

**INSTITUTO AGRONÔMICO PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO  
AGRICULTURA TROPICAL E SUBTROPICAL**

**Determinação de N total em plantas cítricas por calibração  
multivariada e espectroscopia no infravermelho próximo**

**Diek Scheffer**

**Orientadora: Aline Renée Coscione**

Campinas SP  
2025

**INSTITUTO AGRONÔMICO PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO  
AGRICULTURA TROPICAL E SUBTROPICAL**

**Determinação de N total em plantas cítricas por calibração  
multivariada e espectroscopia no infravermelho próximo**

**Diek Scheffer**

**Orientadora: Aline Renée Coscione**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de **Mestre** em Agricultura Tropical e Subtropical, Área de concentração em tecnologia da produção agrícola.

Campinas SP  
2025

S317d Scheffer, Diek

Determinação de N total em plantas cítricas por calibração multivariada e espectroscopia no infravermelho próximo. / Diek Scheffer. Campinas, 2025. 61 fls.

Orientadora: Aline Renée Coscione

Dissertação (Mestrado) Agricultura Tropical e Subtropical – Instituto Agronômico

1. Plantas cítricas. 2. Calibração multivariada. 3. Monitoramento Nutricional. I. Coscione, Aline Renée. II. Título

CDD. 632.7



GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO  
SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO  
**AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA DOS AGRONEGÓCIOS**  
**INSTITUTO AGRÔNOMO**



Pós-Graduação – Agricultura Tropical e Subtropical  
Reconhecimento Homologado pela Portaria MEC Nº 609 de 14/03/2019 - D.O.U. 18/03/2019

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 30 de maio de 2025, às 09h00, reuniu-se a banca examinadora homologada pelo Programa de Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, composta pelos membros abaixo listados visando à defesa de dissertação de mestrado de Diek Scheffer, para obtenção do título de **"MESTRE"**, conforme Processo SAA nº PRT264/2023. A sessão presidida pela Profª. Drª. Aline Renée Coscione, orientadora do aluno, foi realizada em sessão pública aberta. Iniciados os trabalhos, o candidato submeteu-se ao exame de sua dissertação, intitulada **"Determinação de N total em plantas cítricas por calibração multivariadas e espectroscopia no infravermelho próximo"**. Terminado o exame, procedeu-se ao julgamento, cujo resultado foi o seguinte:

Profª. Drª. Aline Renée Coscione - IAC

APROVADO (X) REPROVADO ( )

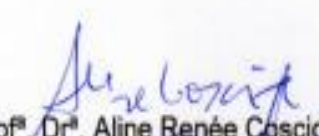
Prof. Dr. Marcio Koiti Chiba - IAC

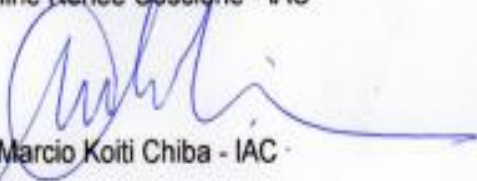
APROVADO (X) REPROVADO ( )

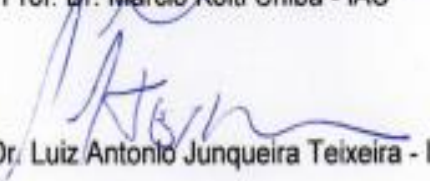
Prof. Dr. Luiz Antonio Junqueira Teixeira - IAC

APROVADO (X) REPROVADO ( )

Apurados os resultados, constatou-se que o candidato foi habilitado, fazendo jus, portanto, ao título de **"MESTRE EM AGRICULTURA TROPICAL E SUBTROPICAL"**, na área de concentração: Sistema de Manejo e Qualidade Ambiental, do que, para constar, lavrou-se a presente ata, assinada pelos membros da comissão examinadora:

  
Profª. Drª. Aline Renée Coscione - IAC

  
Prof. Dr. Marcio Koiti Chiba - IAC

  
Prof. Dr. Luiz Antonio Junqueira Teixeira - IAC

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus familiares, minha mãe e minhas irmãs por me apoiarem, aos meus amigos que me incentivaram e compreenderam a minha ausência;

Ao Instituto Agronômico de Campinas (IAC) e ao programa de pós-graduação, que proporcionaram oportunidade e estrutura para a realização deste trabalho;

A minha orientadora, Dra. Aline Renée Coscione pelos ensinamentos ao decorrer dessa etapa, paciência e apoio;

Ao professor Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder pelo apoio fundamental na orientação da análise realizada no NIR, cuja contribuição foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho;

A Dra. Mônica De Abreu pela oportunidade e apoio ao longo de todo o trabalho;

Aos pesquisadores componentes da Banca examinadora: Dr. Marcio Koiti Chiba, Dr. Luiz Antônio Junqueira Teixeira, pelas sugestões para melhoria do trabalho;

Aos professores e funcionários da Pós-graduação do Instituto Agronômico de Campinas (IAC);

A todos aqueles que contribuíram de forma direta e indireta para que essa conquista fosse possível.

Muito obrigado!!

## Sumário

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| RESUMO.....                                                     | 9  |
| ABSTRACT.....                                                   | 9  |
| 1 INTRODUÇÃO.....                                               | 11 |
| 1.1 CITROS .....                                                | 11 |
| 1.2 NITROGÊNIO.....                                             | 12 |
| 1.3 QUIMIOMETRIA.....                                           | 15 |
| 1.4 PCA .....                                                   | 16 |
| 1.5 Savitz Golay .....                                          | 16 |
| 1.6 PCR E PLS.....                                              | 16 |
| 1.7 MSC E SNV .....                                             | 17 |
| 1.8 ESPECTROSCOPIA NIR .....                                    | 19 |
| 2 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.....                                  | 23 |
| 3 JUSTIFICATIVA.....                                            | 24 |
| 4 OBJETIVO .....                                                | 24 |
| 5 MATERIAIS E MÉTODOS .....                                     | 24 |
| 5.1 MÉTODO KJELDAHL.....                                        | 25 |
| 5.2 MÉTODO NIR .....                                            | 26 |
| 5.2.1 Procedimento .....                                        | 27 |
| 5.2.2 Passo a passo do pré-processamento no Unscrambler X:..... | 28 |
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                  | 29 |
| 7 Conclusão .....                                               | 42 |
| 8 REFERÊNCIAS.....                                              | 43 |
| 9 APÊNDICE.....                                                 | 47 |

### **Lista de tabelas**

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Faixas para interpretação de teores de N nas folhas de Citros..... | 10 |
| Tabela 2: Divisão do espectro infravermelho.....                             | 15 |
| Tabela 3: Intervalo de absorção NIR.....                                     | 15 |
| Tabela 4: KJELDAHL vs NIR.....                                               | 18 |
| Tabela 5: Valores de repetibilidade.....                                     | 27 |
| Tabela 6: Valores de variância média e desvio padrão 5 replicatas.....       | 28 |
| Tabela 7: Exemplo de Predição do Modelo.....                                 | 35 |
| Tabela 8: 627 Amostras do conjunto de calibração.....                        | 43 |
| Tabela 9: 194 Amostras do conjunto de Validação.....                         | 56 |

### **Lista de figuras**

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Nitrogênio na clorofila.....                               | 9  |
| Figura 2: Bloco digestor.....                                        | 21 |
| Figura 3: Destilador.....                                            | 22 |
| Figura 4: Titulador com agitador magnético.....                      | 22 |
| Figura 5: FT-NIR (rotor + placa de Petri) .....                      | 24 |
| Figura 6: Local de amostragem em três pontos distintos da Placa..... | 26 |
| Figura 7: Teores de N-K (g/kg) das 627 amostras de citros IAC.....   | 29 |
| Figura 8: Espectros NIR, absorbância x comprimento de onda.....      | 30 |
| Figura 9: Espectros NIR após a derivada.....                         | 30 |
| Figura 10: Gráfico de influência (PCA) .....                         | 31 |
| Figura 11: Gráfico de Quantidades de PC .....                        | 32 |
| Figura 12: Gráfico de Quantidades de PC no PLS.....                  | 32 |
| Figura 13: 1º Gráfico de PLS.....                                    | 33 |
| Figura 14: Gráfico de PLS após a remoção de outliers.....            | 33 |
| Figura 15: Gráfico de Regressão do PLS.....                          | 34 |
| Figura 16 - Gráfico de Referência vs Estimado.....                   | 36 |
| Figura 17: Gráfico de PLS Ca.....                                    | 36 |
| Figura 18: Gráfico de PLS Fe.....                                    | 37 |

### **Lista de Siglas**

AOTF: filtro óptico acústico sintonizável

IAC: Instituto Agronômico de Campinas

NIR (Near-infrared spectroscopy)

N: NITROGÊNIO

N-K: Nitrogênio Kjeldahl

PCR: Principal Component Regression

PLS: Partial Least Squares

PC: Componentes principais

PCA: Principal Component Analysis

MSC: Multiplicative Scatter Correction

SNV: Standard Normal Variate

FT-NIR: espectrômetro com Transformada de Fourier

FAPESP: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

RMSE: Erro quadrático médio da raiz

## RESUMO

A determinação do nitrogênio total em plantas é uma etapa essencial para o monitoramento nutricional em culturas como pomares cítricos. Este trabalho teve como objetivo desenvolver e validar um modelo de predição baseado em espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) aliada à calibração multivariada, utilizando regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), como alternativa ao método tradicional de Kjeldahl. Foram utilizadas 821 amostras de folhas de diversas variedades de Citros (cidra, laranja, laranja azeda, laranja de baixa acidez, laranja pigmentada, laranja tipo umbigo, lima ácida, lima doce, limão, pomelo e toranja, além de amostras cuja variedade cítrica não foi informada), previamente secas e moídas, visando reduzir interferências espectrais, como aquelas causadas por umidade. Os espectros NIR foram obtidos e submetidos a pré-tratamentos e análise por PCA, PCR e PLS para desenvolvimento do modelo. O modelo final apresentou elevado coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,89, RMSE de 0,95, Slope de 0,89 e Offset de 2,7. Foram observados baixos valores de erro de predição, sem nenhuma amostra de validação com erro percentual superior a 10%, demonstrando precisão e robustez. O método proposto mostrou-se eficiente, não destrutivo, rápido e ambientalmente mais sustentável, evidenciando o potencial da espectroscopia NIR como ferramenta para a determinação de nitrogênio total em folhas de plantas cítricas.

A determinação de Nitrogênio total, empregada na rotina de diagnose em amostras de tecido vegetal de plantas cítricas, é realizada pelo método Kjeldahl. Ele serviu de parâmetro para o desenvolvimento do modelo de calibração multivariada proposto neste trabalho.

**PALAVRAS CHAVE:** N Kjeldahl; N total; NIR; Calibração Multivariada

## ABSTRACT

The determination of total nitrogen in plants is an essential step for nutritional monitoring in crops such as citrus orchards. This study aimed to develop and validate a prediction model based on near-infrared (NIR) spectroscopy combined with multivariate calibration, using partial least squares (PLS) regression as an alternative to the traditional Kjeldahl method. A total of 821 leaf samples from various citrus varieties (citron, sweet orange, sour orange, low-acid orange, pigmented orange, navel orange, acidic lime, sweet lime, lemon, pomelo, and grapefruit, as well as samples with unspecified citrus varieties) were used. These samples were previously dried and ground to reduce spectral interferences, such as those caused

by moisture. NIR spectra were collected and subjected to preprocessing and analysis by PCA, PCR, and PLS for model development. The final model showed a high coefficient of determination ( $R^2$ ) of 0.89, RMSE of 0.95, slope of 0.89, and offset of 2.7. Low prediction errors were observed, with no validation sample showing a percentage error above 10%, demonstrating precision and robustness. The proposed method proved to be efficient, non-destructive, rapid, and environmentally more sustainable, highlighting the potential of NIR spectroscopy as a tool for determining total nitrogen in citrus plant leaves.

The determination of total nitrogen, routinely performed in the diagnosis of citrus plant tissue samples, is carried out by the Kjeldahl method, which served as the reference for developing the multivariate calibration model proposed in this work.

**KEY WORDS:** Kjeldahl Nitrogen; NEAR; Multivariate Calibration

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre as possibilidades disponíveis de métodos para a determinação de nitrogênio, com potencial para a substituição do método Kjeldahl, se destaca a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR, do inglês, Near-Infrared). Uma das grandes vantagens do NIR é o tempo de análise mais rápido e um processo não destrutivo das amostras, dispensando os processos de digestão e destilação dos extratos utilizados no método Kjeldahl, que é o método padrão de determinação de nitrogênio. Sendo assim a análise ocorre sem a geração de resíduos. Porém, se faz necessário preparar uma curva de calibração com o uso da quimiometria que relacione a leitura do espectro com o teor de nitrogênio. Além disso tem um custo inicial é alto (Silva, 2009).

A quimiometria faz parte da química, mesmo que utilize ferramentas da matemática como a computação e a estatística. Ela é uma disciplina que serve para planejar ou selecionar experimentos otimizando-os, podendo fornecer o máximo de informações químicas com análise dos dados obtidos (Ferreira, 1999).

A construção de um modelo de calibração tem início com a seleção de um conjunto de amostras representativas de toda a variação presente na região espectral a ser modelada. Essas amostras compõem o conjunto de calibração instrumental, que será relacionado às respectivas concentrações. A partir desse modelo, será possível prever as concentrações de novas amostras, desde que estejam dentro da mesma faixa de concentrações das utilizadas na calibração (Beebe, 1998).

### 1.1 CITROS

Os citros englobam diversas espécies do gênero *Citrus*, como laranjas, tangerinas, mexericas, limões e limas ácidas. Essas plantas têm origem em regiões tropicais e subtropicais do sudeste da Ásia, além de áreas da África e da Austrália. Foram introduzidas na Europa durante as Cruzadas e trazidas ao Brasil pelos portugueses no século XVI. As árvores são de porte médio, com copas densas e arredondadas, alcançando cerca de quatro metros de altura. Seus frutos são fontes ricas de vitamina C, além de conterem vitaminas A, do complexo B e minerais como cálcio, potássio, fósforo, ferro e sódio (IAC, 2014).

A laranja é o cítrico mais cultivado globalmente, com destaque para Brasil e Estados Unidos, principais produtores voltados à indústria de suco. Em 2011, o Brasil contava com cerca de 919,5 mil hectares dedicados à citricultura, gerando 16,5 milhões de toneladas de

frutos, com grande parte da produção concentrada em São Paulo, estado que lidera o agronegócio do setor voltado à exportação de suco (IBGE, 2019).

O bom desempenho dos pomares está relacionado ao uso de solos profundos, bem drenados, férteis e com pH entre 5 e 6. A irrigação, aliada ao manejo adequado da fertilidade por meio de calagem e adubação, é essencial para otimizar a produção (Santos et al., 2001).

As principais formas de adubação nitrogenada em plantas cítricas são a adubação em cobertura e a fertirrigação. A adubação em cobertura é a mais comum e consiste na aplicação de fertilizantes nitrogenados ao redor das plantas. Recomenda-se incorporar levemente o fertilizante ao solo para reduzir perdas por volatilização. As principais fontes de nitrogênio utilizadas nessa prática são ureia, sulfato de amônio e nitrato de amônio. Já a fertirrigação é amplamente empregada em pomares irrigados, permitindo a aplicação do nitrogênio juntamente com a água de irrigação. Essa técnica proporciona uma distribuição uniforme e eficiente do nutriente, utilizando fontes como nitrato de amônio, nitrato de cálcio, ureia solúvel e solução de ureia com nitrato de amônio. Apesar de suas vantagens, a fertirrigação exige monitoramento constante, pois pode elevar a salinidade do solo, prejudicando o desenvolvimento radicular das plantas. Para determinar a quantidade adequada de nitrogênio a ser aplicada, é fundamental realizar a análise foliar (Mattos et al. 2005).

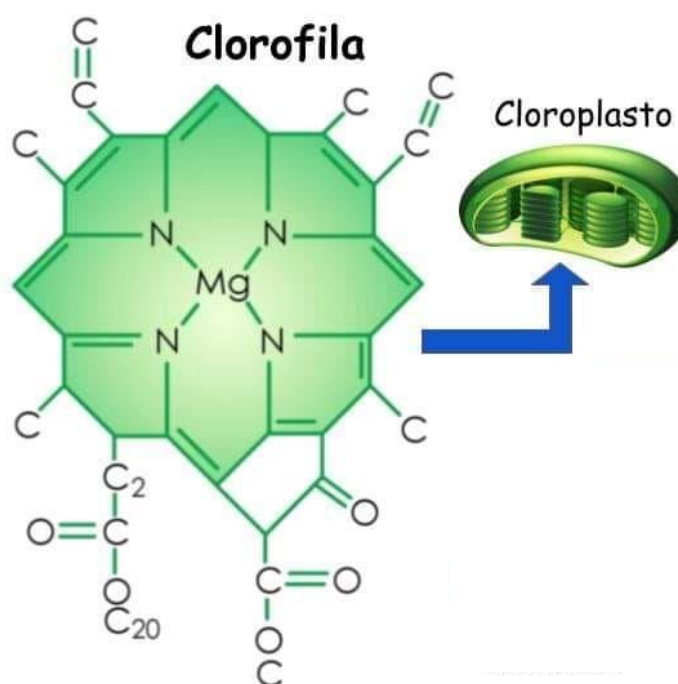
A Ureia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ): contém aproximadamente 45% de N, sendo a fonte mais comum, é amplamente utilizada devido ao seu alto teor de nitrogênio e ao bom custo-benefício. No entanto, seu uso requer cuidados, pois a ureia é rapidamente hidrolisada pela enzima urease presente no solo, liberando amônia ( $\text{NH}_3$ ), que pode ser convertida em íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ). Durante esse processo, ocorre a liberação de íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ), resultando na acidificação do solo. A aplicação de ureia pode levar a perdas significativas de nitrogênio por volatilização de amônia, especialmente quando não são adotadas práticas adequadas de manejo (Tasca et al. 2011).

## 1.2 NITROGÊNIO

O consumo de alimentos vegetais cresce cada vez mais diante das necessidades da população e de seu crescimento, como consequência disso a demanda por uma produção maior de alimentos é uma verdade mundial, porém o aumento de área cultivável não está crescendo no mesmo ritmo. Para sanar esse problema é necessário aumentar a eficiência de produção que já temos, ou seja, produzir mais sem aumentar as áreas de plantio (EMBRAPA, 2000).

O nitrogênio é um fator limitante no que tange a produtividade das plantas, sendo assim ele é essencial, pois ele é um dos elementos que afeta o crescimento delas. Melhorar a eficiência do seu uso é um fator muito importante (Bredemeier e Mundstock, 2000).

O nitrogênio presente nas folhas das plantas está localizado principalmente nos cloroplastos, sendo um componente essencial das moléculas de clorofila. Além disso, participa da síntese de vitaminas, hormônios, coenzimas, alcaloides e outros compostos. Na estrutura da clorofila, quatro átomos de nitrogênio estão ligados a um átomo central de magnésio (Soares, 2013).



**Figura 1.** Nitrogênio na clorofila

**Fonte:** Dietz, 1935

De acordo com Cantarella et al. (2022) as doses de N para citros, devem ser divididas em 4 a 6 aplicações entre setembro e março (período das chuvas). Isso ocorre porque a demanda de nutrientes pelas plantas cítricas é maior no início da primavera, quando há um fluxo mais intenso de vegetação, e se estende até o início do outono, momento em que deve haver reservas suficientes e equilíbrio nutricional na biomassa das plantas, garantindo os processos normais de diferenciação floral, floração e fixação dos frutos. A divisão das doses de N é realizada ao longo do ano, o que aumenta a eficiência da adubação, reduzindo as perdas de nutrientes e ajustando a oferta de nutrientes conforme as diferentes fases do desenvolvimento das plantas.

A tabela 1 apresenta as faixas para interpretação dos teores de Nitrogênio (N) nas folhas de citros. Caso o teor de N esteja abaixo do intervalo indicado como 'adequado', isso pode indicar uma deficiência do nutriente, o que pode prejudicar o crescimento das plantas. Quando o valor estiver dentro da faixa 'adequada', significa que o nível de Nitrogênio é ideal para o desenvolvimento saudável da planta. Por outro lado, níveis superiores aos recomendados, classificados como 'altos', podem sinalizar excesso de Nitrogênio.

**Tabela 1.** Faixas para interpretação de teores de N, Ca e Fe nas folhas de Citros

| Nutriente        | Baixo                             | Adequado | Alto |
|------------------|-----------------------------------|----------|------|
|                  | -----gKg <sup>1</sup> -----<br>-- |          |      |
| N: Citros geral  | <25                               | 25-30    | >30  |
| N: limões e Lima | <20                               | 20-24    | >24  |
| CA               | <35                               | 35-50    | >50  |
|                  | -----mgKg <sup>1</sup> -----<br>- |          |      |
| Fe               | <50                               | 50-150   | >150 |

**Fonte:** Boletim 100 (Cantarella et al., 2022)

A diagnose foliar é um método que se analisa teores de nutrientes nas folhas, em períodos definidos de vida da planta, onde se avalia e compara essas informações com padrões nutricionais de referência, sendo o nitrogênio um dos principais nutrientes a ser utilizado em correções, devido a sua grande importância ao desenvolvimento da planta. São nas folhas que ocorrem os principais processos metabólicos, portanto, é a parte que melhor representa seu estado nutricional (Silva, 2009).

### 1.2.1 HISTÓRICO DO MÉTODO KJELDAHL

A determinação de nitrogênio em plantas começou como determinação de proteínas em 1831, pelo químico francês Jean Baptiste Dumas, essa análise ficou conhecida como método dumas para análise de nitrogênio e proteína. O método era realizado utilizando temperaturas elevadas, reduzindo os óxidos de nitrogênio, fazendo com que ocorresse a detecção do

nitrogênio molecular produzido. Todo o processo era realizado em um único equipamento onde ocorria combustão, redução, separação e detecção. Neste tipo de determinação de nitrogênio era necessária pouca quantidade de amostra e o resultado era apresentado relativamente rápido, entre 4 e 10 minutos, deixando de ser usado por causa de seu custo mais caro em comparação ao Kjeldahl (Vieira, et. al., 2016).

Em 1883 o método Kjeldahl foi criado, pelo cientista dinamarquês Johan Kjeldahl, o método sofreu alterações com o passar do tempo e hoje é o mais utilizado na determinação de N total. A análise ocorre em três etapas: digestão, destilação e titulação. A amostra é digerida com ácido sulfúrico concentrado sob aquecimento, transformando todo o nitrogênio orgânico em íons amônio. Na etapa subsequente a solução obtida é alcalinizada com hidróxido de sódio concentrado e a amônia produzida nessa etapa é destilada e captada por uma solução de ácido bórico, que então é titulada com ácido padronizado. (Vieira, et. al., 2016).

Segundo o estudo proposto por Silva et al. (2006), o método Kjeldahl é utilizado para a quantificação de proteínas em amostras de vegetais, com o intuito de analisar as perdas de nutrientes que ocorrem com os processos de congelamento e branqueamento na indústria alimentícia, esses processos são muito utilizados a fim de conservar os alimentos.

### **1.2.2 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO MÉTODO KJELDAHL**

A principal vantagem do método Kjeldahl para determinação de nitrogênio total é que sua aparelhagem é bastante simples, com baixo custo e fácil manuseio, além disso o método é empregado há bastante tempo, o que demonstra sua confiabilidade.

O método também possui desvantagens como tempo de análise, demora cerca de duas horas apenas para digestão das amostras, gasta energia para o aquecimento do bloco digestor e depois para o aquecimento da água durante o processo de destilação, o uso de reagentes perigosos em concentrações elevadas, geração de grandes volumes de resíduos que necessitam de neutralização antes do descarte para evitar impactos ambientais negativos, possibilidade de vazamentos no sistema de destilação que resulta em erros dos teores de nitrogênio (Soares, 2013).

### **1.3 QUIMIOMETRIA**

A obtenção de dados na área de química analítica cresceu muito com a integração de instrumentos aos computadores, produzindo uma enorme quantidade de dados, complexos e

variados, de uma única amostra, gerando informações de absorção em mil ou mais comprimentos de onda, que por sua vez é registrada em um único espectro. E essa complexidade acaba dando origem à Quimiometria, que é uma disciplina destinada à análise de dados químicos multivariados (Barros neto, 2006).

## **1.4 PCA**

O PCA (Principal Component Analysis), é a base de muitos métodos para o tratamento de dados multivariados, que tem o objetivo de representar as diferenças em variáveis, através de menos fatores, no qual a natureza multivariada dos dados pode ser visualizada em poucas dimensões, a função do PCA é descrever o espalhamento entre os pontos usando o menor número de dados, que é realizado definindo novos eixos e componentes que se alinhem aos dados (Lavine, et al 2015).

## **1.5 Savitz Golay**

A primeira derivada de Savitzky-Golay é uma técnica empregada para suavizar e calcular a derivada de um conjunto de pontos de dados. Ela é aplicada para mitigar o ruído nos dados originais, enquanto ainda preserva características importantes. Essa técnica é comumente utilizada em análises de dados onde é essencial remover o ruído dos dados originais, mantendo a integridade das informações relevantes, aumentando a precisão dos dados sem distorcer a tendência do sinal (Luis, et al 2001).

Esse processo baseia-se no ajuste de pequenas janelas de pontos consecutivos da série de dados a polinômios de baixa ordem, utilizando o método dos mínimos quadrados lineares. Quando os dados estão igualmente espaçados, é possível determinar um conjunto fixo de coeficientes de suavização chamados de coeficientes de convolução que são aplicados uniformemente sobre os subconjuntos, resultando em uma estimativa suavizada do sinal ou de sua derivada, centrada em cada ponto da janela. (Madden, 1978).

## **1.6 PCR E PLS**

PCR (Principal Component Regression) e PLS (Partial Least Squares) são métodos robustos, eles praticamente não têm alteração em seus parâmetros quando se inclui novas amostras no conjunto de calibração. O PCR usa o PCA para reduzir a dimensionalidade dos dados em um conjunto menor de variáveis que são os componentes principais (PC), com isso é possível determinar a melhor quantidade de componentes principais a serem usados. O PCR

utiliza somente as repostas instrumentais de (X), não levando em conta os valores de (Y). Isso pode se mostrar um problema se o sinal lido da amostra for fraco, fazendo com que seja necessária maior quantidade de amostras para poder construir o modelo. O PLS, consegue resolver o problema do PCR, usando os dados de concentração obtido dos fatores, se forem valores confiáveis. A variável latente é o primeiro fator, ela descreve a direção de máxima variância relacionada a concentração (Ferreira ,1999).

## 1.7 MSC E SNV

### Multiplicative Scatter Correction

O espalhamento da luz pode interferir na precisão de um modelo espectroscópico, ele ocorre por causa da variância física e estrutural da amostra, como densidade, textura que afetam como a luz interage com a amostra causando esse espalhamento multiplicativo, para evitar isso se utiliza o Método de correção do espalhamento multiplicativo ou em inglês: Multiplicative Scatter Correction (MSC), ele pode corrigir efeitos fazendo com que as informações de sinais sejam mais precisas.

No MSC é utilizado um espectro de referência, então ele centraliza (subtrai da média) e normaliza (divide pela dispersão) os espectros das amostras para remover o espalhamento. Promovendo uma análise mais precisa dos dados espectrais e a quantificação de componentes químicos na amostra sem as interferências do espalhamento físico. (Dhanoa, et al 2023)

O cálculo do MSC é:

$$MSC(y) = \frac{y - \mu_y}{\sigma_y}$$

Onde:

- $y$  é o vetor de dados do espectro original.
- $\mu_y$  é a média do vetor  $y$ .
- $\sigma_y$  é o desvio padrão do vetor  $y$ .

### Standard Normal Variate (SNV)

O SNV é outra técnica para corrigir o espalhamento da luz, ele normaliza cada ponto dos espectros para ter média zero e desvio padrão unitário, fazendo com que os dados sejam escalados. O SNV é mais simples que o MSC pois não requer espectros de referência, mas eles

se complementam pois corrigem diferentes tipos de distúrbios no espectro ao lidar com o problema por abordagens diferentes, otimizando os resultados. (Dhanoa et al., 1994)

Centralização (subtração da média):

Nesta etapa, subtrai-se a média de todos os pontos do espectro de cada ponto individual, centralizando os dados em torno de zero. Isso remove a tendência de deslocamento da média do espectro.

Centralização:  $y'_i = y_i - \mu_y$

Onde:

$y_i$  é o valor do espectro original no ponto  $i$ .

$\mu_y$  é a média do espectro  $y$  ou seja, a média de todos os valores  $y_i$

Escalonamento (divisão pelo desvio padrão):

Após centralizar o espectro, escala-se os dados, dividindo pela amplitude dos dados, que é dada pelo desvio padrão  $\sigma_y$ . Isso garante que o espectro tenha uma variabilidade uniforme e que as intensidades dos pontos sejam normalizadas em relação à dispersão dos dados.

Escalonamento:  $SNV(y_i) = \frac{y'_i}{\sigma_y} = \frac{y_i - \mu_y}{\sigma_y}$

Onde:

$y'_i$  é o valor do espectro centralizado

$\sigma_y$  é o desvio padrão do espectro original

## 1.8 ESPECTROSCOPIA NIR

A região do espectro infravermelho abrange o intervalo de comprimento de onda de 780 nm a 1.000  $\mu\text{m}$ . Essa região é dividida em três partes, que recebem nomes de acordo com a sua proximidade do espectro visível. A Tabela 2 apresenta as características das três regiões do espectro infravermelho.

**Tabela 2.** Divisão do espectro infravermelho.

| Região         | Comprimento de Onda ( $\lambda$ ) | Número de Onda ( $\bar{\nu}$ ), $\text{cm}^{-1}$ | Frequência ( $\nu$ ), Hz                    |
|----------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Próximo (NIR)  | 780 a 2.500 nm                    | 12.800 a 4.000                                   | $3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$ |
| Médio (MID)    | 2,5 a 50 $\mu\text{m}$            | 4.000 a 200                                      | $1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$ |
| Distante (FAR) | 50 a 1.000 $\mu\text{m}$          | 200 a 10                                         | $6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$ |

**Fonte:** (Holler et al. 2007)

O espectro que será empregado neste trabalho é o infravermelho próximo, em inglês, Near-Infrared (NIR), é a radiação eletromagnética caracterizada pelo intervalo de comprimento de onda de 780 a 2.500 nm, segundo definição da IUPAC (Sheppard et al. 1985).

A Tabela 3 apresenta os valores típicos das bandas de absorção NIR.

**Tabela 3:** Intervalo de absorção NIR

| Grupo            | Posição central (nm) | Intervalo típico (nm) |
|------------------|----------------------|-----------------------|
| H <sub>2</sub> O | 1940                 | 1900–2000             |
| O-H (álcoois)    | 1450                 | 1400–1500             |
| C-H              | 1720                 | 1680–1760             |
| N-H              | 1520                 | 1420–1600             |
| N-H              | 2100                 | 2000-2200             |

**Fonte:** Burns e Ciurczak, 2008.

Siesler, 2002 destaca algumas das vantagens e desvantagens dos instrumentos NIR:

Vantagens:

- Preparação mínima das amostras e não requer reagentes;
- Não gera resíduos, portanto não contamina o ambiente;
- O custo da análise é baixo;

- A rapidez na obtenção dos espectros, cálculos e apresentação dos resultados;
- O fato de ser um método não destrutivo, permitindo o uso posterior da amostra para outros ensaios ou para ser guardada como testemunha;
- A grande gama de aplicações, considerando que pode ser aplicada a quaisquer moléculas que possuam ligações do tipo C-H, N-H ou O-H;
- A possibilidade do desenvolvimento de aplicações em linha de processo (automação).

#### Desvantagens:

- Alta complexidade dos instrumentos, obrigando o uso de métodos quimiométricos para modelar os dados;
- Alto custo de aquisição, visto que não é fabricado em território nacional;
- Sensibilidade do instrumento a vibrações mecânicas

**Tabela 4 - KJELDAHL vs NIR**

| <b>Critério</b>     | <b>Método Kjeldahl</b>                                                                                                                                                                                                  | <b>NIR</b>                                                                                                                                                                                                                     |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Vantagens</b>    | Aparelhagem simples e de baixo custo<br>Fácil manuseio<br>Método confiável e tradicional                                                                                                                                | Preparação mínima da AMOSTRA<br>Não requer reagentes<br>Não gera resíduos (ambientalmente seguro)<br>baixo custo por análise<br>análise rápida (espectros e resultados)<br>Método Não destrutivo<br>Possibilidade de automação |
| <b>Desvantagens</b> | Tempo elevado de análise<br>Alto consumo de energia<br>Uso de reagentes perigosos<br>Geração de grandes volumes de resíduos<br>Necessidade de neutralização de resíduos<br>Risco de vazamentos no sistema de destilação | Instrumentação complexa (requer modelagem)<br>Alto custo de aquisição (importado)<br>Sensibilidade a vibrações mecânicas                                                                                                       |

**Fonte:** Adaptado de Siesler (2002) e Soares (2013)

### 1.8.1 HISTÓRICO DO NIR

O pesquisador mais importante na história do NIR é Karl Norris, pelas suas pesquisas desenvolvidas, na década de 60, e pelos avanços científicos que propôs para a espectroscopia na região do NIR, descrevendo a adoção de um modelo que correlacionava os dados espectrais com a concentração analítica. O uso da refletância difusa como uma medida não destrutiva,

possibilitando trabalhar a amostra diretamente, sem pré-tratamento e assim, consolidando as diversas aplicações da técnica. O trabalho de Karl Norris foi pioneiro na determinação quantitativa utilizando medidas em mais de um comprimento de onda, introduzindo a análise multivariada, contrapondo à abordagem clássica que emprega apenas um comprimento de onda (Pasquini et al, 2003).

O desenvolvimento da técnica de espectroscopia NIR começou a se consolidar, depois dos anos 90, principalmente por causa dos avanços na área da instrumentação, e do aumento de computadores em laboratórios, somados ao nascimento da quimiometria, com as estatísticas multivariadas aplicada à química. Um dos grandes avanços na instrumentação da espectroscopia NIR está no uso do filtro óptico-acústico sintonizável (AOTF), que a partir dos anos 90 tem possibilitado o desenvolvimento de espectrofotômetros mais modernos, com tecnologia que permite a construção dos instrumentos sem partes móveis e com capacidade de alcançar altas velocidades de varredura em uma larga faixa do espectro no NIR (Pasquini et al, 2003).

A espectroscopia NIR vem sendo muito usada como técnica em determinações quantitativas de rotina de água, gás carbônico, enxofre, hidrocarbonetos e gases, sendo de grande interesse na agricultura e indústria (Skoog et.al, 2009).

Para as medidas de absorção, que necessitam de fonte contínua de radiação e de alta potência, emprega-se uma lâmpada comum de filamento de tungstênio. Os detectores mais empregados são os detectores de materiais fotocondutores que podem ser baseados em silício, sulfeto de chumbo ou sulfeto de selênio, fotodiodos de InSb(Antimoneto de índio) e InAs(arseneto de índio), sendo que arranjos de detectores de InGaAs(arseneto de gálio e índio) também são utilizados. Dependendo da configuração, eles podem conter um único dispositivo sensível à radiação ou vários desses elementos como em arranjos de diodos ou dispositivos de carga acoplada (Skoog et.al, 2009).

### **1.8.2 ESPECTRÔMETRO COM TRANSFORMADA DE FOURIER**

As fontes de radiação NIR precisam ser intensas e estáveis. A lâmpada de tungstênio halogênio é universalmente utilizada como fonte de infravermelho próximo devido a suas diversas vantagens. Esse tipo de fonte apresenta um espectro de emissão amplo, tem longa vida útil e baixo custo (Bakeev, 2010).

A grande diferença entre os diversos instrumentos NIR está no mecanismo de seleção do comprimento de onda. Os principais tipos de instrumentos são: espectrômetro dispersivos, espectrômetro com Transformada de Fourier (FT-NIR), com filtro óptico acústico sintonizável (AOTF) e os fotômetros de filtro. Os três primeiros tipos podem obter um espectro completo, enquanto que o fotômetro de filtro obtém apenas alguns pontos do espectro. A parte mais importante de um instrumento FT-NIR é o interferômetro e seus principais componentes são: um espelho fixo, um espelho móvel e um divisor de feixe, sendo este último constituído de uma placa de material adequado à faixa de comprimento de onda de trabalho, apresentando superfícies plano paralelas, revestidas com material semi-refletor. Uma placa de compensação, com características e dimensões idênticas ao divisor de feixes (porém sem a cobertura do material semi-refletor) (Bakeev, 2010).

O modelo de NIR utilizado neste trabalho é o FT-NIR, ele tem poucos elementos ópticos e não tem fendas que atenuem a radiação. Por isso, a intensidade da radiação que atinge o detector é muito maior do que em um instrumento dispersivo, que pode ocorrer em outros tipos/modelos de NIR. Assim pode se obter uma melhor relação sinal-ruído, alta exatidão e precisão nos comprimentos de onda. Isso torna possível fazer a média de uma série de replicatas sucessivas de espectros, o que aumenta consideravelmente a relação sinal-ruído de alta precisão, obtida pelo uso de laser (Siesler, 2002).

Segundo Burns e Ciurczak (2008), a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) é caracterizada pela presença de bandas de absorção atribuídas a vibrações moleculares de ligações do tipo O-H, N-H e C-H. As ligações N-H aparecem em torno de 1420 nm a 1600 e 2000 a 2200 nm. No entanto, a interpretação desses sinais exige atenção, pois a molécula de água ( $H_2O$ ) apresenta fortes bandas de absorção próximas a 1450 nm a 1500nm e 1900 nm a 2000 nm, podendo gerar interferências. Essa sobreposição é particularmente crítica na análise de materiais com baixo teor de nitrogênio ou alta umidade, já que as absorções da água podem mascarar ou alterar a intensidade dos sinais de N-H. Portanto, o controle da umidade e a correta interpretação dos espectros são fatores essenciais para garantir a confiabilidade dos resultados. Além disso é importante frisar que esses são valores médios de absorção, pois podem ser afetados por temperatura, concentração, estado físico e presença de  $H_2O$ . Por isso neste trabalho, as amostras foram previamente secas e moídas, a fim de se evitar problemas relacionados.

## 2 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

A quimiometria apresenta uma série de ferramentas muito úteis tanto no planejamento e otimização de experimentos quanto na análise de resultados, com o objetivo de fornecer o máximo de informação química a partir dos dados obtidos.

A calibração multivariada aplicada à quimiometria, relaciona a concentração de um analito ou outro parâmetro com uma propriedade de resposta física ou química. A utilização de diversas variáveis possibilita a análise simultânea de múltiplos componentes, melhorando a exatidão dos parâmetros de interesse e facilita a detecção de amostras anômalas. Por isso a calibração multivariada tem se tornado uma ferramenta popular à medida que a instrumentação analítica se torna mais sofisticada, pois é necessário tratar quantidades maiores de dados. (Brereton, 2003)

### 2.1 ETAPAS DA CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

- Seleção do conjunto de dados de calibração: é o conjunto de amostras que seja representativo tanto nas fontes de variação química, quanto físicas e que a propriedade de interesse seja conhecida, envolvendo um método de referência;
- Registro do sinal analítico: a informação pode ser obtida utilizando várias fontes. No caso da espectroscopia, os espectros carregam as informações químicas e/ou físicas;
- Construção do modelo: a partir dos dados espectrais e após o pré-tratamento, é construído o modelo de regressão empregando técnicas de regressão multivariadas. A função da calibração é encontrar uma função matemática, que melhor ajusta os dados analíticos (espectrais) e os valores das propriedades desejadas;
- Validação do modelo: nesta etapa, avalia-se a robustez do modelo construído através do erro de previsão para um conjunto de amostras que não participaram da construção do modelo de calibração (Beebe et al. 1998)

### **3 JUSTIFICATIVA**

Os métodos tradicionais de determinação de nutrientes em tecido vegetal envolvem o uso de considerável quantidade de reagentes químicos, água e energia, gerando resíduos que precisam de descarte adequados, em processos lentos que tem como resultado baixa produtividade analítica e custo elevado. O uso de métodos instrumentais, especialmente os espectroscópicos, tais como o infravermelho próximo (NIR) aliados a técnicas de estatística multivariada tem se consolidado como alternativa importante para contornar estes processos de determinação em diversas situações semelhantes.

### **4 OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho é desenvolver um modelo de calibração eficiente para a determinação do nitrogênio em plantas cítricas, com a menor manipulação adicional de amostras em relação às já realizadas rotineiramente em seu preparo.

### **5 MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram empregadas 821 amostras de tecido vegetal de plantas cítricas, sendo 627 utilizadas para calibração e 194 para validação, com teores de nitrogênio variando de 17,02 a 34,54 g/kg. Sendo amostras recém coletadas e que abrangem diferentes variedades de citros: Cidra, Laranja, Laranja azeda, Laranja de baixa acidez, Laranja pigmentada, Laranja tipo umbigo, Lima ácida, Lima doce, Limão, Pomelo e Toranja, além de amostras cuja variedade não foi informada. O teor de N, determinado pelo método Kjeldahl, serviu como valor de referência para o desenvolvimento e validação dos modelos. O mesmo material teve seu espectro coletado no aparelho Spectrum Two N FT-NIR Spectrometer, da PerkinElmer. Parâmetros para a obtenção dos espectros e a umidade das amostras foram estudados para definir as melhores condições de processamento. Os espectros obtidos foram tratados e submetidos ao modelamento usando o software Unscrambler X.

O método Kjeldahl é o utilizado na rotina do laboratório de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas do IAC.

## 5.1 MÉTODO KJELDAHL

Segundo Bataglia et al. (1983) o método KJELDAHL é o método de referência na determinação do N, nele a amostra é submetida a digestão, destilação e titulação.

A digestão ocorre em um bloco digestor e consiste em quebrar a matéria orgânica a fim de liberar o N de compostos orgânicos como proteínas para formas mais simples como  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4$ .



**Figura 2:** Bloco digestor

A destilação é a etapa seguinte e consiste em transformar o  $\text{NH}_4$  em  $\text{NH}_3$  e capturá-lo para a solução coletora.



**Figura 3:** Destilador

A titulação então ocorre com essa solução, onde um indicador é utilizado e ácido é gotejado na solução sob agitação magnética, até que ocorra mudança de cor, o valor de ácido usado para isso determina a quantidade de N presente.



**Figura 4:** Titulador com agitador magnético

### 5.1.1 CÁLCULO

No método Kjeldahl é possível obter os valores por diferentes formas dependendo de como foi realizado a análise, se foi destilado alíquota ou total da amostra, sendo que o empregado no IAC é o total da amostra, segue a formula:

$$\%N = \frac{(\text{mL H}_2\text{SO}_4 (\text{amostra}) - \text{mL H}_2\text{SO}_4 (\text{branco})) * \text{Fator de correção.H}_2\text{SO}_4}{\text{Massa da amostra}}$$

Massa da amostra

A fórmula calcula a porcentagem de nitrogênio presente na amostra. Para isso, ela considera a quantidade real de ácido sulfúrico que reagiu com o nitrogênio da amostra (descontando o valor do branco), ajusta com o fator de correção, e depois divide pela massa da amostra.

## 5.2 MÉTODO NIR

Este método foi desenvolvido para a leitura de amostras foliares no FT-NIR

### Materiais

- Copo de plástico 150 ml (armazenamento de amostra)
- Espectro fotômetro NIR (modelo Spectrum Two N FT-NIR)

- Funil simples
- Papel absorvente (limpeza)
- Placa de Petri de vidro 9 cm de diâmetro
- Pincel (limpeza)
- Software Unscrambler x

### 5.2.1 Procedimento

A lâmpada do equipamento deve ser previamente aquecida para a leitura, para isso basta ligar o equipamento 1 hora antes de começar as leituras, transferir a amostra para uma placa de Petri de vidro e posicionar no rotor, selecionar a opção fazer background, depois de feito realizar a leitura da amostra.



**Figura 5:** FT-NIR (rotor + placa de Petri)

Após a leitura, usar um funil para transferir o conteúdo da amostra de volta ao copo de plástico, usar um pincel para retirar o excesso e papel absorvente para finalizar a limpeza, com cuidado para não riscar a placa, tendo realizado a limpeza é possível seguir para a próxima amostra. Realizar a leitura do background a cada 20 amostras no mínimo.

Depois de realizado a leitura, salvar os espectros obtidos e tratá-los e submeter ao modelamento usando um software, neste trabalho foi usado o Unscrambler X. Usando os valores obtidos no método Kjeldahl como referência.

### 5.2.2 Passo a passo do pré-processamento no Unscrambler X:

#### 1. Importação dos dados

Importe os espectros obtidos no equipamento FT-NIR, juntamente com os valores de referência do método Kjeldahl, para o software Unscrambler X.

#### 2. Pré-processamento espectral

Aplique a primeira derivada de Savitzky-Golay para suavizar o ruído e realçar as características espectrais mais relevantes.

#### 3. Correção e normalização

- MSC (Correção de Espalhamento Múltiplo): para reduzir os efeitos de espalhamento óptico.
- SNV (Normalização por Variância Padrão): para minimizar variações relacionadas à espessura da amostra ou ao caminho óptico.
- PCA (Análise de Componentes Principais): para identificar padrões, tendências e variabilidade nos dados.
- PCR (Principal Component Regression): usa o PCA para reduzir a dimensionalidade dos dados.

#### 4. Modelagem PLS (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais)

Construa o modelo de calibração utilizando o método PLS, correlacionando os dados espectrais com os valores de referência.

#### 5. Detecção e remoção de outliers

Analise os resultados do modelo e remova as amostras consideradas outliers.

#### 6. Recalibração

Refaça o modelo PLS com os dados ajustados (sem os outliers), buscando maior acurácia e robustez.

#### 7. Obtenção da equação final do modelo

A equação preditiva obtida terá a forma:

$$Y = \sum(A * X) + B,$$

Onde:

- Y= Nitrogênio
- A= Valor de Absorbância da amostra, após a derivada.
- X= Valor de absorbância do modelo
- B= Valor obtido no gráfico de Regressão no PLS

8. Usar a equação para prever amostras de fora do modelo

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

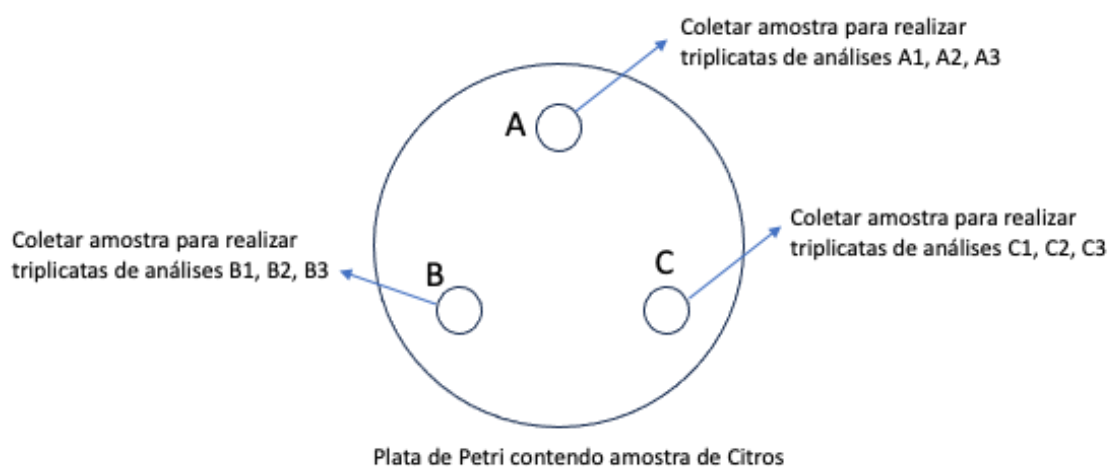
Alguns testes foram realizados visando avaliar a contribuição dos diferentes parâmetros empregados na construção dos modelos de calibração e seus reflexos na previsão dos teores de N-K(nitrogênio Kjeldahl) por espectroscopia NIR/Quimiometria.

### Tipo de placa

Foi verificado que a placa de Petri de plástico interfere na leitura dos espectros, devido à interação com a luz produzida pelo aparelho. No caso da placa de vidro, esse problema não ocorre. Também foi avaliado se havia interferência ao utilizar diferentes placas de vidro. Após os testes, confirmou-se que a diferença entre elas é mínima; no entanto, por precaução, foi definido que uma única placa seria utilizada para todas as amostras ao longo do trabalho.

### Teste de precisão do método de referência

Foram escolhidas 3 amostras com teores baixo (20,96 g/kg), médio (28,24 g/kg) e alto (41,00 g/kg) de N-K. As amostras foram colocadas no rotor (placa de Petri de vidro) e foram obtidos 5 espectros com média de 32 varreduras de cada amostra. Sem remover a amostra da placa de Petri, foram coletar amostra de três regiões distintas, denominadas de A, B e C conforme esquema mostra do na Figura 6, suficiente para fazer triplicatas de análise de N-K pelo método de referência. Para cada determinação de N-K são necessários 100 mg de amostra. Assim, para cada uma das 3 amostras, com teores baixo, médio e alto foram realizadas 9 análises.



**Figura 6:** Local de amostragem em três pontos distintos da Placa

Os resultados obtidos neste procedimento permitiram determinar a precisão na determinação dos valores de N-K (g/kg) obtidos através do método analítico de rotina do IAC em amostra de folhas de citros. É importante conhecer a precisão entre determinações de nitrogênio pelo método de Kjeldahl do IAC uma vez que estes resultados serão empregados como valores de referência e, certamente, terão influência direta sobre os resultados de previsão dos teores de nitrogênio obtidos pelos modelos de calibração nas amostras.

A Tabela 5 resume os resultados para a análise de replicadas das três amostras de nível alto, médio e baixo de N-K.

**Tabela 5 - Valores de repetibilidade**

| Número da Amostra | Teor de N-K (g/kg) | Média local (n=3) N-K (g/kg) | s (g/kg) | CV%  |  | Média global (n = 9) (g/kg) | s (g/kg) | CV%  |
|-------------------|--------------------|------------------------------|----------|------|--|-----------------------------|----------|------|
| 1195 A            | 28,78              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 1195 A            | 27,97              | 28,24                        | 0,47     | 1,66 |  |                             |          |      |
| 1195 A            | 27,97              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 1195 B            | 28,27              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 1195 B            | 29,09              | 28,48                        | 0,54     | 1,89 |  | 28,24                       | 0,24     | 0,84 |
| 1195 B            | 28,07              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 1195 C            | 28,68              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 1195 C            | 28,78              | 28                           | 1,26     | 4,51 |  |                             |          |      |
| 1195 C            | 26,54              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 6066 A            | 41,6               |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 6066 A            | 41,7               | 41,32                        | 0,56     | 1,36 |  |                             |          |      |
| 6066 A            | 40,68              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 6066 B            | 41,39              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 6066 B            | 41,29              | 41,46                        | 0,21     | 0,51 |  | 41                          | 0,69     | 1,68 |
| 6066 B            | 41,7               |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 6066 C            | 40,27              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 6066 C            | 39,76              | 40,21                        | 0,41     | 1,02 |  |                             |          |      |
| 6066 C            | 40,58              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 6708 A            | 21,66              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 6708 A            | 21,87              | 21,73                        | 0,12     | 0,54 |  |                             |          |      |
| 6708 A            | 21,66              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 6708 B            | 20,54              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 6708 B            | 20,95              | 20,61                        | 0,31     | 1,51 |  | 20,96                       | 0,67     | 3,18 |
| 6708 B            | 20,34              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 6708 C            | 20,34              |                              |          |      |  |                             |          |      |
| 6708 C            | 20,75              | 20,54                        | 0,2      | 0,99 |  |                             |          |      |
| 6708 C            | 20,54              |                              |          |      |  |                             |          |      |

Os resultados indicam uma precisão local (amostras dos pontos A, B e C mostrados na Figura 6) melhor que 4,5 % (n = 3) e uma precisão global melhor que 3,2 % (n = 9).

Para cada uma destas amostras foram obtidos 5 espectros NIR entre 1000 e 2500 nm com resolução de  $8\text{ cm}^{-1}$ , assim, cada espectro possui o total de 3001 pontos (comprimento de onda). Foram calculadas as variâncias dos valores de absorvância para cada comprimento de onda das 5 replicadas dos espectros obtidos de cada amostra. A partir desses dados foram calculados as variâncias médias e os desvios padrão (Tabela 6). Estes resultados foram obtidos a partir dos espectros brutos sem correção de linha base.

**Tabela 6** - Valores de variância média e desvio padrão 5 replicatas

| <b>Amostra</b>                | <b>6708</b>           | <b>1195</b>          | <b>6066</b>           |
|-------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Variância média<br>(n=5)      | $1,95 \times 10^{-7}$ | $4,4 \times 10^{-8}$ | $1,88 \times 10^{-7}$ |
| Desvio padrão<br>(n=5) (mAbs) | 0,4                   | 0,2                  | 0,4                   |

Os resultados indicam uma excelente repetibilidade entre as 5 replicatas de cada amostra com desvios inferiores a 0,4 miliabsorvância (mAbs). Estes valores são muito próximos ao ruído instrumental que é de 0,2 mAbs, conforme atestado pelo fabricante do espectrofotômetro NIR.

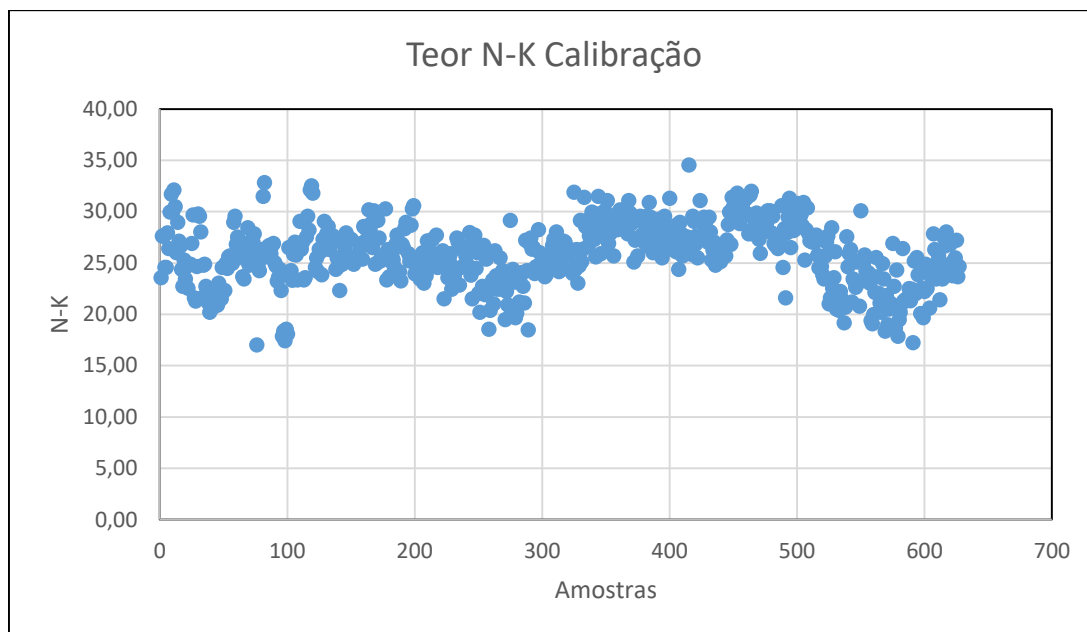
Já foram realizadas análises de nitrogênio utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), porém os modelos desenvolvidos até então diferem quanto à quantidade e ao tipo de amostras utilizadas. Este trabalho visa englobar a maior variedade possível de espécies de Citros (cidra, laranja, laranja azeda, laranja de baixa acidez, laranja pigmentada, laranja tipo umbigo, lima ácida, lima doce, limão, Pomelo e toranja, além de amostras cuja variedade não foi informada) para desenvolver um modelo com melhor capacidade de predição em análises de rotina.

No Brasil, já existem exemplos de trabalhos voltados à determinação de nitrogênio, como o da Embrapa, que em 2011 desenvolveu um modelo para a concentração de N total em grãos de soja, obtendo teores estatisticamente equivalentes aos do método padrão (Oliveira junior et al. 2011). Outro exemplo é um estudo com tecido foliar das culturas de milho e soja, o qual indicou que o sistema NIR é capaz de estimar o teor de nitrogênio foliar com confiabilidade aceitável (Santos, 2010).

No exterior, dois trabalhos com NIR em plantas cítricas se destacam. O primeiro, de Acosta et al. (2023), demonstrou o uso do NIR para determinar o nitrogênio em citros, utilizando 592 amostras de uma única espécie e um equipamento NIR portátil. O segundo, de Galvez-sola et al. (2015), estudou a determinação do teor de nitrogênio em citros cultivados na

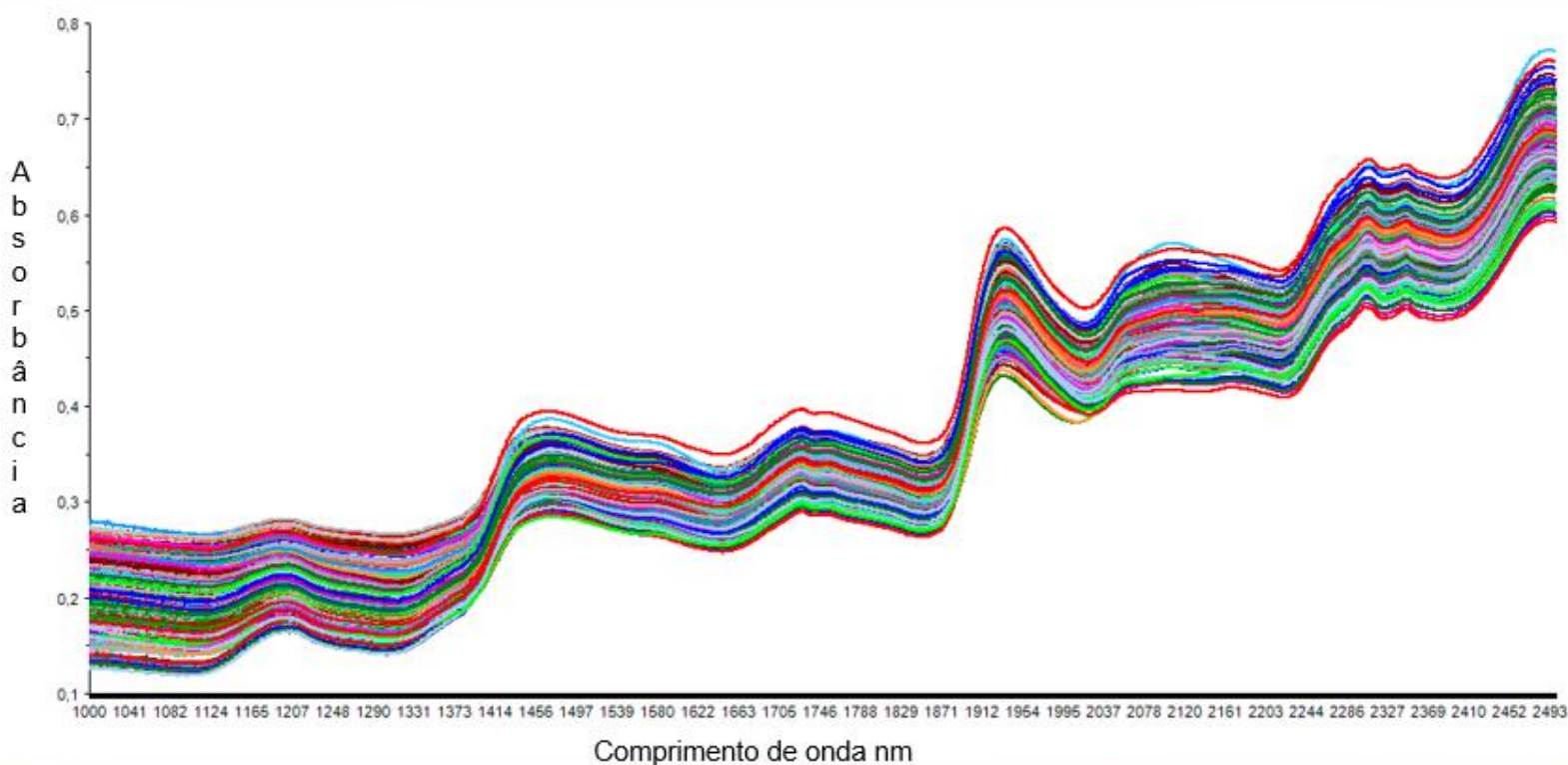
Espanha com 217 amostras, obtendo bons valores de  $R^2$ , embora não tenham sido apresentados outros parâmetros estatísticos.

Os teores de Nitrogênio para calibração variam de 17,02 a 34,54 g/kg de N. Esses valores visam englobar a totalidade dos valores de N-K para as amostras de Citros. A figura 7 apresenta o gráfico referente a esses teores.



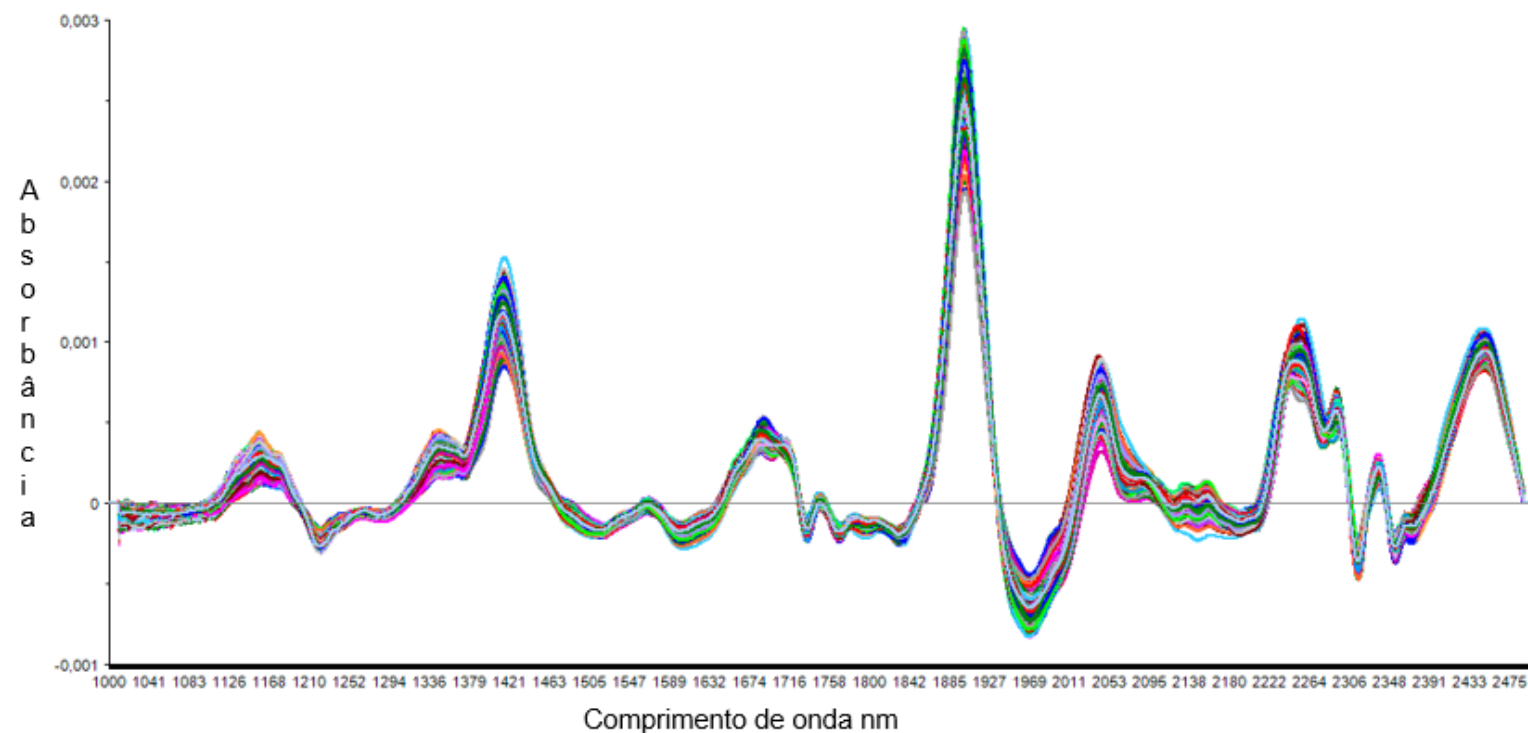
**Figura 7** - Teores de N-K (g/kg) das 627 amostras de citros IAC

Ao analisar as amostras no FT-NIR obtém-se um gráfico com os valores da absorção de luz no espectro do infravermelho próximo, ele é capaz de detectar ligações químicas do tipo N-H, O-H e C-H. Nessas regiões do espectro, ocorrem absorções vibracionais características dessas ligações químicas. A figura 8 mostra o gráfico obtido das 627 amostras analisadas no FT-NIR.



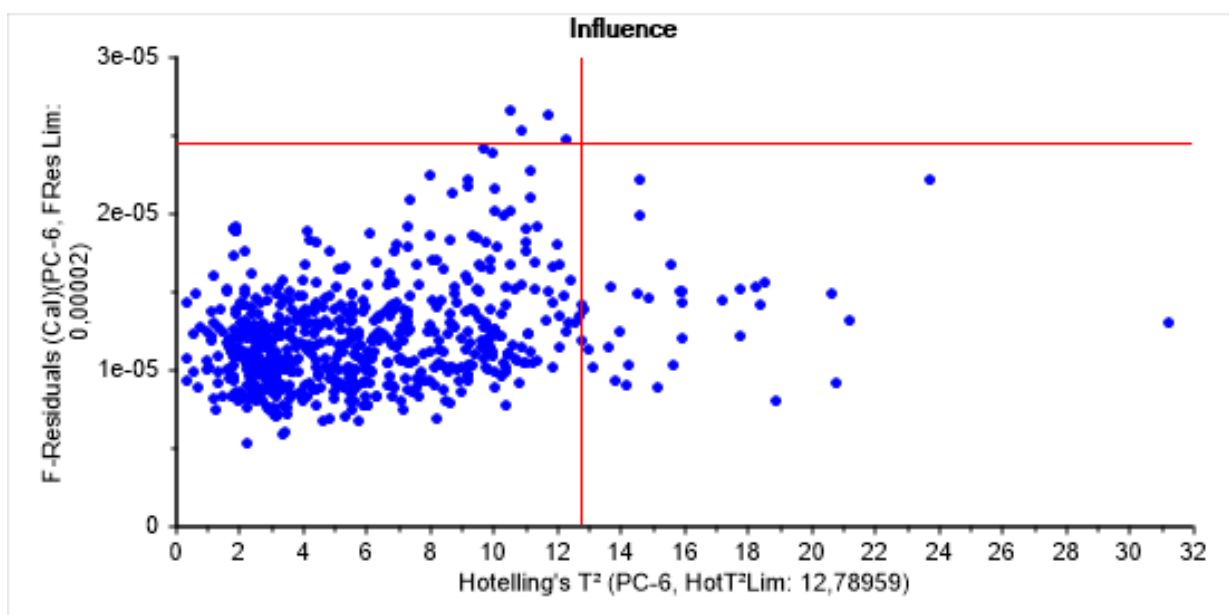
**Figura 8** – Espectros NIR, absorbância x comprimento de onda, cada linha colorida no gráfico representa o espectro de absorbância de uma amostra individual de tecido vegetal de planta cítrica.

Os valores obtidos na figura 8 ainda podem conter ruídos que prejudicariam o modelo, por isso no Unscrambler foi aplicada a primeira derivada de Savitzky-Golay e alisamento, para suavizar e calcular a derivada do conjunto de dados.



**Figura 9 – Espectros NIR após a derivada.**

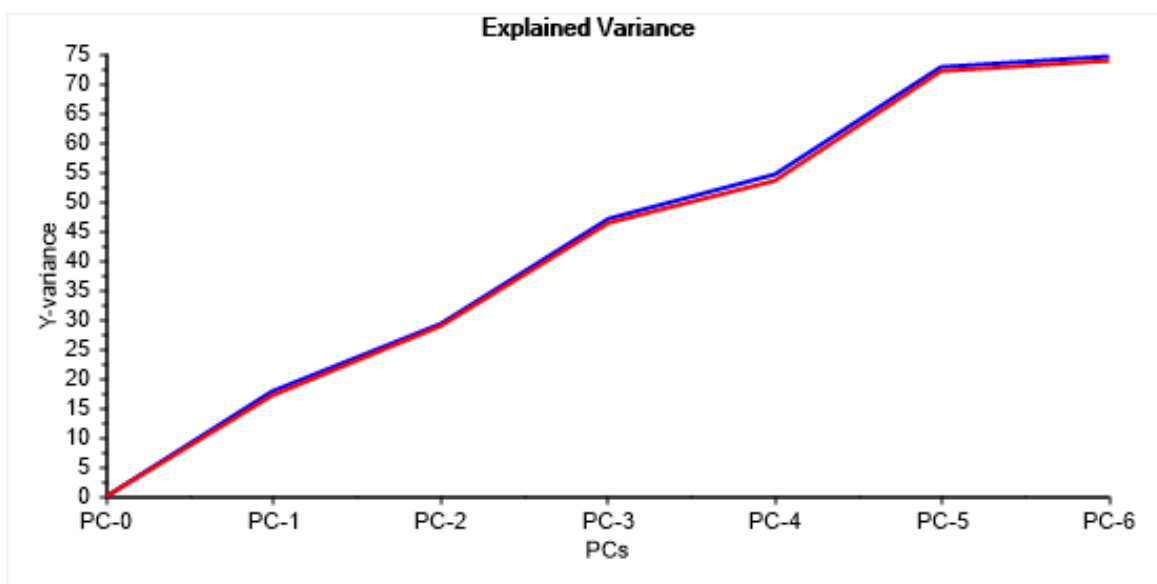
Após aplicar a derivada, é aplicado o MSC e posteriormente o SNV, com os dados corrigidos foi realizado um PCA para verificar como os dados se comportam. O gráfico de influência um dos gráficos obtidos ao realizar um PCA no UnscramblerX, as observações próximas umas das outras no gráfico podem indicar similaridade nos padrões de variação, amostras mais afastadas e ou na parte de cima do gráfico indicam divergências podendo ser amostras anômalas.



**Figura 10 - Gráfico de influência (PCA)**

O gráfico de influência mostra que a maioria das amostras tem um comportamento semelhante, enquanto apenas 36 podem ser consideradas outliers.

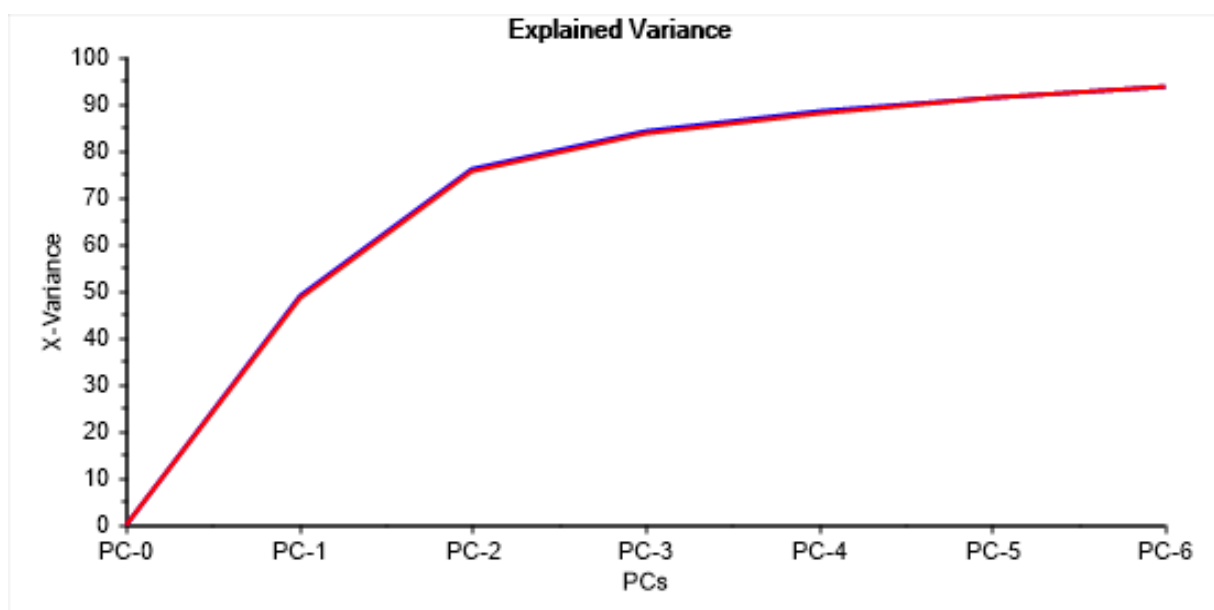
O PCR foi utilizado para determinar a quantidade ideal de componentes principais a serem aplicados no trabalho. Por meio da figura 11, observa-se que o uso de seis componentes se mostra o mais adequado.



**Figura 11: Gráfico de Quantidades de PC**

O mesmo tipo de gráfico foi utilizado na análise PLS, demonstrando que, para explicar 93% da variância, são necessários até seis componentes principais, sendo novamente

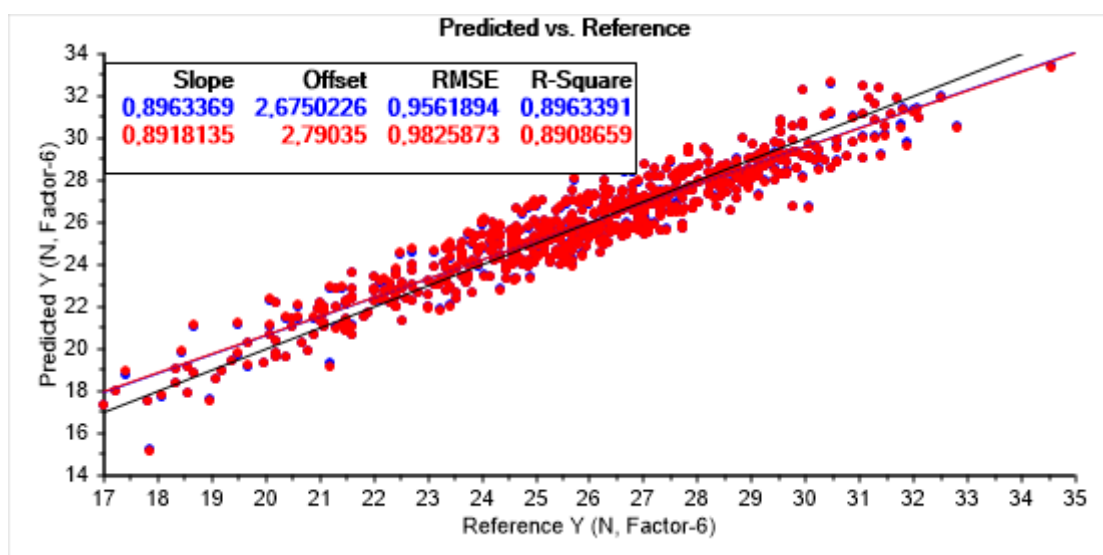
considerado o número ideal. Isso porque explicar 100% da variância incluiria também o ruído dos dados, o que poderia comprometer a precisão do modelo. A figura 12 ilustra esse resultado.



**Figura 12:** Gráfico de Quantidades de PC no PLS

Tendo definido a quantidade de componentes principais é possível seguir para as próximas etapas.

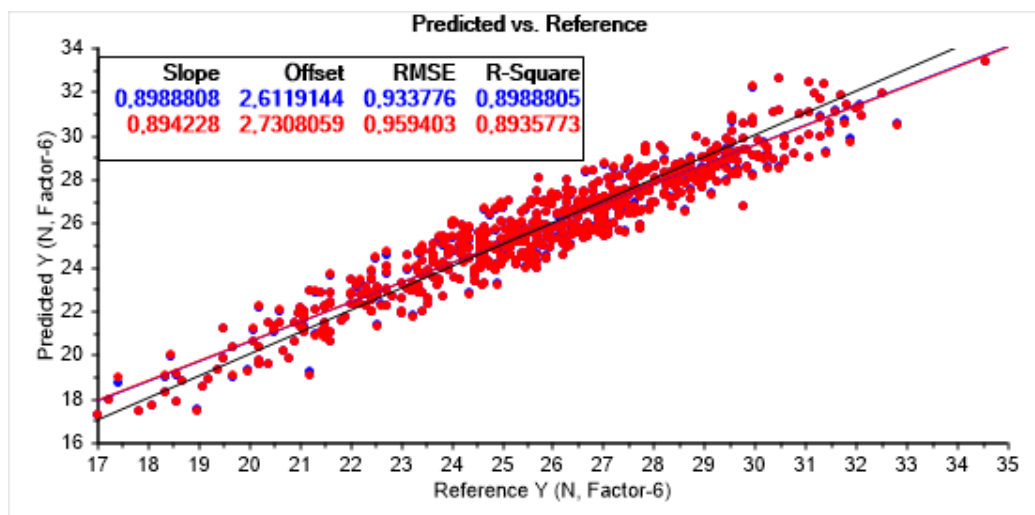
Foi então realizado o PLS nos espectros que foram pré-tratados empregando derivada primeira de Savitzky-Golay.



**Figura 13** - Valores previstos pelos valores de referência para o modelo de calibração por regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS). Os pontos em azuis são os valores de N-K para o modelo de calibração e em vermelho para o modelo de validação.

Com as informações do PCA e do PCR foi realizado uma análise de outliers, onde 36 amostras foram removidas. Dos 664, ficaram 628 espectros.

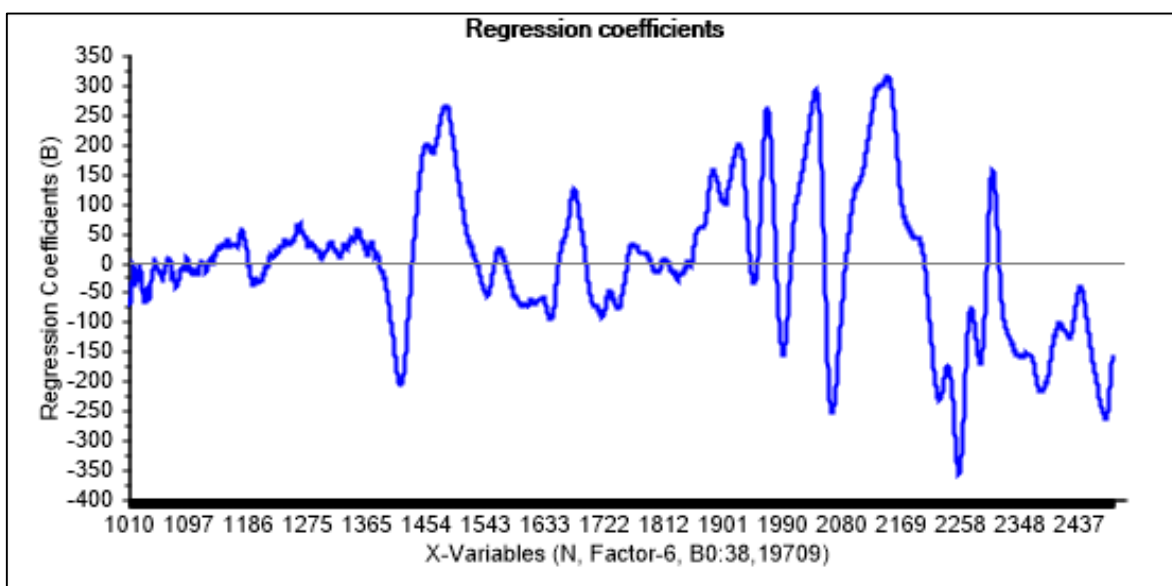
Um modelo novo de PLS foi recalculado sem os outliers.



**Figura 14** - PLS após a remoção de outliers

Os parâmetros estatísticos obtidos na calibração e validação do modelo indicam um bom desempenho preditivo. A inclinação (slope) da reta foi de 0,8988 na calibração e 0,8942 na validação, valores próximos de 1, o que sugere uma forte relação linear entre os valores observados e os previstos. O desvio (offset) foi relativamente baixo em ambas as etapas (2,61 na calibração e 2,73 na validação), indicando ausência de grandes desvios sistemáticos. O erro quadrático médio da raiz (RMSE) apresentou valores semelhantes entre as etapas (0,93 e 0,95), o que reforça a estabilidade do modelo. Além disso, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi alto tanto na calibração (0,8988) quanto na validação (0,8936), demonstrando que cerca de 89% da variância dos dados pode ser explicada pelo modelo. Esses resultados confirmam a robustez do ajuste, uma vez que os indicadores estatísticos como o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o RMSE e a inclinação da reta apresentaram valores consistentes e próximos entre calibração e validação. Isso demonstra que o modelo não está com ajuste excessivo aos dados de calibração. Além disso, como os testes foram realizados com amostras independentes, que não participaram do ajuste inicial, e ainda assim apresentaram excelente desempenho preditivo, é possível afirmar que o modelo é confiável para prever os valores de amostras novas.

O gráfico de regressão é obtido no PLS, ele fornece parâmetros importantes para construção do modelo, como o valor de B que o B0 e X os dados numéricos do gráfico.



**Figura 15:** Gráfico de Regressão do PLS

Usando os UnscramblerX foi aplicado a equação do modelo para 10 amostras afim de exemplificar os resultados obtidos.

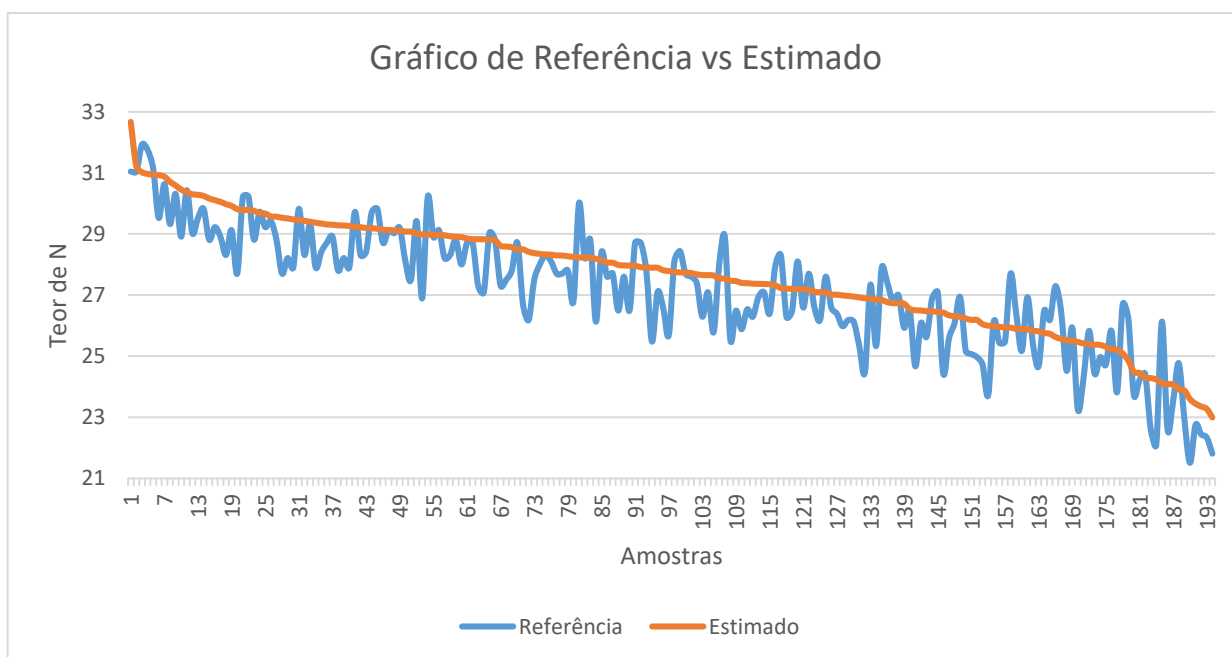
A Tabela 9, no apêndice, contém os valores de todas as 194 Amostras do conjunto de Validação.

A Tabela 7 apresenta os 10 primeiros valores de nitrogênio total (obtidos pelo método de referência) comparados aos valores previstos pelo modelo PLS aplicado ao conjunto de validação. Observa-se que, para a maioria das amostras, os valores previstos estão muito próximos dos valores reais, o que reforça a precisão do modelo desenvolvido. Pequenas variações entre os valores reais e previstos são esperadas, mas não comprometem a confiabilidade das estimativas.

**Tabela 7:** Exemplo de Predição do Modelo

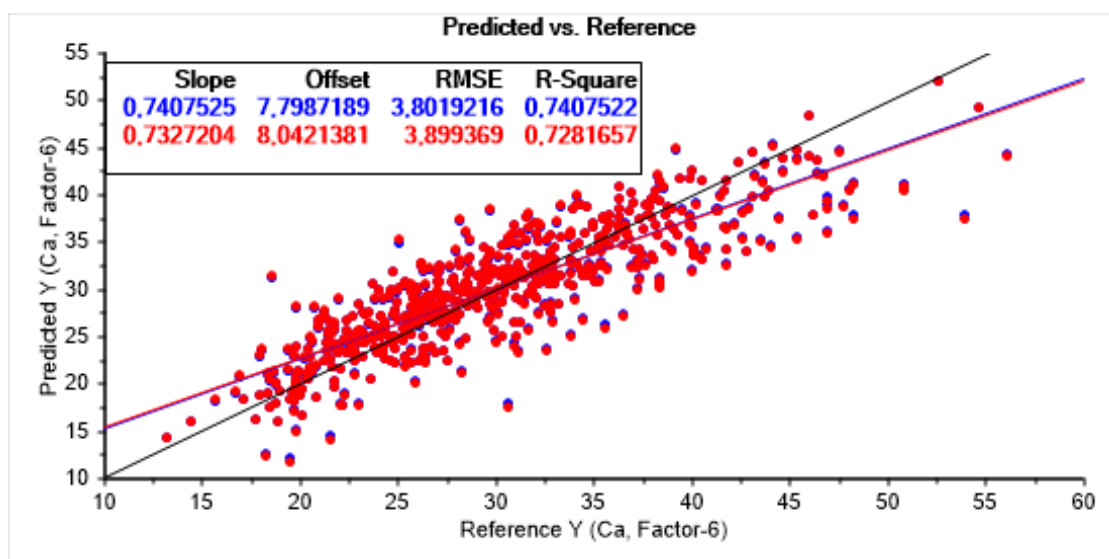
| Quantidade | Amostra | N Ref | N estimado | Desvio | Erro % |
|------------|---------|-------|------------|--------|--------|
|            |         | g/kg  |            |        |        |
| 1          | 3109    | 26,2  | 24,9       | 1,4    | 5,2    |
| 2          | 3110    | 25,8  | 25,2       | 0,6    | 2,3    |
| 3          | 3111    | 28,4  | 27,7       | 0,7    | 2,5    |
| 4          | 3112    | 26,1  | 24,0       | 2,1    | 8,1    |
| 5          | 3113    | 25,6  | 26,4       | -0,8   | -3,1   |
| 6          | 3114    | 25,5  | 27,5       | -1,9   | -7,5   |
| 7          | 3116    | 24,5  | 25,5       | -1,0   | -4,0   |
| 8          | 3117    | 23,7  | 26,0       | -2,2   | -9,5   |
| 9          | 3118    | 24,2  | 24,4       | -0,2   | -0,9   |
| 10         | 3121    | 26,5  | 27,4       | -0,9   | -3,3   |

Para melhor exemplificar os resultados, a figura 16 mostra os resultados de N das 194 amostras do conjunto de validação, comparando os obtidos pelo método Kjeldahl com os estimados pelo modelo de calibração.

**Figura 16 -** Gráfico de Referência vs Estimado

A análise das 194 amostras do conjunto de validação revela uma boa concordância entre os valores de nitrogênio obtidos pelo método de referência (Kjeldahl) e os estimados pelo modelo de calibração PLS. A linha correspondente aos valores previstos acompanha adequadamente a tendência dos valores reais, sem apresentar desvios sistemáticos evidentes. O modelo manteve-se estável e fiel à distribuição geral dos dados. A ausência de discrepâncias acentuadas reforça a robustez e aplicabilidade do modelo, evidenciando seu potencial para uso na predição do teor de nitrogênio em amostras desconhecidas.

Além do N, também foram gerados modelos adicionais para Ca e Fe, usando os mesmos dados espectrais e a análise de referência foi realizado em ICP no IAC. O motivo disso é para demonstrar a utilidade dos dados espectrais fornecidos pelo NIR.

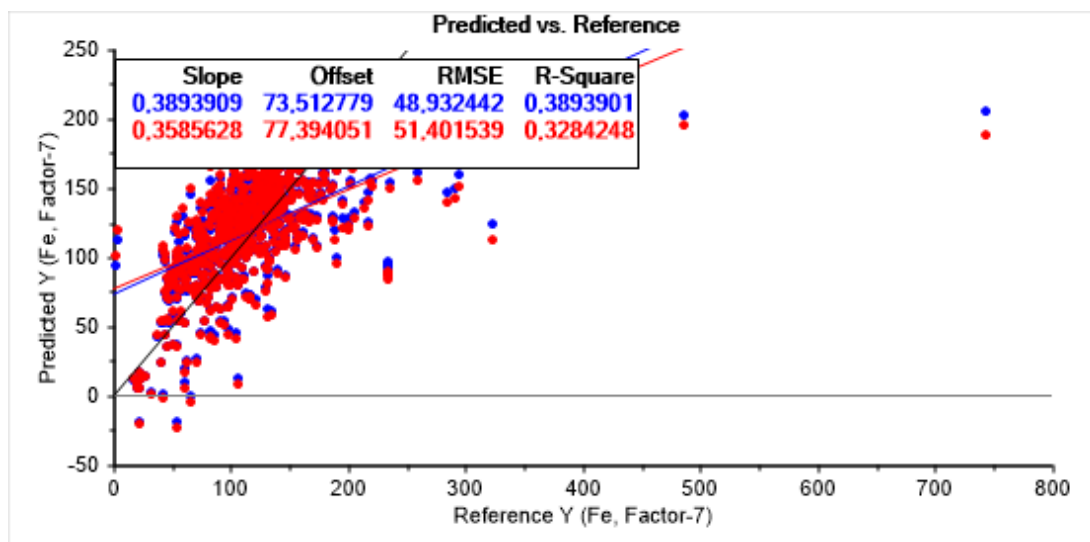


**Figura 17** - Gráfico de PLS de Ca

Os resultados obtidos para o cálcio demonstram que o modelo apresenta coeficiente de determinação ( $R^2 \cong 0,74$ ) cerca de 74% da variância dos dados de validação é explicada pelo modelo, valor considerado aceitável, mas inferior ao observado para o nitrogênio. A inclinação da reta de regressão ( $\text{slope} \cong 0,74$ ) está abaixo do ideal (valor próximo de 1), o que sugere que o modelo tende a subestimar os valores elevados de Ca e superestimar os baixos. O offset observado ( $\cong 8$ ) também reforça a presença de um viés sistemático no ajuste.

Além disso, o erro quadrático médio ( $\text{RMSE} \cong 3,8\text{--}3,9$ ) é consideravelmente maior que o observado para N, o que pode estar relacionado à maior variabilidade natural do teor de cálcio nas amostras, interferências espectrais ou menor sensibilidade das bandas do NIR para Ca indiretamente.

Esses fatores indicam que, embora o modelo para Ca possa ser útil para estimativas preliminares, ele não apresenta o mesmo nível de confiabilidade que o modelo desenvolvido para nitrogênio, por possuir um  $R^2$  baixo e um RMSE alto, exigindo calibrações mais refinadas ou abordagens alternativas para uso em aplicações de rotina.



**Figura 18** - Gráfico de PLS de Fe

Os resultados para ferro indicam um modelo com baixa capacidade preditiva. O coeficiente de determinação ( $R^2 \cong 0,39$ ) mostra que menos de 40% da variância nos dados de validação é explicada pelo modelo, o que é insuficiente para aplicações confiáveis. Além disso, a inclinação da reta (slope  $\cong 0,39$ ) está muito distante de 1, indicando um modelo fraco na correspondência entre valores previstos e reais, com forte tendência a achatamento dos valores previstos.

O offset elevado (73 a 77) também evidencia um viés sistemático acentuado. Já o RMSE alto (49–51) indica erros absolutos significativos, comprometendo a utilidade prática da calibração.

Esse desempenho está relacionado a:

- Banda espectral fraca ou indireta para Fe no NIR;
- Baixa concentração de Fe nas amostras;
- Alta variabilidade entre amostras;
- Ruído instrumental e sobreposição espectral com outros constituintes.

Portanto, conclui-se que o modelo de predição de Fe não é confiável com a configuração atual, sendo necessário, pré-processamentos específicos ou outras técnicas espectrais/químicas para resultados robustos.

Isso demonstra que apesar dos resultados excelentes para o N, mesmo usando os mesmos espectros, ao mudar o elemento um modelo novo precisa ser construído e esse pode não ser tão bom quanto o primeiro, o Ca teve bons resultados ainda que inferior ao N, mas ainda usáveis, porém no caso do Fe é um modelo impraticável, não é possível usá-lo para estimar o valor de ferro das amostras.

## 7 Conclusão

Os resultados obtidos comprovam a eficácia do modelo desenvolvido como uma alternativa viável, rápida e não destrutiva para a determinação do teor de nitrogênio total em folhas de plantas cítricas. Nenhuma das amostras do conjunto de validação (Tabela 9) apresentou erro individual superior a 10%, o que indica que os valores estimados pelo modelo se mantêm suficientemente próximos dos obtidos pelo método de referência, de forma que não comprometem as decisões agrônômicas, como a recomendação de adubação para N. Isso demonstra que o modelo é capaz de determinar N com nível adequado de precisão, dispensando, a necessidade de análises convencionais pelo método de Kjeldahl.

O modelo de calibração, desenvolvido por meio da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), apresentou coeficientes de correlação superiores a 0,89 e erros de predição (RMSE) inferiores a 1,0, o que indica um bom ajuste entre os valores observados e estimados. Esses resultados demonstram que o modelo mantém desempenho consistente ao ser aplicado a dados não utilizados na calibração, com capacidade de generalização adequada. As métricas estatísticas obtidas indicam confiabilidade no modelo, demonstrando sua viabilidade para uso no monitoramento nutricional de pomares cítricos.

Dessa forma, a aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), associada a ferramentas de quimiometria, mostra-se uma estratégia eficaz e sustentável para a determinação do nitrogênio em citros, com potencial de ser incorporada à rotina laboratorial de maneira eficiente e econômica.

## 8 REFERÊNCIAS

Acosta, Maylin et al. Rapid prediction of nutrient concentration in citrus leaves using Vis-NIR spectroscopy. **Sensors**, v. 23, n. 14, p. 6530, 2023.

Bakeev, K. A. Process analytical technology. Oxford: **Blackwell Publishing**, 2010. 576 p.

Ball, David W. Field Guide to Spectroscopy (Spie Field guides). **The International Society of Engineering**. USA, 2006.

Bataglia, O.C.; Furlani, A.M.C.; Teixeira, J.P.F.; Furlani, P.R.; Gallo, J.R. Métodos de análise química de plantas. **Boletim Técnico n. 78**. Instituto Agrônomo, Campinas, SP, 48 p., 1983.

Barros Neto, Benício de; Scarminio, Ieda S.; Bruns, Roy E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, p. 1401-1406, 2006.

Beebe, K.R., PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M.B. Chemometrics: A Practical Guide. **John Wiley & Sons, INC**. New York, 1998.

Bredemeier, C; Mundstock, C. M.. Regulação da absorção e assimilação do nitrogênio nas plantas. **Ciência Rural**. vol.30, n.2, pp.365-372, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cr/a/fgh7ZhdCGrrHMSF6XZsS8ZK/abstract/?lang=pt> acessado em: 08/06/2023

Brereton, R. G. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. Chichester: **John Wiley & Sons**, 2003.

Burns, Donald A.; Ciurczak, Emil W. Handbook of Near-Infrared Analysis. 3a.ed. Boca Raton: **CRC Press**, 2008. 808 p.

Cantarella, H.; Quaggio, J. A.; Mattos Júnior, D.; Boaretto, R. M.; Van Raij, B. (eds.). Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. Campinas: **Instituto Agrônomo de Campinas**, 2022. Cap. 3.4: Citros, p. 187–198. (Boletim Técnico, 100).

Dietz, Emma M. Chlorophyll and hemoglobin—Two natural pyrrole pigments. **Journal of Chemical Education**, v. 12, n. 5, p. 208, 1935.

Dhanoa, M. S.; Lister, S. J.; Sanderson, R.; Barnes, R. J. The 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.

Dhanao, Mewa S. et al. Methodology adjusting for least squares regression slope in the application of multiplicative scatter correction to near-infrared spectra of forage feed samples. **Journal of Chemometrics**, v. 37, n. 11, p. e3511, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cem.3511>

EMBRAPA. (2000). Métodos de Análises de Tecidos Vegetais Utilizados na Embrapa Solos. **Circular Técnica No 6** - Manual, Solos, 41. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/62212/1/Metodo-de-analise-de-tecido.pdf> acessado em: 08/06/2023

Ferreira MMC, Antunes AM, Melgo MS, Volpe PLO (1999) Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Quím Nova** 22::724–731 .  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000500016>

Galvez-Sola, Luis et al. Rapid estimation of nutritional elements on citrus leaves by near infrared reflectance spectroscopy. **Frontiers in plant science**, v. 6, p. 571, 2015.

Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R. Princípios de Análise Instrumental. Porto Alegre: **Bookman**, 2007. 1055 p.

**IBGE** – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção agrícola municipal, 2019. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457>

Instituto Agronômico De Campinas (IAC). *Instruções agrícolas para as principais culturas: citros*. In: AGUIAR, Adriano Tosoni da Eira et al. (Ed.). **Boletim técnico IAC, n. 200**. 7. ed. rev. e ampl. Campinas: IAC, 2014. p. 140–149.

Lavine et al. 40 Years of Chemometrics – From Bruce Kowalski to the Future; Lavine, B. K., Brown, S. D., Booksh, K. S., eds; ACS Symposium Series; **American Chemical Society**: Washington, DC, 2015, cap.1.

Luis E. et al. Rapid analysis of sugars in fruit juices by FT-NIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 336, n. 1, p. 63-74, 2001.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(01\)00244-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(01)00244-0).  
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621501002440>)

Madden, Hannibal H. Comments on the Savitzky-Golay convolution method for least-squares-fit smoothing and differentiation of digital data. **Analytical chemistry**, v. 50, n. 9, p. 1383-1386, 1978.

Malavolta, E.; Vitti, G.C.; Oliveira, S.A. de. Funções. In: Avaliação do estado nutricional das plantas. Piracicaba – São Paulo: **Universidade de São Paulo**, 1997. 67p.

Mattos Júnior, Dirceu de; Negri, José Dagoberto de; PIO, Rose Mary; Pompeu JÚNIOR, Jorgino (Orgs.). Citros. Campinas: **Instituto Agrônomo**, 2005. 929 p.

Oliveira, L.F.C., Espectroscopia Molecular. Química Nova na Escola, n.4, maio 2001. São Paulo: **Sociedade Brasileira de Química**, SBQ. <http://qnint.sbq.org.qni/visualizarconceito.php>. Acesso em 18 de junho de 2023.

Oliveira Junior, A. de et al. **Avaliação da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) para determinação da concentração de nitrogênio total em amostras de grãos de soja**. 2011. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/busca-de-publicacoes/-/publicacao/907654/avaliacao-da-espectroscopia-de-infravermelho-proximo-nir-para-determinacao-da-concentracao-de-nitrogenio-total-em-amostras-de-graos-de-soja>. Acesso em: 18 abr. 2024.

Pasquini, C., Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, Practical Aspects and analytical Applications, **J. Braz. Chem. Soc.**, 14, 2, 2003.

Pereira, Gabriel César et al. Introdução à Espectroscopia de Infravermelho na Perspectiva da Aprendizagem Baseada em Problemas (ABP) para alunos do Ensino Médio. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 10, p. 80761-80768, 2020.

Santos, F. C.; Quaggio, J. A.; Raij, B. van. *Calagem e adubação para os citros (laranjeiras, limeiras-ácidas e tangerineiras)*. Campinas: **Embrapa**, 2001. (Boletim Técnico IAC, 191). Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1134672>

Santos, Gustavo Alves. **Sistema por infravermelho próximo (NIR) para análises de nitrogênio foliar**. 2010. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/40631>

Sheppard, N.; Willis, H. A.; Rigg, J. C., Names, symbols, definitions and units of quantities in optical spectroscopy. **Pure Appl. Chem.**, n. 57, p.105-120, 1985.

Siesler, H.; Ozaki, Y.; Kawata, S.; Heise, H. M. Near-Infrared Spectroscopy: principles, instruments, application. **Weinheim: Wiley-Vch Verlag**, 2002. 348 p.

Silva, D. J.; Queiroz, A. C.; Brito, C. H. *Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos*. 3. ed. Viçosa, MG: **UFV**, 2006.

Silva, F. C. (org.). Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: **EMBRAPA**, 2009. 370p.

Soares, H. R. et al. Comparação de metodologias para determinação de n-total em tecido vegetal. **XIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão-JEPEX**, 2013.

Tasca, F. A.; Ernani, P. R.; Rogeri, D. A.; Gatiboni, L. C.; Cassol, P. C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 2, p. 493–502, 2011.

Disponível em: <https://www.rbcjournal.org/pt-br/article/volatilizacao-de-amonia-do-solo-apos-a-aplicacao-de-ureia-convencional-ou-com-inibidor-de-urease>

Vieira, A. F. Castagnara, D. D.; Dal Zotto, C. S. M.; Fraport, L.; Malaguez, E. G.; Hoch, G. C.. **METODOLOGIAS PARA DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO**. 2016. Disponível

em: <https://periodicos.unipampa.edu.br/index.php/SIEPE/article/view/91099>

Acessado em: 24/06/2023

Workman, J. J., Mobvley, P. R., Kowalski, B. R., Bro, R., **Applied Spectroscopy Reviews**, 31, 1996 p. 73.

## 9 APÊNDICE

**Tabela 8** - 627 Amostras do conjunto de calibração

| Quantidade | AMOSTRA | N<br>g/kg | Ca<br>g/kg | Fe<br>mg/kg |
|------------|---------|-----------|------------|-------------|
| 1          | 1038    | 23,54     | 26,92      | 62,91       |
| 2          | 1039    | 27,61     | 31,81      | 49,24       |
| 3          | 1040    | 27,61     | 25,41      | 76,13       |
| 4          | 1041    | 24,56     | 38,01      | 85,42       |
| 5          | 1042    | 24,56     | 37,27      | 100,4       |
| 6          | 1043    | 27,92     | 26,56      | 166,6       |
| 7          | 1044    | 26,39     | 28,99      | 92,22       |
| 8          | 1045    | 29,96     | 32,17      | 146,1       |
| 9          | 1046    | 31,69     | 37,35      | 135,2       |
| 10         | 1047    | 29,96     | 38,64      | 124,7       |
| 11         | 1048    | 32,10     | 37,35      | 195,2       |
| 12         | 1052    | 30,47     | 31,88      | 175,6       |
| 13         | 1053    | 25,98     | 35,03      | 120,7       |
| 14         | 1054    | 28,94     | 43,47      | 90,54       |
| 15         | 1055    | 27,11     | 34,98      | 104,9       |
| 16         | 1056    | 26,60     | 32,64      | 70,1        |
| 17         | 1057    | 24,35     | 35,72      | 53,11       |
| 18         | 1058    | 22,72     | 32,78      | 41,32       |
| 19         | 1059    | 25,27     | 35,37      | 53,27       |
| 20         | 1060    | 23,44     | 32,98      | 62,09       |
| 21         | 1061    | 24,66     | 43,06      | 168,8       |
| 22         | 1062    | 22,52     | 46,86      | 167,5       |
| 23         | 1063    | 24,86     | 42,86      | 135,7       |
| 24         | 1064    | 24,86     | 39,93      | 113,3       |
| 25         | 1065    | 26,90     | 30,91      | 136,8       |
| 26         | 1066    | 29,65     | 32,76      | 220,3       |
| 27         | 1067    | 21,59     | 31         | 54,69       |
| 28         | 1068    | 21,29     | 31,12      | 56,9        |
| 29         | 1069    | 24,66     | 30,88      | 42,41       |
| 30         | 1070    | 29,75     | 26,08      | 144,1       |
| 31         | 1071    | 29,55     | 27,82      | 129,3       |
| 32         | 1072    | 28,02     | 27,85      | 118,6       |
| 33         | 1073    | 21,60     | 24,83      | 55,73       |
| 34         | 1074    | 24,76     | 30,78      | 71,12       |
| 35         | 1075    | 24,86     | 29,18      | 69,91       |
| 36         | 1076    | 22,72     | 29,25      | 46,35       |
| 37         | 1077    | 22,42     | 31,98      | 54,98       |

|    |      |       |       |       |
|----|------|-------|-------|-------|
| 38 | 1078 | 21,09 | 27,72 | 46,28 |
| 39 | 1083 | 20,18 | 27,3  | 56,86 |
| 40 | 1084 | 21,09 | 29,69 | 45,43 |
| 41 | 1085 | 20,58 | 27,14 | 45,83 |
| 42 | 1086 | 21,60 | 28,81 | 39,69 |
| 43 | 1087 | 22,00 | 27,98 | 53,31 |
| 44 | 1088 | 22,42 | 25,35 | 46,12 |
| 45 | 1089 | 20,89 | 25,4  | 45,32 |
| 46 | 1090 | 23,03 | 27,61 | 49,6  |
| 47 | 1091 | 21,50 | 27,24 | 47,84 |
| 48 | 1092 | 21,50 | 34,45 | 53,24 |
| 49 | 1093 | 24,56 | 32,93 | 52,09 |
| 50 | 1094 | 22,32 | 32,74 | 53,67 |
| 51 | 1095 | 22,32 | 32,66 | 46,6  |
| 52 | 1096 | 24,97 | 32,1  | 47,11 |
| 53 | 1098 | 24,46 | 34,79 | 37,14 |
| 54 | 1099 | 25,58 | 33,78 | 53,64 |
| 55 | 1100 | 25,68 | 34,09 | 51,18 |
| 56 | 1101 | 25,37 | 29,35 | 48,06 |
| 57 | 1102 | 24,97 | 28,46 | 43,79 |
| 58 | 1103 | 28,94 | 38,28 | 148,6 |
| 59 | 1104 | 29,55 | 27,97 | 69,95 |
| 60 | 1106 | 26,80 | 43,73 | 124,1 |
| 61 | 1107 | 27,51 | 36,55 | 114,8 |
| 62 | 1108 | 25,68 | 31,88 | 126,1 |
| 63 | 1109 | 26,19 | 28,69 | 142,4 |
| 64 | 1112 | 25,78 | 37,47 | 158   |
| 65 | 1115 | 23,64 | 27,26 | 116,4 |
| 66 | 1117 | 23,44 | 35,52 | 114,8 |
| 67 | 1118 | 25,37 | 34,73 | 130,6 |
| 68 | 1121 | 26,90 | 32,77 | 137,5 |
| 69 | 1124 | 28,43 | 41,23 | 129,9 |
| 70 | 1130 | 24,76 | 40,2  | 141,3 |
| 71 | 1131 | 25,78 | 40,04 | 135,2 |
| 72 | 1132 | 27,21 | 34,26 | 135,6 |
| 73 | 1133 | 27,00 | 38,65 | 135,5 |
| 74 | 1134 | 27,82 | 31,16 | 96,57 |
| 75 | 1140 | 24,97 | 30,67 | 190,1 |
| 76 | 1144 | 17,02 | 31,48 | 109,2 |
| 77 | 1146 | 24,86 | 34,97 | 123,3 |
| 78 | 1147 | 24,25 | 39,88 | 183,7 |
| 79 | 1148 | 25,58 | 28,2  | 235   |
| 80 | 1149 | 26,29 | 27,83 | 283,8 |
| 81 | 1150 | 31,49 | 26,4  | 103,9 |
| 82 | 1151 | 32,81 | 28,6  | 135,3 |
| 83 | 1154 | 25,58 | 28,45 | 152   |

|     |      |       |       |       |
|-----|------|-------|-------|-------|
| 84  | 1155 | 25,68 | 21,77 | 129,7 |
| 85  | 1157 | 26,60 | 35,45 | 140,1 |
| 86  | 1160 | 26,70 | 28,07 | 217,5 |
| 87  | 1161 | 25,88 | 30,77 | 134,4 |
| 88  | 1163 | 26,70 | 38,4  | 133   |
| 89  | 1165 | 26,90 | 29,31 | 103,6 |
| 90  | 1166 | 25,02 | 27,95 | 90,71 |
| 91  | 1168 | 24,72 | 30,59 | 128   |
| 92  | 1169 | 23,21 | 25,95 | 87,16 |
| 93  | 1171 | 23,61 | 25,86 | 55,67 |
| 94  | 1172 | 24,35 | 27,02 | 71    |
| 95  | 1173 | 22,32 | 30,85 | 76,4  |
| 96  | 1174 | 17,83 | 21,45 | 85,59 |
| 97  | 1175 | 18,34 | 26,79 | 99,41 |
| 98  | 1176 | 17,42 | 34,49 | 94,57 |
| 99  | 1177 | 18,55 | 28,7  | 102,7 |
| 100 | 1178 | 18,06 | 27,93 | 93,21 |
| 101 | 1179 | 26,49 | 36,31 | 119,7 |
| 102 | 1180 | 24,15 | 41,43 | 121,7 |
| 103 | 1181 | 24,25 | 38,3  | 116,4 |
| 104 | 1182 | 23,31 | 39,15 | 112,9 |
| 105 | 1183 | 25,83 | 36,24 | 146   |
| 106 | 1184 | 27,00 | 29,63 | 104,8 |
| 107 | 1185 | 25,78 | 34,08 | 113,9 |
| 108 | 1186 | 23,34 | 34,28 | 118,3 |
| 109 | 1187 | 26,39 | 35,45 | 130,1 |
| 110 | 1188 | 29,04 | 24,09 | 140,7 |
| 111 | 1189 | 26,34 | 34,81 | 102,2 |
| 112 | 1190 | 27,00 | 34,68 | 101,6 |
| 113 | 1191 | 23,34 | 36,25 | 100,1 |
| 114 | 1192 | 23,54 | 31,59 | 96,08 |
| 115 | 1193 | 27,51 | 26,26 | 72,82 |
| 116 | 1194 | 29,55 | 28,61 | 90,78 |
| 117 | 1195 | 28,19 | 23,12 | 147,2 |
| 118 | 1196 | 32,09 | 21,46 | 121   |
| 119 | 1197 | 32,51 | 27,06 | 131,6 |
| 120 | 1198 | 31,78 | 21,68 | 105,7 |
| 122 | 1200 | 24,56 | 28,03 | 100,8 |
| 123 | 1201 | 25,48 | 31,91 | 149,6 |
| 124 | 1202 | 24,15 | 31,93 | 132,9 |
| 125 | 1203 | 26,34 | 32,77 | 147,6 |
| 126 | 1204 | 26,09 | 27    | 107,9 |
| 127 | 1205 | 23,84 | 21,62 | 114,3 |
| 128 | 1206 | 27,31 | 30,53 | 233,9 |
| 129 | 1207 | 29,04 | 34,13 | 322,2 |
| 130 | 1215 | 27,51 | 33,27 | 140,9 |

|     |      |       |       |       |
|-----|------|-------|-------|-------|
| 131 | 1216 | 27,85 | 27,57 | 126,1 |
| 132 | 1217 | 28,53 | 23,16 | 100,1 |
| 133 | 1219 | 26,29 | 29,78 | 150   |
| 134 | 1220 | 27,61 | 26,98 | 79,44 |
| 135 | 1221 | 27,41 | 27,12 | 87,42 |
| 136 | 1222 | 27,61 | 27,07 | 82,81 |
| 137 | 1223 | 27,11 | 29,71 | 136   |
| 138 | 1224 | 24,35 | 35,51 | 135,3 |
| 139 | 1225 | 25,48 | 24,58 | 144,7 |
| 140 | 1226 | 24,66 | 27,79 | 151,3 |
| 141 | 1227 | 22,32 | 22,01 | 114,7 |
| 142 | 1228 | 25,17 | 27,78 | 146   |
| 143 | 1229 | 24,86 | 26,57 | 138,6 |
| 144 | 1231 | 25,07 | 28,56 | 110,7 |
| 145 | 1232 | 26,49 | 19,73 | 106,9 |
| 146 | 1233 | 27,92 | 23,77 | 121,3 |
| 147 | 1234 | 25,37 | 20,33 | 80,18 |
| 148 | 1235 | 27,31 | 18,63 | 86,6  |
| 149 | 1236 | 25,17 | 24,1  | 76,28 |
| 150 | 1237 | 27,31 | 23,51 | 79,63 |
| 151 | 1238 | 25,27 | 25,33 | 115,2 |
| 152 | 1239 | 24,86 | 42,32 | 136,1 |
| 153 | 1240 | 25,58 | 27,31 | 127,1 |
| 154 | 1241 | 25,58 | 25,97 | 155,5 |
| 155 | 1242 | 25,68 | 31,07 | 119,9 |
| 156 | 1243 | 25,58 | 36,06 | 118,5 |
| 157 | 1244 | 26,39 | 33,76 | 140,4 |
| 158 | 1247 | 26,90 | 29,93 | 125   |
| 159 | 1248 | 25,37 | 28,12 | 94,52 |
| 160 | 1254 | 28,53 | 17,95 | 103,2 |
| 161 | 1255 | 28,43 | 22,88 | 100,8 |
| 162 | 1258 | 27,21 | 26,35 | 130,2 |
| 163 | 1259 | 28,33 | 26,1  | 189,6 |
| 164 | 1260 | 30,16 | 24,3  | 139   |
| 165 | 1262 | 28,25 | 24,08 | 125,2 |
| 166 | 1263 | 28,86 | 24,38 | 119,7 |
| 167 | 1264 | 26,49 | 31,1  | 102,1 |
| 168 | 1265 | 30,06 | 27,38 | 129,1 |
| 169 | 1266 | 24,86 | 23,05 | 84,91 |
| 170 | 1267 | 24,97 | 30,09 | 146,8 |
| 171 | 1268 | 29,14 | 26,82 | 142   |
| 172 | 1269 | 27,41 | 26,61 | 135,2 |
| 173 | 1270 | 25,17 | 23,09 | 131,1 |
| 174 | 1271 | 25,68 | 23,57 | 107   |
| 175 | 1273 | 25,58 | 20,52 | 115,4 |
| 176 | 1274 | 25,68 | 21,18 | 111,3 |

|     |      |       |       |       |
|-----|------|-------|-------|-------|
| 177 | 1275 | 30,26 | 24,97 | 213,6 |
| 178 | 1276 | 23,34 | 36,34 | 199,7 |
| 179 | 1277 | 26,29 | 27,1  | 110,2 |
| 180 | 1278 | 23,64 | 20,28 | 98,53 |
| 181 | 1282 | 25,17 | 28,65 | 120   |
| 182 | 1283 | 25,68 | 31,25 | 190   |
| 183 | 1284 | 25,27 | 26,38 | 132   |
| 184 | 1285 | 24,56 | 24,68 | 104,6 |
| 185 | 1286 | 26,80 | 24,26 | 125,6 |
| 186 | 1287 | 27,72 | 24,18 | 92,62 |
| 187 | 1288 | 26,80 | 25,22 | 120,6 |
| 188 | 1289 | 24,15 | 22,49 | 115,4 |
| 189 | 1290 | 23,23 | 23,26 | 103,5 |
| 190 | 1291 | 26,80 | 23,3  | 110,2 |
| 191 | 1293 | 26,49 | 24,8  | 133,4 |
| 192 | 1294 | 28,33 | 18,51 | 94,1  |
| 193 | 1296 | 28,94 | 24,7  | 108,2 |
| 194 | 1298 | 28,74 | 31,4  | 173,8 |
| 195 | 1299 | 25,88 | 28,93 | 159,4 |
| 196 | 1300 | 25,17 | 25,66 | 131,1 |
| 197 | 1302 | 28,66 | 27,02 | 108,1 |
| 198 | 1303 | 30,26 | 30,08 | 90,84 |
| 199 | 1304 | 30,57 | 22,38 | 168,3 |
| 200 | 1308 | 23,91 | 17,07 | 98,53 |
| 201 | 1309 | 25,48 | 19,69 | 92,64 |
| 202 | 1310 | 24,56 | 18,37 | 86,65 |
| 203 | 1313 | 23,95 | 22,23 | 86,96 |
| 204 | 1315 | 23,44 | 26,16 | 114,1 |
| 205 | 1317 | 23,95 | 21,6  | 113,1 |
| 206 | 1319 | 25,98 | 21,58 | 124,3 |
| 207 | 1321 | 23,03 | 27,94 | 117,1 |
| 208 | 1322 | 25,07 | 21,69 | 85,39 |
| 209 | 1323 | 23,74 | 19,5  | 73,93 |
| 210 | 1325 | 27,14 | 20,16 | 106,6 |
| 211 | 1328 | 25,98 | 23,2  | 145,7 |
| 212 | 1329 | 26,19 | 20,53 | 107,3 |
| 213 | 1330 | 25,27 | 19,79 | 97,8  |
| 214 | 1332 | 27,31 | 23,94 | 135,2 |
| 215 | 1334 | 25,58 | 16,61 | 81,3  |
| 216 | 1335 | 24,66 | 22,57 | 115,6 |
| 217 | 1336 | 27,72 | 19,87 | 124,5 |
| 218 | 1337 | 24,56 | 22,58 | 134,2 |
| 219 | 1338 | 24,97 | 23,54 | 120,8 |
| 220 | 1339 | 25,17 | 25,68 | 133,3 |
| 221 | 1340 | 24,66 | 25,87 | 133   |
| 222 | 1341 | 26,19 | 32,43 | 260,3 |

|     |      |       |       |       |
|-----|------|-------|-------|-------|
| 223 | 1342 | 21,50 | 32,08 | 183,2 |
| 224 | 1343 | 25,58 | 32,4  | 549,4 |
| 225 | 1345 | 24,56 | 20,89 | 139   |
| 226 | 1346 | 23,54 | 36,49 | 226,1 |
| 227 | 1347 | 25,27 | 25,69 | 136,3 |
| 228 | 1348 | 25,88 | 22,75 | 153,3 |
| 229 | 1349 | 22,42 | 22,35 | 128,8 |
| 230 | 1350 | 24,56 | 25,31 | 143,1 |
| 231 | 1351 | 23,71 | 21,95 | 156,8 |
| 232 | 1352 | 24,22 | 20,45 | 103,7 |
| 233 | 1353 | 27,41 | 35,27 | 337,3 |
| 234 | 1354 | 27,00 | 32,17 | 331,7 |
| 235 | 1355 | 22,83 | 33,81 | 154,4 |
| 236 | 1356 | 24,56 | 37,24 | 180,4 |
| 237 | 1357 | 26,60 | 28,78 | 572,1 |
| 238 | 1358 | 26,29 | 26,41 | 177,8 |
| 239 | 1359 | 26,19 | 32,38 | 388,8 |
| 240 | 1360 | 25,68 | 26,93 | 262,2 |
| 241 | 1364 | 24,86 | 27,24 | 256,7 |
| 242 | 1365 | 26,60 | 21,36 | 145,2 |
| 243 | 1366 | 27,95 | 26,68 | 183,2 |
| 244 | 1368 | 23,81 | 24,96 | 135   |
| 245 | 1369 | 21,50 | 19,8  | 109,2 |
| 246 | 1370 | 26,19 | 24,68 | 221,6 |
| 247 | 1371 | 27,72 | 24,9  | 375,8 |
| 248 | 1372 | 24,46 | 32,26 | 303,4 |
| 249 | 1373 | 25,98 | 30,11 | 186,8 |
| 250 | 1374 | 22,01 | 33,92 | 486,2 |
| 251 | 1375 | 20,18 | 32,21 | 428,7 |
| 252 | 1376 | 26,60 | 23,22 | 291,5 |
| 253 | 1377 | 22,72 | 29,1  | 742,7 |
| 254 | 1378 | 26,70 | 30,59 | 307   |
| 255 | 1380 | 21,91 | 21,93 | 294,4 |
| 256 | 1381 | 25,37 | 21,28 | 215,9 |
| 257 | 1385 | 22,11 | 27,01 | 217,5 |
| 258 | 1386 | 18,55 | 31,93 | 213   |
| 259 | 1387 | 20,38 | 28,14 | 245,9 |
| 260 | 1388 | 22,72 | 29,66 | 209,6 |
| 261 | 1389 | 23,34 | 26,52 | 193,5 |
| 262 | 1390 | 20,99 | 28,51 | 178   |
| 263 | 1391 | 26,19 | 32,81 | 245,5 |
| 264 | 1392 | 23,74 | 24,02 | 380,4 |
| 265 | 1393 | 22,42 | 29,55 | 216,9 |
| 266 | 1394 | 23,13 | 29,4  | 125,5 |
| 267 | 1395 | 25,48 | 27,61 | 196,2 |
| 268 | 1396 | 22,42 | 31,26 | 229,4 |

|     |      |       |       |        |
|-----|------|-------|-------|--------|
| 269 | 1397 | 24,25 | 28,39 | 255,7  |
| 270 | 4315 | 22,42 | 21,78 | 41,6   |
| 271 | 4316 | 19,47 | 19,81 | 31,99  |
| 272 | 4317 | 22,21 | 24,82 | 53,25  |
| 273 | 4318 | 20,89 | 21,76 | 21,55  |
| 274 | 4319 | 23,34 | 25,71 | 51,28  |
| 275 | 4320 | 29,14 | 22,63 | 29,45  |
| 276 | 4321 | 20,08 | 20,15 | 21,25  |
| 277 | 4322 | 24,35 | 20,12 | 39,72  |
| 278 | 4323 | 23,13 | 23,59 | 32,7   |
| 279 | 4324 | 19,67 | 22,17 | 16,58  |
| 280 | 4325 | 20,08 | 18,47 | 20,31  |
| 281 | 4326 | 23,95 | 17,93 | 21,93  |
| 282 | 4327 | 21,19 | 16,86 | 27,52  |
| 283 | 4328 | 23,74 | 20,65 | 20,97  |
| 284 | 4329 | 24,05 | 20,83 | 23,58  |
| 285 | 4330 | 22,72 | 21,96 | 33,25  |
| 286 | 4331 | 21,09 | 18,41 | 34,87  |
| 287 | 4332 | 27,21 | 19,35 | 43,09  |
| 288 | 4333 | 24,25 | 18,8  | 19,18  |
| 289 | 4334 | 18,46 | 22,07 | 14,71  |
| 290 | 4741 | 26,90 | 34,35 | 177,39 |
| 291 | 4742 | 27,41 | 34,47 | 181,3  |
| 292 | 4743 | 26,34 | 32,75 | 201,49 |
| 293 | 4744 | 26,49 | 26,23 | 172,46 |
| 294 | 4745 | 23,95 | 22,89 | 110,31 |
| 295 | 4746 | 24,62 | 21,04 | 103,45 |
| 296 | 4747 | 24,66 | 25,68 | 135,54 |
| 297 | 4748 | 28,23 | 24,17 | 115,22 |
| 298 | 4749 | 25,98 | 24,51 | 99,13  |
| 299 | 4750 | 24,97 | 26,55 | 98,02  |
| 300 | 4751 | 24,86 | 25,81 | 113,91 |
| 301 | 4752 | 24,25 | 30,31 | 92,85  |
| 302 | 4753 | 23,64 | 29,59 | 135,28 |
| 303 | 4754 | 23,84 | 23,76 | 106,77 |
| 304 | 4755 | 25,48 | 24,74 | 154,56 |
| 305 | 4756 | 25,07 | 22,99 | 102,92 |
| 306 | 4757 | 25,48 | 31,07 | 170,35 |
| 307 | 4758 | 24,76 | 29,58 | 155,72 |
| 308 | 4759 | 26,70 | 24,08 | 127,1  |
| 309 | 4760 | 27,31 | 26,75 | 144,15 |
| 310 | 4761 | 26,60 | 26,34 | 141,32 |
| 311 | 4762 | 28,02 | 29,72 | 158,57 |
| 312 | 4763 | 25,27 | 30,28 | 123,33 |
| 313 | 4764 | 24,15 | 26,05 | 122,98 |
| 314 | 4765 | 26,09 | 29,07 | 121,52 |

|     |      |       |       |        |
|-----|------|-------|-------|--------|
| 315 | 4766 | 26,80 | 24,93 | 111,33 |
| 316 | 4767 | 24,35 | 31,26 | 90,42  |
| 317 | 4768 | 27,11 | 26,85 | 114,54 |
| 318 | 4769 | 27,00 | 26,33 | 121,18 |
| 319 | 4770 | 26,39 | 22,75 | 99,03  |
| 320 | 4771 | 24,56 | 26,01 | 116,31 |
| 321 | 4772 | 25,17 | 31,57 | 64,59  |
| 322 | 4773 | 26,29 | 35,7  | 82,64  |
| 323 | 4774 | 24,46 | 38,18 | 91,78  |
| 324 | 4775 | 23,95 | 39,99 | 117,42 |
| 325 | 5929 | 31,89 | 26,17 | 143,49 |
| 326 | 5930 | 24,35 | 18,74 | 127,44 |
| 327 | 5931 | 26,29 | 20,89 | 130,45 |
| 328 | 5932 | 23,03 | 18,68 | 95,07  |
| 329 | 5933 | 24,72 | 30,9  | 110,48 |
| 330 | 5934 | 29,14 | 39,03 | 312,36 |
| 331 | 5935 | 25,12 | 37,71 | 210,12 |
| 332 | 5936 | 26,34 | 24,86 | 186,35 |
| 333 | 5937 | 31,39 | 24,59 | 191,01 |
| 334 | 5938 | 28,53 | 29,23 | 217,31 |
| 335 | 5939 | 29,14 | 30,96 | 139,67 |
| 336 | 5940 | 26,60 | 31,65 | 158,06 |
| 337 | 5941 | 27,65 | 32,45 | 153,65 |
| 338 | 5942 | 27,11 | 39,27 | 150,23 |
| 339 | 5943 | 29,96 | 17,75 | 106,9  |
| 340 | 5944 | 28,35 | 37,62 | 186,7  |
| 341 | 5945 | 27,31 | 32,43 | 195,52 |
| 342 | 5946 | 25,58 | 37,53 | 258    |
| 343 | 5947 | 29,77 | 21,28 | 189,49 |
| 344 | 5950 | 31,49 | 30,22 | 162,91 |
| 345 | 5951 | 29,65 | 29,91 | 156,74 |
| 346 | 5952 | 25,88 | 35,6  | 204,15 |
| 347 | 5953 | 28,43 | 41,72 | 186,98 |
| 348 | 5954 | 27,82 | 30,04 | 140,09 |
| 349 | 5955 | 30,06 | 29,46 | 186,59 |
| 350 | 5956 | 29,65 | 43,93 | 171,92 |
| 351 | 5957 | 31,08 | 36,17 | 160,66 |
| 352 | 5958 | 26,90 | 37,9  | 122,36 |
| 353 | 5959 | 27,82 | 43,61 | 122,79 |
| 354 | 5960 | 28,02 | 35,24 | 132,46 |
| 355 | 5961 | 28,63 | 31,41 | 108,39 |
| 356 | 5962 | 25,68 | 35,76 | 137,09 |
| 357 | 5963 | 29,25 | 41,34 | 179,61 |
| 358 | 5964 | 28,94 | 32,96 | 104,98 |
| 359 | 5965 | 28,23 | 34,67 | 185,06 |
| 360 | 5966 | 29,96 | 32,48 | 132,79 |

|     |      |       |       |        |
|-----|------|-------|-------|--------|
| 361 | 5967 | 30,16 | 25,26 | 130,77 |
| 362 | 5968 | 28,76 | 36,62 | 123,95 |
| 363 | 5969 | 29,25 | 50,84 | 166,56 |
| 364 | 5970 | 28,43 | 56,08 | 221,93 |
| 365 | 5971 | 29,35 | 32,82 | 180,62 |
| 366 | 5972 | 29,86 | 36,47 | 218,66 |
| 367 | 5973 | 27,82 | 52,54 | 206,07 |
| 368 | 5974 | 31,08 | 38,13 | 165,72 |
| 369 | 5975 | 29,86 | 45,4  | 175,71 |
| 370 | 5976 | 28,84 | 44,02 | 188,46 |
| 371 | 5977 | 28,94 | 31,69 | 123,82 |
| 372 | 5978 | 25,07 | 24,72 | 111,8  |
| 373 | 5979 | 27,21 | 40,44 | 201,73 |
| 374 | 5980 | 29,16 | 29,94 | 133,47 |
| 375 | 5981 | 25,68 | 38,83 | 149,06 |
| 376 | 5982 | 29,14 | 41,72 | 108,87 |
| 377 | 5983 | 29,55 | 40,53 | 127,03 |
| 378 | 5984 | 27,72 | 41,78 | 140,4  |
| 379 | 5985 | 27,55 | 46,87 | 151    |
| 380 | 5986 | 27,00 | 39,45 | 121,59 |
| 381 | 5987 | 28,74 | 43,7  | 109,14 |
| 382 | 5988 | 29,55 | 38,59 | 97,51  |
| 383 | 5989 | 26,60 | 36,86 | 90,71  |
| 384 | 5990 | 30,88 | 37,01 | 130,34 |
| 385 | 5991 | 29,45 | 45,37 | 96,5   |
| 386 | 5992 | 28,53 | 44,6  | 93,42  |
| 387 | 5993 | 25,98 | 45,99 | 112,27 |
| 388 | 5994 | 27,92 | 46,42 | 106,81 |
| 389 | 5995 | 27,00 | 48,22 | 112,07 |
| 390 | 5996 | 26,09 | 44,48 | 113,25 |
| 391 | 5997 | 27,82 | 46,38 | 109,26 |
| 392 | 5998 | 29,25 | 39,85 | 112,53 |
| 393 | 5999 | 28,74 | 36,25 | 77,4   |
| 394 | 6000 | 25,48 | 43,23 | 95,42  |
| 395 | 6001 | 28,02 | 54,63 | 99     |
| 396 | 6002 | 29,55 | 37,94 | 126,22 |
| 397 | 6003 | 27,51 | 45,98 | 137,69 |
| 398 | 6004 | 26,29 | 33,84 | 60,8   |
| 399 | 6005 | 27,72 | 36,51 | 76,27  |
| 400 | 6006 | 31,28 | 42,14 | 79,09  |
| 401 | 6007 | 26,49 | 35,47 | 77,04  |
| 402 | 6008 | 27,00 | 38,27 | 70,41  |
| 403 | 6009 | 28,53 | 33,84 | 52,39  |
| 404 | 6010 | 27,00 | 46,68 | 73,82  |
| 405 | 6011 | 26,09 | 37,28 | 66,23  |
| 406 | 6012 | 28,74 | 41,68 | 69,2   |

|     |      |       |       |        |
|-----|------|-------|-------|--------|
| 407 | 6013 | 24,35 | 39,43 | 59,13  |
| 408 | 6014 | 28,94 | 33,81 | 56,51  |
| 409 | 6015 | 27,82 | 46,89 | 81     |
| 410 | 6016 | 25,68 | 37,8  | 70,65  |
| 411 | 6017 | 27,61 | 33,08 | 69,94  |
| 412 | 6018 | 25,88 | 35,24 | 60,07  |
| 413 | 6019 | 26,70 | 25,43 | 45,06  |
| 414 | 6020 | 27,51 | 25,34 | 43,5   |
| 415 | 6021 | 34,54 | 26,69 | 51,86  |
| 416 | 6022 | 27,31 | 29,09 | 43,59  |
| 417 | 6023 | 25,83 | 27,11 | 42,34  |
| 418 | 6024 | 29,55 | 28,16 | 68,72  |
| 419 | 6025 | 29,04 | 31,7  | 99,41  |
| 420 | 6028 | 26,80 | 34,85 | 93,36  |
| 421 | 6029 | 27,61 | 34,95 | 78,89  |
| 422 | 6030 | 25,48 | 38,98 | 90,31  |
| 423 | 6032 | 27,21 | 44,66 | 91,83  |
| 424 | 6033 | 31,08 | 25,72 | 94,29  |
| 425 | 6037 | 28,94 | 27,06 | 100,98 |
| 426 | 6039 | 27,51 | 29,73 | 109,64 |
| 427 | 6040 | 29,45 | 27,39 | 86,43  |
| 428 | 6041 | 28,84 | 27,2  | 94,28  |
| 429 | 6042 | 27,61 | 33,67 | 88,87  |
| 430 | 6043 | 27,00 | 29,49 | 92,31  |
| 431 | 6044 | 29,45 | 25,71 | 82,03  |
| 432 | 6046 | 28,02 | 28,13 | 114,46 |
| 433 | 6047 | 25,27 | 30,74 | 145,86 |
| 434 | 6048 | 26,23 | 33,96 | 179,43 |
| 435 | 6049 | 27,00 | 33,11 | 143,44 |
| 436 | 6050 | 24,76 | 32,96 | 152,54 |
| 437 | 6051 | 25,98 | 40,08 | 97,73  |
| 438 | 6052 | 26,60 | 36,76 | 160,69 |
| 439 | 6053 | 26,09 | 33,02 | 153,39 |
| 440 | 6054 | 25,12 | 30,53 | 97,65  |
| 441 | 6055 | 26,49 | 25,77 | 101,1  |
| 442 | 6056 | 26,49 | 28,58 | 119,66 |
| 443 | 6057 | 25,68 | 33,32 | 140,92 |
| 444 | 6058 | 25,68 | 32,28 | 82,42  |
| 445 | 6059 | 27,24 | 32,69 | 95,24  |
| 446 | 6060 | 28,74 | 29,58 | 123,78 |
| 447 | 6061 | 29,96 | 29,58 | 124,69 |
| 448 | 6063 | 26,80 | 32,68 | 142,59 |
| 449 | 6064 | 31,38 | 33,32 | 205,42 |
| 450 | 6065 | 30,47 | 32,6  | 200,68 |
| 452 | 6068 | 29,45 | 27,42 | 129,23 |
| 453 | 6070 | 31,79 | 21,87 | 161,9  |

|     |      |       |       |        |
|-----|------|-------|-------|--------|
| 454 | 6071 | 30,47 | 21,23 | 119,58 |
| 455 | 6072 | 28,84 | 25,04 | 124,06 |
| 456 | 6073 | 30,37 | 23,02 | 138,34 |
| 457 | 6074 | 30,57 | 19,79 | 117,16 |
| 458 | 6075 | 31,08 | 20,94 | 105,54 |
| 459 | 6076 | 31,18 | 24,75 | 163,61 |
| 460 | 6077 | 31,28 | 28,57 | 139,52 |
| 461 | 6078 | 29,75 | 18,95 | 140,85 |
| 462 | 6079 | 27,82 | 25,84 | 145,23 |
| 463 | 6080 | 31,59 | 28,5  | 188,53 |
| 464 | 6081 | 31,99 | 25,03 | 72,03  |
| 465 | 6082 | 29,45 | 22,4  | 154,74 |
| 466 | 6083 | 28,43 | 26,51 | 148,95 |
| 467 | 6084 | 27,75 | 22,64 | 131,35 |
| 468 | 6085 | 29,86 | 29,72 | 141,62 |
| 469 | 6086 | 29,25 | 31,1  | 153,53 |
| 470 | 6087 | 27,31 | 30,66 | 91,74  |
| 471 | 6088 | 25,93 | 37,59 | 149,62 |
| 472 | 6089 | 29,25 | 35,94 | 1,09   |
| 473 | 6090 | 28,63 | 29,64 | 3,44   |
| 474 | 6091 | 28,43 | 44,11 | 89,3   |
| 475 | 6092 | 28,23 | 47,56 | 95,66  |
| 476 | 6093 | 28,74 | 37,99 | 121,49 |
| 477 | 6094 | 30,06 | 36,78 | 84,08  |
| 478 | 6095 | 29,75 | 43,09 | 89,09  |
| 479 | 6096 | 30,06 | 45,38 | 93,41  |
| 480 | 6309 | 27,92 | 46,23 | 132,53 |
| 481 | 6310 | 29,55 | 42,82 | 106,45 |
| 482 | 6311 | 26,90 | 32,58 | 87,31  |
| 483 | 6312 | 26,70 | 33,81 | 97,87  |
| 484 | 6313 | 27,31 | 31,25 | 109,85 |
| 485 | 6314 | 26,39 | 30,6  | 91,31  |
| 486 | 6315 | 27,11 | 53,87 | 128,77 |
| 487 | 6316 | 27,11 | 38,3  | 115,76 |
| 488 | 6317 | 30,57 | 35,21 | 98,25  |
| 489 | 6318 | 24,56 | 27,5  | 105,72 |
| 490 | 6319 | 28,33 | 38,94 | 134,03 |
| 491 | 6320 | 21,60 | 21,57 | 54,04  |
| 492 | 6321 | 27,92 | 41,78 | 92,02  |
| 493 | 6322 | 29,45 | 35,77 | 70,29  |
| 494 | 6323 | 31,28 | 30,31 | 77,73  |
| 495 | 6324 | 26,49 | 35,78 | 74,02  |
| 496 | 6325 | 30,26 | 26,27 | 117,14 |
| 497 | 6326 | 28,15 | 24,24 | 80,69  |
| 498 | 6327 | 28,23 | 31,67 | 98,95  |
| 499 | 6328 | 30,57 | 28,15 | 83,19  |

|     |      |       |       |        |
|-----|------|-------|-------|--------|
| 500 | 6329 | 30,77 | 24,33 | 80,18  |
| 501 | 6330 | 29,04 | 30,12 | 106,11 |
| 502 | 6331 | 29,55 | 22,39 | 73,63  |
| 503 | 6332 | 29,65 | 26,04 | 97,29  |
| 504 | 6333 | 28,63 | 37,25 | 127,93 |
| 505 | 6334 | 30,88 | 34,05 | 108,32 |
| 506 | 6335 | 25,27 | 27,32 | 85,34  |
| 507 | 6336 | 28,23 | 37,31 | 113,04 |
| 508 | 6337 | 30,37 | 36,65 | 106,83 |
| 509 | 6338 | 27,85 | 32,15 | 99,61  |
| 510 | 6339 | 27,14 | 36,88 | 103,87 |
| 511 | 6340 | 27,11 | 28,59 | 101,47 |
| 512 | 6341 | 27,00 | 32,15 | 62,44  |
| 513 | 6342 | 27,41 | 47,72 | 169,56 |
| 514 | 6343 | 27,00 | 40,75 | 88,08  |
| 515 | 6344 | 27,72 | 38,78 | 84,19  |
| 516 | 6345 | 25,73 | 32,91 | 81,74  |
| 517 | 6346 | 24,52 | 40,05 | 101,28 |
| 518 | 6347 | 24,46 | 48,2  | 115,9  |
| 519 | 6348 | 24,66 | 42,6  | 146,72 |
| 520 | 6349 | 23,84 | 37,18 | 136,58 |
| 521 | 6350 | 23,44 | 41,67 | 118,98 |
| 522 | 6351 | 25,68 | 42,58 | 125,09 |
| 523 | 6352 | 27,00 | 47,99 | 150,44 |
| 524 | 6630 | 27,61 | 32,14 | 155,43 |
| 525 | 6631 | 20,99 | 23,83 | 97,47  |
| 526 | 6632 | 21,59 | 28,5  | 104,96 |
| 527 | 6633 | 28,43 | 40,5  | 134,35 |
| 528 | 6634 | 22,52 | 28,22 | 61,35  |
| 529 | 6635 | 23,54 | 28,46 | 111,64 |
| 530 | 6636 | 26,09 | 29,79 | 90,81  |
| 531 | 6637 | 20,48 | 19,51 | 110,1  |
| 532 | 6638 | 21,09 | 26,34 | 59,75  |
| 533 | 6639 | 20,38 | 22,28 | 81,68  |
| 534 | 6640 | 22,21 | 23,75 | 94,3   |
| 535 | 6641 | 21,50 | 22,81 | 59,99  |
| 536 | 6642 | 20,99 | 26,44 | 60,78  |
| 537 | 6643 | 19,17 | 22,75 | 44,08  |
| 538 | 6644 | 20,69 | 14,42 | 50,51  |
| 539 | 6645 | 27,55 | 21,72 | 54,11  |
| 540 | 6646 | 24,62 | 18,34 | 65,71  |
| 541 | 6647 | 25,88 | 20,69 | 66,74  |
| 542 | 6648 | 26,29 | 18    | 56,4   |
| 543 | 6649 | 21,19 | 13,19 | 48,84  |
| 544 | 6650 | 23,44 | 19,84 | 66,22  |
| 545 | 6651 | 23,21 | 21,47 | 53,68  |

|     |      |       |       |        |
|-----|------|-------|-------|--------|
| 546 | 6652 | 22,62 | 16,75 | 68,31  |
| 547 | 6654 | 25,07 | 20,91 | 67,77  |
| 548 | 6655 | 23,13 | 23,83 | 66,93  |
| 549 | 6656 | 20,79 | 15,68 | 53,98  |
| 550 | 6657 | 30,07 | 31,67 | 77,08  |
| 551 | 6658 | 23,23 | 19,88 | 52,7   |
| 552 | 6659 | 24,97 | 22,96 | 59,7   |
| 553 | 6661 | 25,78 | 32,02 | 83,53  |
| 554 | 6664 | 24,22 | 18,52 | 58,57  |
| 555 | 6665 | 23,31 | 20,51 | 90,66  |
| 556 | 6666 | 24,01 | 22,97 | 97,99  |
| 557 | 6667 | 23,03 | 22,08 | 87,71  |
| 558 | 6668 | 19,36 | 20,97 | 92,53  |
| 559 | 6669 | 19,07 | 25,78 | 83,39  |
| 560 | 6670 | 19,97 | 24,07 | 93,18  |
| 561 | 6671 | 22,11 | 32,91 | 110,29 |
| 562 | 6672 | 25,53 | 33,19 | 96,61  |
| 563 | 6673 | 23,64 | 19,98 | 76,21  |
| 564 | 6674 | 22,01 | 19,74 | 99,72  |
| 565 | 6675 | 21,09 | 17,52 | 97,67  |
| 566 | 6676 | 20,18 | 21,82 | 95,47  |
| 567 | 6677 | 24,92 | 27,65 | 85,27  |
| 568 | 6678 | 23,44 | 20,83 | 97,85  |
| 569 | 6679 | 18,34 | 24,47 | 57,23  |
| 570 | 6680 | 21,81 | 19,57 | 79,59  |
| 571 | 6681 | 18,97 | 21,98 | 86,86  |
| 572 | 6682 | 20,48 | 35,36 | 98,98  |
| 573 | 6683 | 21,09 | 23,01 | 81,52  |
| 574 | 6684 | 18,67 | 18,76 | 55,85  |
| 575 | 6685 | 26,90 | 30,87 | 113    |
| 576 | 6686 | 22,72 | 33,29 | 110,49 |
| 577 | 6688 | 18,67 | 21,17 | 75,93  |
| 578 | 6689 | 24,32 | 30,85 | 148,47 |
| 579 | 6690 | 17,86 | 23,68 | 76,74  |
| 580 | 6691 | 19,47 | 18,21 | 74,7   |
| 581 | 6692 | 20,18 | 26,93 | 100,97 |
| 582 | 6693 | 20,99 | 25,38 | 90,38  |
| 583 | 6694 | 26,39 | 26,78 | 130,89 |
| 584 | 6695 | 21,30 | 19,74 | 73,51  |
| 585 | 6696 | 21,40 | 21,33 | 65,42  |
| 586 | 6697 | 21,50 | 24,62 | 79,25  |
| 587 | 6698 | 21,60 | 24,26 | 82,93  |
| 588 | 6699 | 22,50 | 39,85 | 128,82 |
| 589 | 6700 | 21,30 | 25,72 | 65,72  |
| 590 | 6701 | 22,42 | 18,24 | 66,87  |
| 591 | 6702 | 17,22 | 21,03 | 60,67  |

|     |                      |       |       |        |
|-----|----------------------|-------|-------|--------|
| 592 | 6703                 | 25,17 | 20,43 | 66,77  |
| 593 | 6704                 | 22,00 | 20,02 | 74,24  |
| 594 | 6706                 | 25,53 | 20,54 | 64,94  |
| 595 | 6707                 | 23,84 | 24,32 | 90,32  |
| 597 | 6709                 | 20,07 | 22,03 | 98,26  |
| 598 | 6710                 | 22,52 | 19,4  | 70,38  |
| 599 | 6711                 | 19,67 | 29,41 | 135,6  |
| 600 | 6712                 | 22,21 | 18,87 | 71,3   |
| 601 | 6713                 | 24,86 | 29,09 | 81,75  |
| 602 | 6714                 | 22,50 | 31,54 | 73,29  |
| 603 | 6715                 | 24,01 | 18,73 | 72,35  |
| 604 | 6716                 | 20,58 | 25,88 | 90,51  |
| 605 | 6717                 | 24,01 | 27,09 | 90,68  |
| 606 | 6718                 | 23,44 | 20,6  | 85,79  |
| 607 | 6719                 | 27,82 | 26,18 | 97,06  |
| 608 | 6720                 | 26,29 | 32,64 | 112,73 |
| 609 | 6721                 | 23,44 | 19,89 | 92,18  |
| 610 | 6722                 | 25,02 | 37    | 123,44 |
| 611 | 6723                 | 25,63 | 28,18 | 109,28 |
| 612 | 6724                 | 21,40 | 22,74 | 70,05  |
| 613 | 6725                 | 24,05 | 30,39 | 86,05  |
| 614 | 6726                 | 23,44 | 33,72 | 72,5   |
| 615 | 6727                 | 27,51 | 34,51 | 106,91 |
| 616 | 6728                 | 26,64 | 33,87 | 83,43  |
| 617 | 6729                 | 28,02 | 35,3  | 66,89  |
| 618 | 6730                 | 24,25 | 30,12 | 95,56  |
| 619 | 6731                 | 24,35 | 31,87 | 80,55  |
| 620 | 6732                 | 26,80 | 31,92 | 100,19 |
| 621 | 6733                 | 24,97 | 37,93 | 103,94 |
| 622 | 6734                 | 23,74 | 36,68 | 86,39  |
| 623 | 6735                 | 25,17 | 30,26 | 59,2   |
| 624 | 6736                 | 25,48 | 29,66 | 77,45  |
| 625 | 6737                 | 27,21 | 27,98 | 71,17  |
| 626 | 6738                 | 23,64 | 32,03 | 75,97  |
| 627 | Controle Citros 2023 | 24,66 | 25,86 | 113,07 |

**Tabela 9** - 194 Amostras do conjunto de Validação

| Quantidade | Amostra | N          | N        | Desvio | Erro % | Media dos desvios |
|------------|---------|------------|----------|--------|--------|-------------------|
|            |         | Referência | Estimado |        |        |                   |
| 1          | 3109    | 26,23      | 24,86    | 1,37   | 5,23   | -0,57             |
| 2          | 3110    | 25,83      | 25,23    | 0,60   | 2,31   |                   |
| 3          | 3111    | 28,44      | 27,75    | 0,69   | 2,44   |                   |

|    |      |       |       |       |       |
|----|------|-------|-------|-------|-------|
| 4  | 3112 | 26,13 | 24,11 | 2,02  | 7,73  |
| 5  | 3113 | 25,63 | 26,47 | -0,84 | -3,28 |
| 6  | 3114 | 25,53 | 27,47 | -1,94 | -7,62 |
| 7  | 3116 | 24,52 | 25,52 | -1,00 | -4,08 |
| 8  | 3117 | 23,72 | 26,00 | -2,28 | -9,61 |
| 9  | 3118 | 24,22 | 24,46 | -0,24 | -0,97 |
| 10 | 3121 | 26,53 | 27,39 | -0,86 | -3,25 |
| 11 | 3123 | 25,33 | 26,86 | -1,53 | -6,02 |
| 12 | 3124 | 23,82 | 25,21 | -1,39 | -5,85 |
| 13 | 3125 | 26,13 | 26,95 | -0,82 | -3,14 |
| 14 | 3126 | 26,93 | 27,37 | -0,44 | -1,64 |
| 15 | 3127 | 24,42 | 26,42 | -2,00 | -8,21 |
| 16 | 3128 | 25,33 | 26,93 | -1,60 | -6,30 |
| 17 | 3129 | 25,43 | 25,96 | -0,53 | -2,09 |
| 18 | 3130 | 22,11 | 24,24 | -2,13 | -9,62 |
| 19 | 3131 | 22,61 | 24,08 | -1,47 | -6,51 |
| 20 | 3132 | 26,13 | 28,19 | -2,06 | -7,88 |
| 21 | 3133 | 24,42 | 25,38 | -0,96 | -3,91 |
| 22 | 3134 | 22,61 | 24,28 | -1,67 | -7,40 |
| 23 | 3135 | 25,93 | 26,72 | -0,79 | -3,04 |
| 24 | 3136 | 26,93 | 25,88 | 1,05  | 3,91  |
| 25 | 3137 | 25,93 | 25,50 | 0,43  | 1,64  |
| 26 | 3138 | 23,72 | 24,48 | -0,76 | -3,22 |
| 27 | 3139 | 21,51 | 23,60 | -2,09 | -9,71 |
| 28 | 3140 | 24,42 | 24,30 | 0,12  | 0,50  |
| 29 | 3141 | 24,72 | 26,05 | -1,33 | -5,37 |
| 30 | 3142 | 27,34 | 26,89 | 0,45  | 1,65  |
| 31 | 3144 | 24,72 | 25,30 | -0,58 | -2,36 |
| 32 | 3145 | 23,52 | 24,07 | -0,55 | -2,36 |
| 33 | 3146 | 21,81 | 23,00 | -1,19 | -5,44 |
| 34 | 3147 | 26,13 | 25,98 | 0,15  | 0,56  |
| 35 | 3148 | 25,83 | 25,39 | 0,44  | 1,69  |
| 36 | 3149 | 27,94 | 27,32 | 0,62  | 2,22  |
| 37 | 3150 | 26,93 | 26,29 | 0,64  | 2,37  |
| 38 | 7600 | 29,12 | 29,92 | -0,80 | -2,75 |
| 39 | 7601 | 27,8  | 29,29 | -1,49 | -5,34 |
| 40 | 7602 | 29,52 | 30,29 | -0,77 | -2,59 |
| 41 | 7603 | 29,82 | 29,17 | 0,65  | 2,17  |
| 42 | 7604 | 29,12 | 28,97 | 0,15  | 0,50  |
| 43 | 7605 | 28,81 | 29,76 | -0,95 | -3,30 |
| 44 | 7606 | 28,71 | 27,96 | 0,75  | 2,60  |
| 45 | 7607 | 28,31 | 29,23 | -0,92 | -3,24 |
| 46 | 7608 | 28,21 | 29,51 | -1,30 | -4,61 |
| 47 | 7609 | 27,7  | 29,81 | -2,11 | -7,64 |
| 48 | 7610 | 29,02 | 30,30 | -1,28 | -4,41 |
| 49 | 7611 | 26,69 | 28,50 | -1,81 | -6,77 |

|    |      |       |       |       |       |
|----|------|-------|-------|-------|-------|
| 50 | 7612 | 27,09 | 27,90 | -0,81 | -2,98 |
| 51 | 7613 | 26,49 | 27,97 | -1,48 | -5,57 |
| 52 | 7614 | 28    | 28,35 | -0,35 | -1,25 |
| 53 | 7615 | 26,59 | 27,02 | -0,43 | -1,61 |
| 54 | 7616 | 28    | 27,55 | 0,45  | 1,62  |
| 55 | 7617 | 27,4  | 26,77 | 0,63  | 2,30  |
| 56 | 7618 | 27,09 | 27,65 | -0,56 | -2,08 |
| 57 | 7619 | 27,7  | 25,94 | 1,76  | 6,37  |
| 58 | 7621 | 26,29 | 27,22 | -0,93 | -3,52 |
| 59 | 7622 | 28,31 | 28,93 | -0,62 | -2,18 |
| 60 | 7623 | 28,71 | 27,91 | 0,80  | 2,78  |
| 61 | 7624 | 26,69 | 25,09 | 1,60  | 5,99  |
| 62 | 7625 | 28,91 | 27,54 | 1,37  | 4,72  |
| 63 | 7626 | 25,17 | 25,89 | -0,72 | -2,88 |
| 64 | 7627 | 23,25 | 25,47 | -2,22 | -9,53 |
| 65 | 7628 | 22,95 | 23,88 | -0,93 | -4,05 |
| 66 | 7629 | 27,09 | 26,45 | 0,64  | 2,37  |
| 67 | 7630 | 22,75 | 23,45 | -0,70 | -3,06 |
| 68 | 7631 | 24,77 | 23,91 | 0,86  | 3,46  |
| 69 | 7632 | 22,44 | 23,36 | -0,92 | -4,08 |
| 70 | 7633 | 27,3  | 28,83 | -1,53 | -5,61 |
| 71 | 7635 | 28,81 | 29,57 | -0,76 | -2,63 |
| 72 | 7636 | 24,26 | 25,42 | -1,16 | -4,77 |
| 73 | 7637 | 26,39 | 27,36 | -0,97 | -3,66 |
| 74 | 7638 | 26,49 | 27,99 | -1,50 | -5,66 |
| 75 | 7639 | 24,97 | 26,19 | -1,22 | -4,87 |
| 76 | 7640 | 28,81 | 30,16 | -1,35 | -4,70 |
| 77 | 7641 | 25,58 | 26,34 | -0,76 | -2,97 |
| 78 | 7642 | 24,67 | 25,82 | -1,15 | -4,64 |
| 79 | 7643 | 27,7  | 28,06 | -0,36 | -1,30 |
| 80 | 7645 | 24,47 | 26,89 | -2,42 | -9,91 |
| 81 | 7646 | 27,6  | 27,97 | -0,37 | -1,35 |
| 82 | 7647 | 27,9  | 29,48 | -1,58 | -5,65 |
| 83 | 7648 | 25,98 | 26,99 | -1,01 | -3,89 |
| 84 | 7650 | 25,48 | 25,94 | -0,46 | -1,82 |
| 85 | 7651 | 26,49 | 25,57 | 0,92  | 3,48  |
| 86 | 7652 | 26,18 | 26,97 | -0,79 | -3,04 |
| 87 | 7654 | 25,48 | 27,90 | -2,42 | -9,49 |
| 88 | 7655 | 25,78 | 27,64 | -1,86 | -7,23 |
| 89 | 7658 | 26,08 | 26,50 | -0,42 | -1,61 |
| 90 | 7659 | 26,18 | 27,10 | -0,92 | -3,50 |
| 91 | 7660 | 27,7  | 29,53 | -1,83 | -6,61 |
| 92 | 7661 | 27,5  | 28,59 | -1,09 | -3,96 |
| 93 | 7662 | 25,88 | 27,40 | -1,52 | -5,87 |
| 94 | 7663 | 27,9  | 29,37 | -1,47 | -5,27 |
| 95 | 7666 | 27,09 | 28,83 | -1,74 | -6,42 |

|     |      |       |       |       |       |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 96  | 7667 | 26,39 | 27,02 | -0,63 | -2,37 |
| 97  | 7668 | 26,29 | 27,38 | -1,09 | -4,13 |
| 98  | 7669 | 27,6  | 27,72 | -0,12 | -0,44 |
| 99  | 7670 | 26,79 | 26,74 | 0,05  | 0,20  |
| 100 | 7671 | 27,4  | 27,68 | -0,28 | -1,02 |
| 101 | 7672 | 26,89 | 26,47 | 0,42  | 1,56  |
| 102 | 7673 | 26,49 | 25,76 | 0,73  | 2,76  |
| 103 | 7674 | 27,6  | 27,09 | 0,51  | 1,86  |
| 104 | 7675 | 26,08 | 26,31 | -0,23 | -0,87 |
| 105 | 7676 | 27,09 | 27,36 | -0,27 | -1,01 |
| 106 | 7677 | 26,99 | 26,73 | 0,26  | 0,95  |
| 107 | 7678 | 31,04 | 32,67 | -1,63 | -5,25 |
| 108 | 7679 | 26,29 | 27,66 | -1,37 | -5,20 |
| 109 | 7680 | 26,59 | 27,81 | -1,22 | -4,60 |
| 110 | 7681 | 29,32 | 29,40 | -0,08 | -0,28 |
| 111 | 7758 | 28,71 | 28,83 | -0,12 | -0,42 |
| 112 | 7761 | 29,02 | 28,81 | 0,21  | 0,72  |
| 113 | 7762 | 29,42 | 29,01 | 0,41  | 1,38  |
| 114 | 7763 | 25,68 | 27,79 | -2,11 | -8,22 |
| 115 | 7764 | 28,31 | 29,43 | -1,12 | -3,96 |
| 116 | 7765 | 26,59 | 27,19 | -0,60 | -2,25 |
| 117 | 7766 | 29,22 | 29,67 | -0,45 | -1,54 |
| 118 | 7767 | 28,81 | 28,91 | -0,10 | -0,35 |
| 119 | 7768 | 25,38 | 25,83 | -0,45 | -1,78 |
| 120 | 7770 | 27,7  | 28,30 | -0,60 | -2,16 |
| 121 | 7771 | 28,71 | 29,14 | -0,43 | -1,50 |
| 122 | 7772 | 29,72 | 29,68 | 0,04  | 0,12  |
| 123 | 7773 | 29,02 | 29,12 | -0,10 | -0,34 |
| 124 | 7775 | 31,14 | 30,94 | 0,20  | 0,63  |
| 125 | 7777 | 31,75 | 30,97 | 0,78  | 2,46  |
| 126 | 7778 | 27,7  | 27,18 | 0,52  | 1,89  |
| 127 | 7781 | 30,23 | 29,79 | 0,44  | 1,46  |
| 128 | 7783 | 28,91 | 29,31 | -0,40 | -1,37 |
| 129 | 7785 | 29,42 | 29,58 | -0,16 | -0,54 |
| 130 | 7797 | 28,41 | 29,19 | -0,78 | -2,76 |
| 131 | 7799 | 25,07 | 26,19 | -1,12 | -4,47 |
| 132 | 7801 | 28,21 | 29,28 | -1,07 | -3,79 |
| 133 | 7803 | 27,7  | 27,73 | -0,03 | -0,13 |
| 134 | 7804 | 28,71 | 28,50 | 0,21  | 0,73  |
| 135 | 7805 | 28    | 28,90 | -0,90 | -3,22 |
| 136 | 7810 | 26,18 | 28,42 | -2,24 | -8,55 |
| 137 | 7811 | 27,3  | 28,61 | -1,31 | -4,80 |
| 138 | 7812 | 27,9  | 29,26 | -1,36 | -4,89 |
| 139 | 7813 | 28,21 | 28,96 | -0,75 | -2,66 |
| 140 | 7814 | 26,49 | 27,46 | -0,97 | -3,66 |
| 141 | 7815 | 28,71 | 29,31 | -0,60 | -2,10 |

|     |      |       |       |       |       |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 142 | 7816 | 26,18 | 25,74 | 0,44  | 1,70  |
| 143 | 7817 | 26,49 | 26,55 | -0,06 | -0,22 |
| 144 | 7818 | 29,22 | 30,11 | -0,89 | -3,04 |
| 145 | 7819 | 28,91 | 30,05 | -1,14 | -3,96 |
| 146 | 7820 | 29,52 | 30,93 | -1,41 | -4,77 |
| 147 | 7821 | 29,32 | 30,71 | -1,39 | -4,74 |
| 148 | 7822 | 25,17 | 26,23 | -1,06 | -4,22 |
| 149 | 7823 | 28,21 | 28,23 | -0,02 | -0,07 |
| 150 | 7824 | 24,97 | 25,37 | -0,40 | -1,61 |
| 151 | 7825 | 27,5  | 29,08 | -1,58 | -5,75 |
| 152 | 7826 | 26,89 | 28,99 | -2,10 | -7,80 |
| 153 | 7827 | 28,71 | 28,85 | -0,14 | -0,50 |
| 154 | 7829 | 29,12 | 29,13 | -0,01 | -0,04 |
| 155 | 7830 | 26,79 | 28,25 | -1,46 | -5,45 |
| 156 | 7831 | 26,59 | 27,11 | -0,52 | -1,95 |
| 157 | 7832 | 28,41 | 29,34 | -0,93 | -3,29 |
| 158 | 7833 | 28,31 | 29,98 | -1,67 | -5,90 |
| 159 | 7834 | 27,5  | 28,38 | -0,88 | -3,18 |
| 160 | 7835 | 27,8  | 28,57 | -0,77 | -2,76 |
| 161 | 7837 | 24,67 | 26,50 | -1,83 | -7,44 |
| 162 | 7838 | 27,6  | 28,07 | -0,47 | -1,69 |
| 163 | 7839 | 27,8  | 28,27 | -0,47 | -1,70 |
| 164 | 7840 | 26,39 | 25,90 | 0,49  | 1,87  |
| 165 | 7841 | 27,7  | 28,30 | -0,60 | -2,16 |
| 166 | 7842 | 28,11 | 29,08 | -0,97 | -3,46 |
| 167 | 7843 | 29,72 | 29,23 | 0,49  | 1,64  |
| 168 | 7877 | 22,34 | 23,28 | -0,94 | -4,19 |
| 169 | 7879 | 31,04 | 31,22 | -0,18 | -0,57 |
| 170 | 7883 | 30,63 | 30,88 | -0,25 | -0,81 |
| 171 | 7885 | 29,82 | 29,46 | 0,36  | 1,22  |
| 172 | 7887 | 28,91 | 30,45 | -1,54 | -5,34 |
| 173 | 7888 | 31,92 | 31,02 | 0,90  | 2,81  |
| 174 | 7889 | 30,43 | 30,37 | 0,06  | 0,19  |
| 175 | 7890 | 29,82 | 30,25 | -0,43 | -1,43 |
| 176 | 8762 | 28,1  | 28,32 | -0,22 | -0,80 |
| 177 | 8763 | 28,8  | 28,22 | 0,58  | 2,00  |
| 178 | 8764 | 27,89 | 26,84 | 1,05  | 3,75  |
| 179 | 8765 | 28,1  | 27,19 | 0,91  | 3,23  |
| 180 | 8766 | 28,4  | 28,13 | 0,27  | 0,94  |
| 181 | 8767 | 28,1  | 27,75 | 0,35  | 1,23  |
| 182 | 8768 | 30,21 | 29,79 | 0,42  | 1,39  |
| 183 | 8769 | 28,9  | 28,98 | -0,08 | -0,26 |
| 184 | 8770 | 30,21 | 28,98 | 1,23  | 4,06  |
| 185 | 8771 | 27,29 | 25,63 | 1,66  | 6,08  |
| 186 | 8772 | 26,48 | 27,20 | -0,72 | -2,73 |
| 187 | 8773 | 29,2  | 29,12 | 0,08  | 0,29  |

|     |      |       |       |       |       |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 188 | 8774 | 28,3  | 27,23 | 1,07  | 3,78  |
| 189 | 8775 | 30,31 | 30,59 | -0,28 | -0,92 |
| 190 | 8776 | 30,01 | 28,24 | 1,77  | 5,91  |
| 191 | 8777 | 29,71 | 29,19 | 0,52  | 1,75  |
| 192 | 8778 | 28,8  | 28,80 | 0,00  | 0,00  |
| 193 | 8779 | 28,3  | 28,33 | -0,03 | -0,11 |
| 194 | 8780 | 27,79 | 27,91 | -0,12 | -0,43 |