; MOUAZEN, A. M.; NUNES, L. C.; SANTOS, F. R.; MELQUIADES, F. L.; SILVA, T. R.; KRUG, F. J.; MOLIN, J.P. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for tropical soil fertility analysis. **Soil & Tillage Research**, v. *216*, p. 105250, 2022. DOI: http://doi.org/10.1016/j.still.2021.105250.
- VAN RAIJ, B.; ANDRADE, J. C.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J. A. Análise química para avaliação de solos tropicais Campinas: IAC, 2001.
- VILLAS-BOAS, P. R.; ROMANO, R. A.; MENEZES, M. A. F.; FERREIRA, E. C.; FERREIRA, E. J.; CRESTANA, S.; MILORI, B. M. B. P. Laser-induced breakdown spectroscopy to determine soil texture: a fast analytical technique. **Geoderma**, v. 263, p. 95-202, 2016. DOI: http://doi. org/10.1016/j.geoderma.2015.09.018.