



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE *CAMPUS* MARACANAÚ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

YOULIA MILENA LOPES LIMA

**SENSORIAMENTO DE NITROGÊNIO, FÓSFORO E POTÁSSIO (NPK) PARA USO
EM BIOFERTILIZANTE**

MARACANAÚ

2023

YOULIA MILENA LOPES LIMA

SENSORIAMENTO DE NITRÓGENIO, FÓSFORO E POTÁSSIO (NPK) PARA USO EM
BIOFERTILIZANTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *Campus* Maracanaú, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Energias Renováveis. Área de concentração: Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Auzuir Ripardo de Alexandria.

Coorientador: Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães.

MARACANAÚ

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Instituto Federal do Ceará - IFCE

Sistema de Bibliotecas - SIBI

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L732s Lima, Youlia Milena Lopes.

SENSORIAMENTO DE NITROGÊNIO, FÓSFORO E POTÁSSIO (NPK)
PARA USO EM BIOFERTILIZANTE / Youlia Milena Lopes Lima. - 2023.

86 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias
Renováveis, Campus Maracanaú, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Auzuir Ripardo de Alexandria.

Coorientação: Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães.

1. Sensoriamento óptico. 2. Biofertilizante. 3. Nitrogênio. 4. Fósforo. 5.
Potássio. I. Título.

CDD 620.91

YOULIA MILENA LOPES LIMA

SENSORIAMENTO DE NITRÔGENIO, FÓSFORO E POTÁSSIO (NPK) PARA USO EM
BIOFERTILIZANTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - Campus Maracanaú, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Energias Renováveis. Área de concentração: Energias Renováveis.

Aprovado (a) em: 29/08/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Auzuir Ripardo de Alexandria (Orientador)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – *Campus Fortaleza*

Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *Campus Fortaleza*

Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *Campus Maracanaú*

Prof. Dr. Danilo Sousa Rocha

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *Campus Sobral*

A Deus.

Aos meus pais, minha irmã e minha família.

Aos professores, mestres e pesquisadores.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a Deus, pois sem Ele nada em minha vida seria possível. Ele que me deu e me dá forças para ser resiliente perante os obstáculos da vida, para assim, conseguir conquistar objetivos e alçar voos mais altos.

Agradeço a minha família - biológica e afetiva -, que sempre ressaltou e ressalta a importância da educação, me incentivando e apoiando a buscá-la em todos os passos da minha vida, como também, proporciona um ambiente familiar de amor, afeto, aprendizagem e disciplina.

Agradeço ao professor e orientador Dr. Auzuir Ripardo de Alexandria e ao professor e co-orientador Dr. Glendo de Freitas Guimarães, que de me deram a oportunidade e confiança de realizar este projeto de tamanha valia. Esta oportunidade foi extremamente significativa para minha formação acadêmica e pessoal. Agradeço também ao professor Dr. Bruno César Barroso Salgado, seu apoio foi essencial para o andamento e conclusão deste trabalho.

Agradeço a todos os funcionários e bolsistas dos laboratórios do IFCE, especialmente aos do Laboratório de Fotônica e Laboratório de Tecnologia em Processos Ambientais, que auxiliaram e contribuíram para a realização desta pesquisa.

Finalmente, agradeço a todos os professores, servidores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis (PPGER) do IFCE pelo apoio e pela contribuição para o meu aperfeiçoamento acadêmico.

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre”. (Paulo Freire, 1989, p. 31).

RESUMO

O biofertilizante é um dos subprodutos obtidos a partir do uso da tecnologia de biodigestão anaeróbica em biodigestores, que faz o tratamento dos resíduos orgânicos gerados pela agropecuária, sendo a sua utilização de extrema importância para solucionar os problemas ambientais acarretados por tal atividade. Ele é um composto líquido, no geral, e extremamente rico em nutrientes benéficos ao solo e plantas, tais como os macronutrientes nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). Contudo, sua composição está diretamente ligada aos resíduos orgânicos utilizados no processo de biodigestão anaeróbica, assim, tornando-se necessária a medição das concentrações de NPK neste fertilizante a fim de evitar malefícios causados pelo seu uso indevido. Adicionalmente, uma das técnicas de sensoriamento de NPK mais abordadas na literatura, devido à sua eficiência, é o sensoriamento óptico. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar e analisar o sensoriamento óptico de nitrogênio, fósforo e potássio para uso em biofertilizante. Foram realizados experimentos em laboratório, com amostras elementar e multielementar de NPK, a fim de identificar abordagens de sensoriamento para implementação em sensor óptico. Constatou-se duas abordagens: sensoriamento óptico dos elementos de forma isolada, utilizando filtros para comprimentos de onda específicos - abordagem quantitativa -, e sensoriamento óptico dos elementos de forma simultânea - abordagem qualitativa. Para a abordagem quantitativa, as equações de reta obtidas da calibração a partir de padrões para a quantificação dos elementos foram: $y = 0,0091x + 0,0721$ para N, $y = 0,0023x - 0,0869$ para P, e $y = 0,0058x + 0,0885$ para K. A abordagem qualitativa detecta os comprimentos de onda onde há máxima absorção e os relaciona à presença de um elemento específico na amostra. No entanto, esta abordagem não seria tão específica, pois, de acordo com os resultados obtidos neste trabalho, os elementos NPK apresentam absorção em intervalos de comprimentos de onda similares. A implementação de qualquer uma das abordagens no sensor óptico apresenta complexidade, pois os elementos interagem entre si, o que compromete a precisão da detecção. Finalmente, é necessário utilizar algoritmos de inteligência artificial para compreender as interações químicas entre estas substâncias, e concluir como cada uma exerce influência na absorção, para assim, conseguir-se prever com exatidão a concentração de NPK em biofertilizante.

Palavras-chave: Sensoriamento óptico. Biofertilizante. Nitrogênio. Fósforo. Potássio.

ABSTRACT

Bioslurry is one of the byproducts of the anaerobic biodigestion in biodigestors, which treats the organic waste of agriculture and farming. The use of bioslurry is extremely important to mitigate the environmental problems caused by the activities of agriculture and farming. Bioslurry is a liquid compound, usually, and it is rich of nutrients required for the healthy growing of crops and plants, such as the macronutrients nitrogen (N), phosphorus (P) and potassium (K). However, its composition directly depends on the organic waste utilized in the process of anaerobic biodigestion, hence, it is necessary to measure the concentration of NPK present in it so that its use does not cause any harm to the plants and soil. Additionally, one of the most approached techniques of sensing NPK in the literature, due to its efficiency, is optical sensing. In this context, the present work aims to analyze optical sensing for nitrogen, phosphorus, and potassium for use in bioslurry. Laboratory experiments were conducted with samples of individual and multiple nutrients, intending to identify optical sensing approaches to implement in a sensor. Two approaches were identified: optical sensing of elements by analyzing each of it isolated, utilizing filters of specific wavelength – quantitative approach -, and optical sensing of elements by analyzing it simultaneously, qualitative approach. For quantitative approach, these are the equations to use in the sensor to quantify the elements: $y = 0,0091x + 0,0721$ for N, $y = 0,0023x - 0,0869$ for P, e $y = 0,0058x + 0,0885$ for K. The qualitative approach detects the wavelength with maximum absorption, and it relates to the presence of a specific element in the sample. However, this approach would not be very specific, because, according to the findings of this present study, NPK presents absorption around similar wavelengths. The implementation of any of the approaches in an optical sensor presents complexity as there is interaction between the elements, which compromises the detection precision. Finally, it is necessary to utilize artificial intelligence algorithms to understand the chemical interactions between the substances, and to conclude how each of it influences in absorption, so that it is possible to predict with accuracy the concentration of NPK in bioslurry.

Keywords: Optical sensing. Bioslurry. Nitrogen. Phosphorus. Potassium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Regiões do Espectro Eletromagnético	27
Figura 2 – Interação da radiação eletromagnética com uma amostra	28
Figura 3 – Cloreto de amônio	32
Figura 4 – Soluções de amônio	33
Figura 5 – Fosfato de sódio bibásico	34
Figura 6 – Soluções de fosfato	35
Figura 7 – Cloreto de potássio	36
Figura 8 – Soluções de potássio	37
Figura 9 – Cloreto de amônio para 1.000 ppm de amônio	38
Figura 10 – Amônio 1.000 ppm	39
Figura 11 – Fosfato de sódio bibásico para 1.000 ppm de fosfato	40
Figura 12 – Fosfato 1.000 ppm	41
Figura 13 – Cloreto de potássio para 1.000 ppm de potássio	41
Figura 14 – Potássio 1.000 ppm	42
Figura 15 – Amostras multielementar 1-9	43
Figura 16 – Amostras multielementar 10-24	43
Figura 17 – Espectrofotômetro <i>UV-1900i</i>	49
Figura 18 – Espectro de absorção do amônio	52
Figura 19 – <i>Redshift</i> do amônio	53
Figura 20 – Curva de calibração do amônio em 193 nm	55
Figura 21 – Curva de calibração do amônio em 194 nm	56
Figura 22 – Espectro de absorção do fosfato	57
Figura 23 – Curva de calibração do fosfato em 190 nm	58
Figura 24 – Curva de calibração do fosfato em 191 nm	59
Figura 25 – Espectro de absorção do potássio	60
Figura 26 – <i>Redshift</i> do potássio	61
Figura 27 – Curva de calibração do potássio em 192 nm	62
Figura 28 – Curva de calibração do potássio em 193 nm	62
Figura 29 – Espectro de absorção: amostras multielementar 1 a 9	64
Figura 30 – <i>Redshift</i> : amostras multielementar 1 a 9	66

Figura 31 – Espectro de absorção: amostras multielementar 10 a 14	67
Figura 32 – <i>Redshift</i> : amostras multielementar 10 a 14	68
Figura 33 – Espectro de absorção: amostras multielementar 15-19	69
Figura 34 – <i>Redshift</i> : amostras multielementar 15-19	70
Figura 35 – Espectro de absorção: amostras multielementar 20 a 24	71
Figura 36 – Esquema da abordagem de sensoriamento óptico dos elementos de forma isolada (abordagem quantitativa)	85
Figura 37 – Esquema da abordagem de sensoriamento óptico dos elementos de forma simultânea (abordagem qualitativa)	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Transições moleculares de acordo com a radiação incidente	29
Tabela 2 – Preparo das amostras de amônio	33
Tabela 3 – Preparo das amostras de fosfato	35
Tabela 4 – Preparo das amostras de potássio	37
Tabela 5 – Preparo da amostra superconcentrada de amônio	39
Tabela 6 – Preparo da amostra superconcentrada de fosfato	40
Tabela 7 – Preparo da amostra superconcentrada de potássio	42
Tabela 8 – <i>3-1 fractional factorial design</i>	44
Tabela 9 – Amostras multielementar para análise da influência do amônio	46
Tabela 10 – Amostras multielementar para análise da influência do fosfato	47
Tabela 11 – Amostras multielementar para análise da influência do potássio.....	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Justificativa.....	15
1.2	Objetivo Geral.....	16
1.2.1	<i>Objetivos Específicos</i>	<i>16</i>
1.3	Estrutura do Trabalho	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1	Biofertilizante	18
2.2	Revisão de trabalhos sobre sensores de NPK disponíveis na literatura	19
2.2.1	<i>Comparativo dos estudos de sensores de NPK.....</i>	<i>23</i>
2.3	Técnicas para quantificação de NPK: Sensoriamento óptico	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1	Amostra individual: amostras de nitrogênio, fósforo e potássio.....	32
3.1.1	<i>Amostra individual de nitrogênio: amônio.....</i>	<i>32</i>
3.1.2	<i>Amostra individual de fósforo: fosfato</i>	<i>34</i>
3.1.3	<i>Amostra individual de potássio.....</i>	<i>36</i>
3.2	Amostra multielementar: amostras de nitrogênio, fósforo e potássio	38
3.2.1	<i>Solução superconcentrada de amônio</i>	<i>38</i>
3.2.2	<i>Solução superconcentrada de fosfato</i>	<i>39</i>
3.2.3	<i>Solução superconcentrada de potássio</i>	<i>41</i>
3.2.4	<i>Amostras multielementar.....</i>	<i>42</i>
3.3	Espectrofotômetro	49
4	RESULTADOS	51
4.1	Amostra individual de nitrogênio, fósforo e potássio	51
4.1.1	<i>Amostra individual de nitrogênio: amônio.....</i>	<i>51</i>

4.1.2	<i>Amostra individual de fósforo: fosfato</i>	56
4.1.3	<i>Amostra individual de potássio</i>	59
4.2	Amostra multielementar de nitrogênio, fósforo e potássio	63
4.2.1	<i>Amostra multielementar: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9</i>	63
4.2.2	<i>Amostra multielementar: 10, 11, 12, 13 e 14</i>	66
4.2.3	<i>Amostra multielementar: 15, 16, 17, 18 e 19</i>	68
4.2.4	<i>Amostra multielementar: 20, 21, 22, 23 e 24</i>	71
5	CONCLUSÃO	73
5.1	Trabalhos futuros	75
	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICES	84
	APÊNDICE A – DESENHO ESQUEMÁTICO DA ABORDAGEM DE SENSORIAMENTO ÓPTICO DOS ELEMENTOS DE FORMA ISOLADA	85
	APÊNDICE B – DESENHO ESQUEMÁTICO DA ABORDAGEM DE SENSORIAMENTO ÓPTICO DOS ELEMENTOS DE FORMA SIMULTÂNEA	86

1 INTRODUÇÃO

A população mundial continua a crescer em ritmo acelerado, com estimativas que indicam que haverá um adicional de 2 bilhões de pessoas até 2050 (SANGEETHA E EZHUMALAI, 2020). O crescente aumento populacional gera uma demanda por alimentos na mesma proporção, posicionando a agropecuária como uma das principais atividades econômicas no mundo (CHAND MALI et al., 2020).

A fim de maximizar a produção de alimentos, a seguinte estratégia é utilizada na agricultura: o uso de fertilizantes (CHAND MALI et al., 2020). Tais fertilizantes, se utilizados de forma inadequada, como por exemplo, em quantidade maior do que a necessária, causam a deterioração da qualidade do solo (MANJUNATHA, 2016). Além disto, uma parte significativa dos mesmos não é absorvido pelas plantas e, conseqüentemente, sofre o processo de lixiviação no solo, podendo causar a poluição dos lençóis freáticos (CHAND MALI et al., 2020).

Ademais, o desenvolvimento sustentável ainda se apresenta como um grande desafio para a sociedade moderna. As populações continuam a crescer rapidamente, levando a um demasiado uso de recursos e conseqüentemente, uma grande geração de resíduos (SILVA et al., 2015). Em um mundo que demanda cada vez mais alimentos, a agropecuária é considerada uma das atividades econômicas mais relevantes. Logo, sua prática de forma sustentável é de extrema importância (LOPES, LOWERY & PEROBA, 2016).

Dentre as várias soluções sustentáveis, dispõe-se o uso de biodigestores. O biodigestor é um sistema de aproveitamento de biomassa, matéria orgânica de origem animal e vegetal, que utiliza a tecnologia da biodigestão anaeróbia para produção de biogás e biofertilizante, que são empregados como fonte de energia alternativa e adubação de cultivos, respectivamente. (AMARAL et al., 2004; COLDEBELLA et al., 2006; SAKAR et al., 2009; SAYED et al., 1988).

Adicionalmente, o biofertilizante possui uma composição complexa e variável, contendo tanto macro quanto micro nutrientes necessários para a nutrição e desenvolvimento vegetal, tais como o nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) (BALMANT, 2009; PEREIRA, 2009).

A sua composição química está diretamente ligada ao tipo de biomassa utilizada no processo de biodigestão. Por conta disso, é necessário realizar uma análise laboratorial para quantificação de NPK antes da sua utilização, já que o uso destas substâncias em

concentrações indevidas e quantidades excessivas pode acarretar diversos malefícios, como por exemplo, tornar o solo impróprio para o cultivo (WANG et al., 2014).

Neste contexto, a quantificação de NPK é essencial para o uso adequado de tais fertilizantes (LAVANYA et al., 2020). O método convencional de sensoriamento de NPK é a análise laboratorial, que apesar de apresentar resultados precisos, é feita de forma manual, demandando tempo e recursos (LAVANYA et al., 2020). Conseqüentemente, o desenvolvimento de sensores de NPK e o seu estudo é relevante.

1.1 Justificativa

É em meio à necessidade cada vez maior de práticas sustentáveis na agropecuária, com o intuito de sanar os problemas ambientais causados pela mesma, levando também em consideração a necessidade de otimização de sua produção, que as tecnologias que contribuem para a solução desses dois pontos se tornam essenciais.

As atividades agropecuárias geram resíduos orgânicos em parcelas altamente consideráveis, e tais resíduos, sem descarte correto, causam diversos problemas ambientais, como aumento de concentração de dióxido de carbono na atmosfera e contaminação de cursos d'água e lençóis freáticos (PEREIRA, 2009).

Partindo dessa premissa, o uso de biodigestores é de extrema relevância, pois através da biodigestão anaeróbica, se detém uma tecnologia bastante eficiente no aproveitamento de resíduos. Tal aproveitamento auxilia no saneamento ambiental, gerando biofertilizante (adubo), que contribui para o aumento e eficiência da produção agrícola e segurança alimentar, e biogás, que é utilizado como fonte de energia alternativa (MOURA, 2017; OLIVER et al., 2008).

Com foco na utilização do biofertilizante, é necessário garantir que o mesmo esteja com as concentrações devidas de NPK para a nutrição e desenvolvimento do solo e vegetais. Para a determinação dessas concentrações são realizadas análises físico-químicas em laboratório – espectrofotometria de absorção molecular para determinação de N e P, e espectrometria de emissão atômica para K. No entanto, tais análises requerem tempo e recursos (SØRENSEN et al., 2015).

Partindo dessa problemática, o desenvolvimento de sensores de NPK é bastante relevante. As principais técnicas utilizadas em sensores de NPK descritas na literatura envolvem um dos seguintes métodos: sensoriamento óptico e sensoriamento eletroquímico (LASKAR e MUKHERJEE, 2016; RAMANE et al., 2015). Estas técnicas são aplicadas para

o desenvolvimento de tecnologias para medição de NPK, como sensores de fibra óptica, sensores wireless e sistemas IoT (GAIKWAD e GALANDE, 2015; RAMANE et al., 2015).

No entanto, o número de estudos de desenvolvimento e/ou aperfeiçoamento de sensores de NPK na literatura é limitado. Portanto, trabalhos que abordem este tema têm bastante potencial.

1.2 Objetivo Geral

Estudar e analisar o sensoriamento óptico dos elementos nitrogênio, fósforo e potássio, presentes em biofertilizante, subproduto do processo da biodigestão anaeróbica dos resíduos produzidos pelas práticas de atividades agropecuárias.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Realizar revisão bibliográfica sobre tecnologias de sensoriamento de NPK para verificar a sua disponibilidade e variedade, como também lacunas a serem preenchidas;
- Investigar os espectros de absorção dos elementos nitrogênio, fósforo e potássio nas faixas de comprimento de onda da região ultravioleta e visível presentes em sensores ópticos;
- Identificar as faixas de comprimento de onda correlacionadas com a presença do nitrogênio, fósforo e potássio em amostras;
- Selecionar a curva de calibração com melhor sensibilidade analítica e previsão de dados para a quantificação da concentração de nitrogênio, fósforo e potássio em amostras;
- Analisar a influência dos elementos nitrogênio, fósforo e potássio na absorção e como estes interagem entre si em amostras multielementar;
- Considerar abordagens de sensoriamento para implementação em sensor óptico.

1.3 Estrutura do Trabalho

No Capítulo 2, é realizada uma revisão bibliográfica sobre o biofertilizante, suas características e vantagens. No mesmo capítulo é discorrido sobre trabalhos de sensores de NPK presentes na literatura, como também é feito um estudo sobre as técnicas de sensoriamento de NPK. No Capítulo 3, é descrita a metodologia adotada para este presente trabalho, assim como os materiais e métodos utilizados. No Capítulo 4, são mostrados e discutidos os resultados obtidos. Finalmente, no Capítulo 5, é apresentada a conclusão.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, é apresentado o alicerce teórico para o desenvolvimento do presente trabalho. São abordados os temas que compõem o trabalho em maiores detalhes: biofertilizante e sensoriamento/sensor de NPK.

2.1 Biofertilizante

O biofertilizante é um dos produtos obtidos a partir da biodigestão anaeróbica de resíduos provenientes das atividades agropecuárias, sejam eles provindos da lavoura ou dejetos de animais (WANG et al., 2014). A biodigestão anaeróbica é um processo que degrada a matéria orgânica dentro de um recipiente fechado (sem a presença de oxigênio), chamado de reator ou biorreator, com a presença de microrganismos anaeróbicos (HASSAN & ABDULSALAM, 2017; OSADOLOR, 2018; YUNUS et al., 2022).

O biorreator é um *container* projetado no qual os microrganismos, enzimas e células de plantas e/ou animais são fermentados em situações controladas para a conversão dos rejeitos orgânicos nos produtos de interesse - biogás e biofertilizante (OSADOLOR, 2018; YUNUS et al., 2022).

O biofertilizante fixa o nitrogênio atmosférico presente nos solos e o disponibiliza para as plantas. Ele também solubiliza as formas de fosfato e as tornam acessíveis aos vegetais (CHAVAN, 2019; JOEL et al., 2020; YUNUS et al., 2022).

Comparado aos adubos comerciais, ele apresenta os seguintes benefícios: torna o solo mais poroso, permitindo maior aeração em camadas mais fundas, pelo fato de favorecer o desenvolvimento de microrganismos benéficos a saúde do solo, o que propicia um maior crescimento e desenvolvimento dos vegetais (IZUMI et al., 2010; MOURA, 2017; YUNUS et al., 2022).

Há diversas vantagens no uso do biofertilizante. Ele aumenta a produção das colheitas, melhora a forma que as partículas dos solos ficam dispostas, reduz os custos de produção das atividades agropecuárias, protege o solo e plantas contra às secas e pestes e não apresenta contaminantes (AGARWAL et al., 2018; ALFA et al., 2014; CHAVAN, 2019; RAI & SHUKLA, 2020; ULUNMA, 2020; YUNUS et al., 2022).

Geralmente, este fertilizante se apresenta em forma líquida, tem pH próximo da neutralidade e uma complexa composição de nutrientes, destacando-se o nitrogênio, fósforo e potássio (MELO JÚNIOR, 2021; MOURA, 2017). Estes macro nutrientes, comumente

conhecidos como NPK, são os nutrientes mais importantes para o desenvolvimento do solo e das plantas (MOURA, 2017).

O nitrogênio é fundamental para a produção de clorofila, como também é um elemento essencial para as proteínas enzimáticas das plantas, que catalisam e regulam o processo biológico responsável pelo seu crescimento. O fósforo estimula o crescimento das raízes das plantas, portanto, interfere diretamente no desenvolvimento destas. O potássio é um dos nutrientes necessários para a realização da fotossíntese nas plantas, responsável também por regular os teores de água e troca de gás carbônico (CO₂), assim como produzir e transportar o açúcar, amido e proteínas, auxiliando no crescimento das folhas e qualidade dos frutos (LASKAR & MUKHERJEE, 2016; YUNUS et al., 2022).

Por conta disto, esses três nutrientes são os principais ingredientes em qualquer fertilizante. Como citado anteriormente, o biofertilizante apresenta em sua composição tais compostos. No entanto, as concentrações de NPK neste tipo de fertilizante estão diretamente ligadas ao tipo de biomassa utilizada no biodigestor, tornando-se necessária a medição desses elementos a fim de evitar consequentes desequilíbrios químicos, físicos e biológicos no solo provenientes do seu uso indevido (WANG et al., 2014; YUNUS et al., 2022).

2.2 Revisão de trabalhos sobre sensores de NPK disponíveis na literatura

Smolka et al. (2017) desenvolveram um sensor eletroquímico, que separa diferentes espécies de íons de uma amostra líquida, neste caso, os íons dos macronutrientes NPK - NO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻ e K⁺. O sensor utiliza a seguinte técnica: a amostra líquida é inserida em um tubo de capilaridade, que possui uma voltagem elétrica nas suas pontas que faz com que os íons da amostra migrem através do tubo; dentro do tubo se encontram os eletrodos de detecção, que produzem um eletroferograma que exhibe a concentração de íons passando pelos mesmos naquele momento, assim, quantificando-se a concentração de NPK na amostra. O sensor foi testado com amostras de solo - ele funciona com amostras líquidas, então há a necessidade de preparo da amostra de solo para a extração dos íons de interesse - e estas mesmas amostras foram enviadas para análise laboratorial a fim de comparar os resultados e verificar a precisão do sensor. Finalmente, quando comparado os seus resultados com os resultados da análise laboratorial, obtiveram-se bons resultados somente para a quantificação de N, já para P e K não se conseguiram resultados precisos. A justificativa para tal, de acordo com os autores, foi que a solução utilizada para a extração dos íons da amostra de solo não foi eficiente para P e K.

Lavanya et al. (2020) desenvolveram um sistema IoT (*Internet of Things*), que inclui um sensor de NPK, com a finalidade de comunicar aos agricultores quando o solo necessita de correção de nutrientes, como também informar a quantidade necessária de fertilizante para corrigir o mesmo. Quanto ao sensor de NPK, os autores produziram um sensor óptico, constituído por 4 LEDs, um LDR (*Light Dependent Resistor*) e quatro resistores. A técnica utilizada funciona da seguinte forma: o sensor incide uma luz no solo a ser testado; a depender da concentração de nutrientes NPK presente, a amostra de solo refletirá uma certa quantidade de luz. Esta quantidade de luz refletida é absorvida pelo LDR pelo princípio de fotocondutividade e assim, se quantifica a concentração de NPK em Volt (V). O sensor quantifica os elementos NPK simultaneamente e o resultado gerado de acordo com a concentração destes é de muito baixo, baixo, médio, alto e muito alto. Os autores não verificaram a precisão dos resultados comparando-os com resultados de análises laboratoriais.

Masrie et al. (2017) propuseram um sensor NPK composto por três LEDs, um fotodiodo, um refletor, um microcontrolador e um display. A técnica utilizada de sensoriamento de NPK funciona da seguinte forma: as luzes de LEDs – com faixas de comprimento de onda de 460-485 nm, de 500-574 nm e de 635-660 nm, para detecção de nitrogênio, fósforo e potássio, respectivamente - incidem nas amostras de solo. A luz transmitida pelas amostras atinge um refletor, que permite que a luz passe novamente por ela, duplicando o caminho óptico. O fotodiodo detecta a quantidade de luz, após ela passar pela amostra, e converte esta quantidade em corrente. Os resultados obtidos pelo fotodiodo são processados pelo microcontrolador e exibidos no display. O trabalho propõe o uso de um refletor para aumentar o caminho óptico e, conseqüentemente, a quantidade de luz absorvida. É observado que o aumento do caminho óptico melhora a sensibilidade do sensor. Entretanto, o trabalho não apresenta curva que relaciona as concentrações de nitrogênio, fósforo e potássio e a tensão no fotodiodo, o que dificulta verificar a possibilidade do uso da tecnologia como sensor de NPK.

Tolentino et al. (2020) desenvolveram um dispositivo composto por um sensor de NPK, um sensor de pH, um sensor de umidade, um sensor de temperatura, microprocessadores e um display para a monitoração da qualidade do solo. Quanto ao sensor NPK, os autores desenvolveram um sensor eletroquímico. A técnica usada para a quantificação de NPK funciona da seguinte forma: o dispositivo desenvolvido é inserido no solo a ser estudado; em contato com o solo, ele libera uma solução química para que os eletrodos do sensor possam fazer a medição da concentração dos íons dos elementos NPK

presentes na amostra. Por fim, os autores testaram o dispositivo e constataram a precisão dos resultados obtidos, concluindo que o dispositivo tem uma margem de erro de 12%.

Masrie et al. (2018) criaram um sensor óptico para quantificação de NPK composto por 3 LEDs modulados em 1 kHz com comprimentos de onda de 470 nm, de 950 nm e de 660 nm para detectar a presença de nitrogênio, fósforo e potássio, respectivamente, um fotodiodo, um circuito de condicionamento de sinal, um microcontrolador e um recipiente para a inserção das amostras de solo a serem estudadas. As luzes LEDs incidem sobre a amostra, a quantidade de luz transmitida é captada pelo fotodiodo que emite resultados que são processados pelo circuito de condicionamento de sinal, como também pelo microcontrolador, assim, quantificando-se as concentrações de NPK presentes a partir da absorção da luz para cada componente NPK. Os autores notaram que com o aumento da concentração das substâncias, aumenta-se a absorção da luz. Entretanto, novamente, não são construídas curvas de absorbância dos elementos e nem feita a sua correlação.

Sun et al. (2019) desenvolveram um sistema de sensoriamento de NPK composto com por uma câmera, um *kinet* e um tripé. O sistema captura fotos de plantas (especificamente de plantas de tomate) de vários ângulos diferentes e fazem a reconstrução de um modelo 3D multiespectral para estimar a concentração de NPK presente nas plantas. Após tal reconstrução, os autores constroem modelos de predição de NPK através de algoritmos já desenvolvidos na literatura. Os dados de entrada do sistema são as médias de refletância do modelo multiespectral da planta e os dados de saída são as quantias de NPK. É um método indireto de quantificar NPK e não destrutivo para a planta. Por fim, os autores não verificaram a precisão dos resultados obtidos comparando-os com análises laboratoriais.

Sørensen et al. (2015) propuseram um sensor de NPK que utiliza a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) para monitoração de NPK presente em biofertilizante de origem animal. O sensor é compacto e composto por uma bobina de RMN no seu centro, ímã, sonda, FPGA (circuito integrado) e amplificador de potência. O sensor possui também um orifício no seu centro, que é por onde a amostra de biofertilizante entra para ser analisada e depois é rejeitada. Finalmente, os autores verificaram a precisão dos resultados obtidos pelo sensor comparando os mesmos com análises de laboratório e constataram bons resultados - desvio padrão entre os resultados obtidos pelo sensor e análises laboratoriais é 0,28 g/L para N, 0,20 g/L para P e 0,51 g/L para K.

Monteiro-Silva et al. (2019) desenvolveram um sensor óptico que utiliza a técnica de espectroscopia para quantificação das concentrações de NPK presentes tanto em amostras sólidas como líquidas. O sensor é um sistema de bancada compacto formado por uma fonte de

luz com lâmpadas de deutério e tungstênio, um espectrômetro, um feixe de fibra óptica de transmissão UV e uma sonda de reflexão com fenda de aço inoxidável para inserção em amostras e/ou de câmaras de amostra. Os autores fizeram diversos ensaios utilizando amostras de soluções fertilizadas, verificando se havia interferência de outros nutrientes no sensoriamento das substâncias NPK. Para mitigar tais interferências, os autores propuseram uma correção de resultado através de procedimentos de iteração em *hardware* e *software* (inteligência artificial). Por fim, a faixa de comprimento de onda correlacionada com a detecção do nitrogênio foi de 302-352 nm, já a do fósforo e do potássio, de 320–400 nm.

Shylaja e Veena (2017) propuseram um sistema IoT formado por um sensor de NPK, um microcontrolador e microprocessadores para a monitoração em tempo real das concentrações de NPK presentes no solo. Em adição, o sensor de NPK utilizado no sistema é um sensor eletroquímico – quando o sensor é inserido no solo, ele libera uma solução química, que leva a uma alteração na tensão do eletrodo presente no sensor. Esta diferença de tensão medida pelo eletrodo é mapeada pelo microcontrolador e pelos microprocessadores e assim, as concentrações de NPK são quantificadas. Por fim, os autores não apresentaram resultados de testes para verificação da precisão do sensor de NPK.

Madhumathi et al. (2020) desenvolveram um sistema IoT composto por sensores de umidade, temperatura, pH e NPK, um microcontrolador e um módulo (*NodeMCU*) que envia os dados recebidos dos sensores para a nuvem de armazenamento de dados com o intuito de monitorar a qualidade do solo em tempo real. Quanto ao sensor de NPK utilizado no sistema, é um sensor eletroquímico que utiliza a mesma técnica descrita no trabalho de Shylaja e Veena (2017) para a quantificação das concentrações de NPK presentes no solo. Finalmente, os autores não compararam os resultados obtidos pelo sensor de NPK com análises laboratoriais para verificar a precisão do mesmo.

Madhura et al. (2017) propuseram um sistema IoT composto por sensores de temperatura, umidade, NPK, um microcontrolador e um módulo para comunicação *wireless* com o objetivo de gerenciar a qualidade do solo em tempo real. O sensor de NPK utilizado no sistema é um sensor eletroquímico. A técnica utilizada para quantificação de NPK é similar as técnicas apresentadas por Shylaja e Veena (2017) e Madhumathi et al. (2020), mas os autores utilizaram uma proteção para a membrana dos eletrodos a fim de prolongar a vida útil do mesmo. Por fim, os autores não verificaram a precisão do sensor de NPK comparando os seus resultados obtidos com análises de laboratório.

Fan et al. (2022) desenvolveram um sensor óptico de NPK, para utilização em amostras de solo, constituído de lâmpadas de LED, fotodiodo, conversor ADC (*analog-to-*

digital) e microcontrolador. As três lâmpadas de LED utilizadas emitem radiação eletromagnética de comprimento de onda de 438-490 nm para a detecção de nitrogênio, 528-579 nm para fósforo e 605-650 nm para potássio. O sensor tem um mecanismo que permite o sensoriamento individual dos elementos - quando a lâmpada de LED utilizada para detecção de nitrogênio está ligada, o fotodiodo correspondente para tal detecção (luz de comprimentos de onda de 438-490 nm) é o único ligado, assim, detectando-se apenas o elemento N; o mesmo ocorre para a detecção de fósforo e de potássio, desta forma, conseguindo-se a detecção individual de cada um dos elementos. Os autores testaram o sensor em diferentes amostras de solo e compararam os resultados obtidos com análises laboratoriais. Averiguaram-se resultados bem próximos uns dos outros, o que permitiu constatar-se a utilidade e eficiência do sensor.

2.2.1 Comparativo dos estudos de sensores de NPK

Smolka et al. (2017), Tolentino et al. (2020), Shylaja e Veena (2017), Madhumathi et al. (2020) e Madhura et al. (2017) utilizaram sensores eletroquímicos para a quantificação dos nutrientes NPK presentes no meio a ser estudado. Enquanto Smolka et al. (2017) desenvolveram um sensor para amostras líquidas que precisam de preparo antes de serem analisadas, o que demanda mais tempo e recursos para a quantificação de NPK, Tolentino et al. (2020), Shylaja e Veena (2017), Madhumathi et al. (2020) e Madhura et al. (2017) apresentaram sensores que são utilizados diretamente na amostra de solo a ser estudada, o que torna o processo de sensoriamento de NPK mais rápido. Todavia, Smolka et al. (2017) e Tolentino et al. (2020) foram os únicos autores deste grupo que apresentaram resultados de precisão. Os resultados apresentados por Smolka et al. (2017) mostram uma boa precisão para a quantificação de N (98,5%), mas o sensor não gerou resultados significados para P e K, o que indica que o sensor desenvolvido ainda deve ser aprimorado para se tornar eficiente. Já os resultados apresentados por Tolentino et al. (2020) indicam uma boa eficiência do sensor, com uma margem de erro de 12%, mas esta eficiência deve ser aprimorada para uma quantificação de NPK mais precisa. Como Shylaja e Veena (2017), Madhumathi et al. (2020) e Madhura et al. (2017) não apresentaram resultados de precisão, não é possível afirmar que os seus sensores desenvolvidos são eficientes para a quantificação de NPK.

Lavanya et al. (2020), Masrie et al. (2017), Masrie et al. (2018), Monteiro-Silva et al. (2019) e Fan et al. (2022) desenvolveram sensores ópticos para a quantificação das concentrações de NPK no ambiente a ser estudado. Lavanya et al. (2020), Masrie et al.

(2017), Masrie et al. (2018) e Fan et al. (2022) utilizaram técnicas para medição de NPK similares. Os sensores desenvolvidos por Masrie et al. (2017) e Masrie et al. (2018) necessitam de coleta de amostra para o sensoriamento de NPK, o que demanda mais tempo para o processo de quantificação dos nutrientes, enquanto Lavanya et al. (2020) e Fan et al. (2022) propuseram um sensor de medição direta, o que torna a análise mais rápida. Monteiro-Silva et al. (2019) desenvolveram um sensor de quantificação de NPK que sana as seguintes lacunas: interferências na medição por outros nutrientes presentes na amostra, limites de detecção e quantificação, e capacidade de ser utilizado tanto em soluções aquosas (o sensor é usado de forma direta) como sólidas (necessidade de coleta de amostra), o que torna o processo de sensoriamento de NPK mais preciso e ágil. Por fim, com exceção de Fan et al. (2022), todos os autores deste grupo não apresentaram resultados de precisão dos seus sensores desenvolvidos, conseqüentemente, não é possível afirmar que tais sensores quantificam os nutrientes NPK de forma precisa.

Sun et al. (2019) e Sørensen et al. (2015) propuseram sensores de NPK que utilizam técnicas alternativas às técnicas mais utilizadas na literatura (sensores eletroquímicos e ópticos). Sun et al. (2019) desenvolveram uma técnica de quantificação de NPK por imagem, uma técnica não destrutiva, podendo apenas ser utilizada em plantas. Esta técnica quantifica os nutrientes NPK de forma indireta e demanda recursos (equipamentos caros) e tempo por sua complexidade, por conta da utilização de modelos de predição através de algoritmos. Além disto, a margem de erro no sensoriamento de NPK pode ser alta, a depender do ângulo da foto, o que gera instabilidade nos modelos de predição. Sun et al. (2019) não apresentaram os resultados de precisão do sensor desenvolvido, desta forma, não é possível afirmar que o mesmo quantifica NPK precisamente.

Adicionalmente, Sørensen et al. (2015) desenvolveram um sensor que utiliza a técnica de Ressonância Magnética Nuclear para a quantificação de NPK em amostras líquidas de biofertilizante. Esta técnica apresentou resultados rápidos com boa precisão – o desvio padrão entre os resultados obtidos pelo sensor e análises laboratoriais foi de 0,28 g/L para N, 0,20 g/L para P e 0,51 g/L para K -, no entanto, o equipamento utilizado tem um custo relativamente alto e é necessário assegurar a estabilidade de campos magnéticos para diminuir a margem de erro no sensoriamento de NPK.

Finalmente, fica claro que mesmo as técnicas mais recentes de sensoriamento de NPK não superam todos os desafios apresentados nesta área de estudo. Ainda ficam lacunas a serem preenchidas, tais como o desenvolvimento de sensores que possam ser utilizados em meios líquidos e sólidos, sem necessidade de coleta de amostra, o custo/benefício de tais

sensores, como também seus limites de detecção e suas capacidades de quantificar NPK com um alto nível de precisão sem comprometer a sua portabilidade e integração com outros dispositivos/sistemas.

Acredita-se que mais pesquisas são necessárias para o desenvolvimento de sensores de NPK ou para a otimização dos sensores já existentes a fim de sanar as lacunas descritas acima. Ademais, através desta revisão foi observado:

- Uma forte tendência no uso de sensores de NPK integrados em sistema IoT para a monitoração da qualidade do solo;
- Predileção de desenvolvimento de sensores eletroquímicos e ópticos, tendência que já se mostrava presente na área de estudo nos últimos anos;
- Necessidade de desenvolvimento de sensores mais versáteis, que quantificam NPK presente tanto em meios líquidos como sólidos;
- Carência de sensores que calculam as concentrações de NPK através do seu uso diretamente no meio, sem necessidade de coleta de amostra;
- Urgência de estudos que verificam a precisão dos sensores de NPK desenvolvidos assim como o seu aprimoramento.

2.3 Técnicas para quantificação de NPK: Sensoriamento óptico

A técnica mais convencional para a quantificação de NPK é a análise físico-química em laboratório. Apesar de produzir bons resultados, não é o método mais prático para a precisão em fertilização, já que apresenta um alto custo e demora para análise de resultado (LASKAR & MUKHERJEE, 2016).

Neste contexto, foram desenvolvidas técnicas e tecnologias para medição de NPK nos últimos anos. Como foi visto, uma das principais técnicas estudadas é o sensoriamento óptico devido à sua eficiência, alta sensibilidade, seletividade e carácter não destrutivo nas análises (POTDAR et al., 2021; STEINEGGER, WOLFBEIS & BORISOV, 2020). Por conta disto, é a técnica utilizada neste presente trabalho.

O sensoriamento óptico constitui-se na utilização de um aparelho, chamado de sensor óptico, que irradia radiação eletromagnética em amostras para detectar e medir moléculas para diversas aplicações (PAUL et al., 2022). O sensor óptico consiste, basicamente, de uma fonte de luz, um meio/ambiente de detecção e um detector que identifica e mede as variações nas frequências e/ou comprimentos de onda das radiações

eletromagnéticas transmitidas pelas moléculas em estudo (PAUL et al., 2022). O sensor óptico traduz tais variações, que são consequentes da interação da luz com as moléculas presentes na amostra em estudo, em medidas quantitativas e/ou qualitativas referentes ao objeto de análise (LAW et al., 2020).

Outrossim, o sensoriamento óptico utiliza técnicas de espectroscopia, reflectometria e fluorimetria para a detecção de substâncias. Destas, a espectroscopia apresenta uma maior variedade e por conta disto, é a mais empregada (STEINEGGER, WOLFBEIS & BORISOV, 2020).

A espectroscopia de absorção é uma técnica analítica amplamente usada no sensoriamento óptico. Ela analisa amostras através da interação de ondas eletromagnéticas com a matéria, com o intuito de identificar as estruturas moleculares da amostra em estudo, como também, determinar os compostos orgânicos e inorgânicos de forma qualitativa e/ou quantitativa (CORUJO et al., 2018; DIOGENES FILHO, 2016).

Através da Mecânica Quântica, é possível estudar tal interação. A teoria quântica de Max Planck, mostrada em (1), é utilizada para analisar os processos de absorção e emissão:

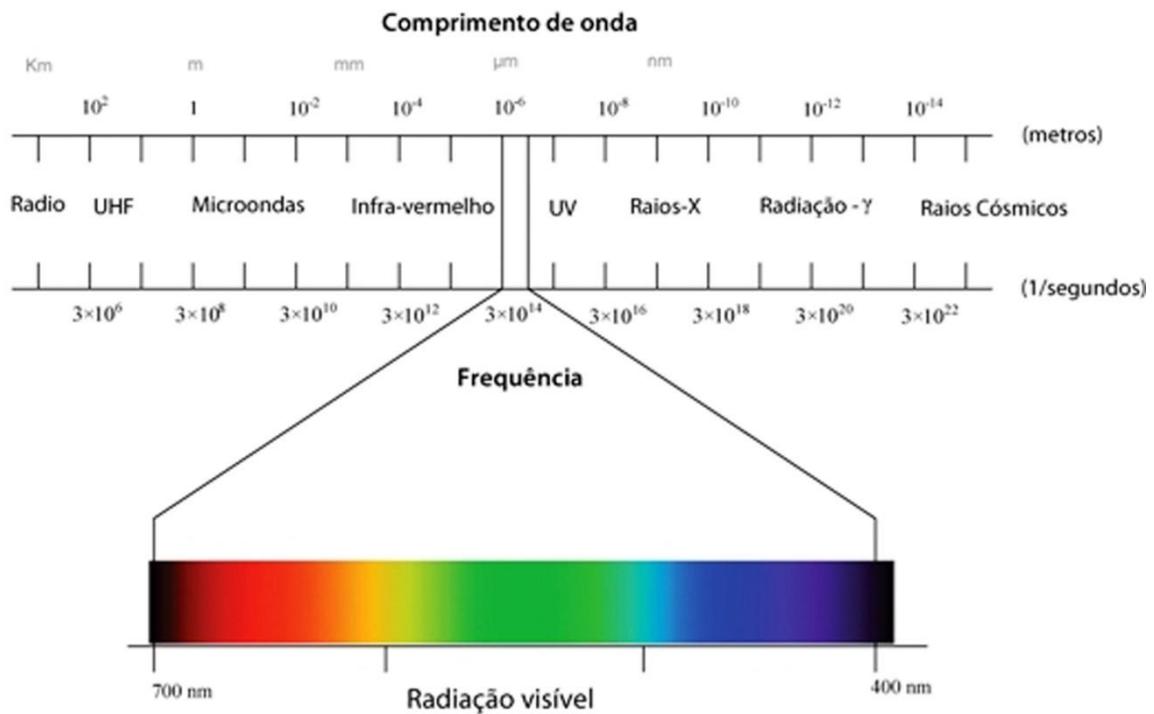
$$E_2 - E_1 = E = hv = hc/\lambda \quad (1)$$

Na equação acima, E_2 representa o estado da matéria com mais energia, chamado de estado excitado. Já E_1 se refere ao estado de menor índice energético, chamado de estado fundamental. A diferença entre estes estados de energia é igual à quantidade de energia absorvida ou emitida pelo elemento em estudo, representada por E , h é a constante de Planck ($6,624 \times 10^{-34}$ J.s), ν é a frequência da luz incidente, expressa em Hertz, c é a velocidade da luz no vácuo e λ é o comprimento de onda em nm (OMIDO, 2014).

Analisando a equação de Max Planck, é possível concluir os seguintes pontos: a frequência é diretamente proporcional à energia; e, o comprimento de onda é inversamente proporcional à energia. Assim, pode-se dizer que quanto maior a frequência, maior a energia absorvida/emitida e menor o comprimento de onda.

A matéria pode absorver a energia eletromagnética em diversas regiões do espectro eletromagnético, tais como o ultravioleta (UV), o visível (VIS) e o infravermelho (ALDABIB & EDIBEIB, 2020). As faixas de comprimento de onda do espectro são ilustradas na Figura 1:

Figura 1 – Regiões do Espectro Eletromagnético



Fonte: Rodrigues & Brizola (2019, p. 3).

Adicionalmente, um conceito essencial para a técnica de espectroscopia de absorção é a lei de Lambert-Beer. Esta lei correlaciona a concentração de uma espécie absorvente com a sua absorbância (YUSOF et al., 2016). Através da interação da radiação eletromagnética com uma amostra, como ilustrado pela Figura 2, a lei de Lambert-Beer permite que se calcule a absorção de luz pelo elemento em estudo através das seguintes relações (YUSOF et al., 2016):

$$T = I/I_0 \quad (2)$$

$$A = -\log T = -\log I/I_0 = abc \quad (3)$$

Onde:

T = transmitância;

A = Absorbância;

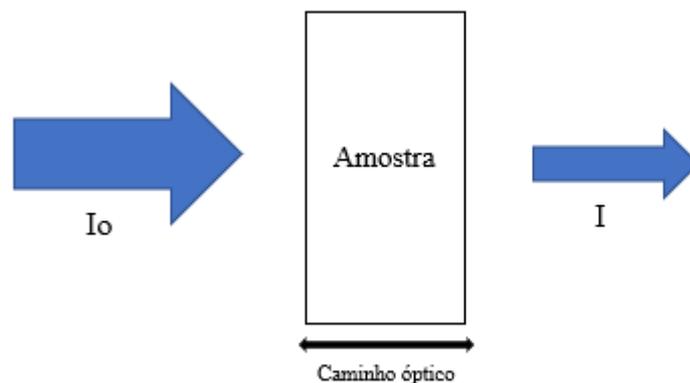
I_0 = Intensidade da radiação eletromagnética incidente;

I = Intensidade da radiação eletromagnética transmitida pela amostra;

a = coeficiente de absorvidade;

b = caminho óptico;

c = concentração da espécie química absorvente (HARDESTY & ATTILI, 2010; MOHAMAD & MANAP, 2015; YUSOF et al., 2016).

Figura 2 – Interação da radiação eletromagnética com uma amostra

Fonte: Autora (2023).

A transmitância, T , é a fração da radiação eletromagnética transmitida pela amostra, enquanto a absorbância, A , é a intensidade de luz absorvida pela mesma. Através das Equações 2 e 3, pode-se observar que a transmitância e absorbância se relacionam de maneira inversamente proporcional. Portanto, quanto maior a absorbância apresentada pela amostra, menor será a sua transmitância e vice-versa (HARDESTY & ATTILI, 2010; YUSOF et al., 2016).

A lei de Lambert-Beer estabelece que a absorbância é proporcional a concentração da espécie química presente na amostra em estudo e ao caminho óptico percorrido pela radiação eletromagnética incidente, conforme explicitado pela Equação 3. Ademais, o coeficiente de absorvidade é uma característica intrínseca de cada elemento. Portanto, através da lei, é possível medir a absorbância de uma amostra específica e inferir a sua concentração (SVANBERG, 2004; YUSOF et al., 2016).

É importante salientar que os princípios da lei de Lambert-Beer são válidos somente para:

- Radiação eletromagnética monocromática;
- Soluções diluídas – distribuição homogênea das moléculas na amostra;
- Ausência de espalhamento de luz na amostra;
- Ausência de reações fotoquímicas e deslocamentos de equilíbrio químico na amostra;

• Passagem completa da radiação eletromagnética incidente pela amostra (MÄNTELE & DENIZ, 2016).

Em adição, a energia fornecida pela radiação eletromagnética incidente provoca transições nas espécies químicas - transição de um estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado) -, sendo estas responsáveis pelo processo de absorção de luz (MÄNTELE & DENIZ, 2016). As moléculas podem sofrer transições nucleares, eletrônicas, vibracionais, rotacionais e de spin, a depender da frequência da radiação (SKOOG et al., 2004), conforme ilustrado pela Tabela 1.

Tabela 1 – Transições moleculares de acordo com a radiação incidente

Região do espectro eletromagnético	Transição
Raios Gama	Nuclear
Raios X	Eletrônica
Ultravioleta e Visível	Eletrônica
Infravermelho	Vibracional e Rotacional
Microondas	Rotacional
Ondas de Rádio	Spin

Fonte: Autora (2023).

Quanto maior a energia da radiação eletromagnética, mais significativa será a transição molecular sofrida, como também, quanto menor o nível de energia da radiação, menos significativa será a transição molecular.

Por conta disto, na técnica de espectroscopia de absorção, as regiões do espectro mais amplamente utilizadas para a realização de análises são o ultravioleta, o visível e o infravermelho, pois são regiões que apresentam níveis “intermediários” de energia e as análises podem ser feitas de forma mais viável - radiações de comprimento de onda inferior a 190 nm (alto nível energético) causam reações químicas em todas as matérias (inclusive nas matérias utilizadas para conter e/ou dissolver a amostra a ser estudada, por exemplo), como também, os materiais utilizados para análise nesta região do espectro são limitados e custosos, enquanto que radiações de comprimento de onda muito longos (baixo nível energético) não causam transições moleculares significativas para serem facilmente detectadas (MONTEIRO-SILVA et al., 2019).

Os estudos de sensoriamento óptico de NPK visam determinar as regiões do espectro eletromagnético em que os elementos nitrogênio, fósforo e potássio mais absorvem energia para correlacionar a absorvância dessas substâncias com comprimentos de onda específicos e assim, determinar a concentração destes elementos.

As regiões do espectro utilizadas para as análises deste trabalho foram o ultravioleta e o visível (UV-Vis). Nas regiões UV (100-380 nm) e Vis (380-780 nm), as moléculas sofrem transições moleculares eletrônicas, que podem ser do tipo $\sigma \Rightarrow \sigma^*$, $n \Rightarrow \sigma^*$, $\pi \Rightarrow \pi^*$ e $n \Rightarrow \pi^*$ (DIOGENES FILHO, 2016). A transição eletrônica $\sigma \Rightarrow \sigma^*$ é a que demanda maior índice energético para ocorrer, seguida da transição $n \Rightarrow \sigma^*$, $\pi \Rightarrow \pi^*$ e $n \Rightarrow \pi^*$ (DIOGENES FILHO, 2016).

Finalmente, abordados os fundamentos teóricos necessários para o entendimento deste trabalho, prossegue-se para o próximo capítulo, Capítulo 3, em que são expostos os materiais e métodos usados para o desenvolvimento do estudo.

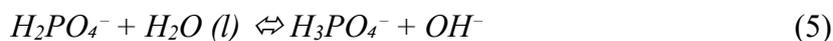
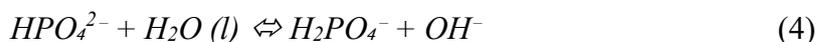
3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho é constituído por duas etapas. A primeira etapa consiste na análise dos espectros de absorção de amostras de nitrogênio, fósforo e potássio (elementos dispostos individualmente). A segunda etapa compreende a realização de análises de amostras multielementar de nitrogênio, fósforo e potássio, com o intuito de simular o meio multinutriente disposto no biofertilizante e verificar como o sensoriamento óptico de NPK pode ser proposto. As análises são feitas com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis, da marca *Shimadzu*, modelo *UV-1900i* e do *software* *Origin*, da marca *OriginLab*.

Ademais, são elaboradas soluções de amônio (NH_4^+), fosfato (PO_4^{3-}) e potássio (K^+) - amônio e fosfato são utilizados para as análises, pois são fontes de nitrogênio e fósforo, respectivamente, no biofertilizante (OLIVEIRA et al., 2022) – e água destilada (H_2O) para as análises. Os reagentes utilizados como fonte de NH_4^+ , PO_4^{3-} e K^+ são o cloreto de amônio, NH_4Cl , fosfato de sódio bibásico, Na_2HPO_4 , e cloreto de potássio, KCl , respectivamente.

É importante ressaltar que o solvente escolhido para todas as amostras, individual e multielementar, é a água destilada, pois esta possui o pH próximo à neutralidade (RASTEGAR et al., 2020), conforme o pH do biofertilizante (MELO JÚNIOR, 2021; MOURA, 2017).

O pH do solvente próximo à neutralidade garante a predominância das espécies químicas de interesse, em particular o amônio (NH_4^+) e o hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}), uma vez que valores de pH ajustados para condições ácidas ou básicas deslocarão os equilíbrios químicos que tais espécies participam - explicitados em 3, 4 e 5, referentes ao equilíbrio químico do cloreto de amônio, NH_4Cl , e fosfato de sódio bibásico, Na_2HPO_4 , respectivamente -, o que leva a uma alteração das características espectrais de absorção molecular. O equilíbrio químico do cloreto de potássio, KCl , não sofre influência do pH.



3.1 Amostra individual: amostras de nitrogênio, fósforo e potássio

Amostras de amônio (NH_4^+), fosfato (PO_4^{3-}) e potássio (K^+) são preparadas em diferentes concentrações para análise elementar individual no espectrofotômetro.

3.1.1 Amostra individual de nitrogênio: amônio

Os reagentes utilizados para a obtenção do amônio para análise são o cloreto de amônio (NH_4Cl) e água destilada (H_2O). Primeiramente, pesam-se 0,594 gramas de NH_4Cl em um béquer de 100 mL em uma balança analítica (Figura 3). Após a aferição, adiciona-se 100 mL de água destilada no recipiente.

Figura 3 – Cloreto de amônio



Fonte: Autora (2023).

Acondicionam-se o cloreto de amônio e a água destilada em um balão volumétrico de 1000 mL e, em seguida, completa-se o reservatório com água destilada até a medição do menisco. A solução obtida deste procedimento é equivalente a concentração de 200 ppm ($\text{NH}_4^+ = 200$ ppm). O procedimento de diluição é executado para obter-se outras quatro soluções de concentrações de 160 ppm, 120 ppm, 80 ppm e 40 ppm (Figura 4), com o intuito de conseguir-se uma análise mais eficaz.

Figura 4 – Soluções de amônio



Fonte: Autora (2023).

Outrossim, para a solução de 160 ppm, adiciona-se 800 mL da solução de 200 ppm em um balão volumétrico de 1000 mL, em seguida, preenche-o até a medição do menisco com água destilada. O mesmo procedimento é realizado para as soluções de 120 ppm, 80 ppm e 40 ppm, utilizando-se 750 mL da solução de 160 ppm, 670 mL da solução de 120 ppm e 500 mL da solução de 80 ppm, respectivamente. O processo de preparo das amostras encontra-se ilustrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Preparo das amostras de amônio

Solução	Procedimento
200 ppm de NH_4^+	0,594 g de NH_4Cl + 1000 mL de água destilada
160 ppm de NH_4^+	800 mL da solução de 200 ppm de NH_4^+ + 200 mL de água destilada
120 ppm de NH_4^+	750 mL da solução de 160 ppm de NH_4^+ + 250 mL de água destilada
80 ppm de NH_4^+	670 mL da solução de 120 ppm de NH_4^+ + 330 mL de água destilada
40 ppm de NH_4^+	500 mL da solução de 80 ppm de NH_4^+ + 500 mL de água destilada

Fonte: Autora (2023).

3.1.2 Amostra individual de fósforo: fosfato

Os reagentes utilizados para adquirir o fosfato para análise são o fosfato de sódio bibásico (Na_2HPO_4) e água destilada (H_2O). Inicialmente, pesam-se 0,149 gramas de Na_2HPO_4 em um béquer de 100 mL em uma balança analítica (Figura 5). Posteriormente a aferição, adiciona-se 100 mL de água destilada no recipiente.

Figura 5 – Fosfato de sódio bibásico



Fonte: Autora (2023).

Em seguida, insere-se a solução de fosfato de sódio bibásico e água destilada em um balão volumétrico de 1000 mL e completa-o com água destilada até a medição do menisco. A solução resultante deste procedimento é equivalente a concentração de 100 ppm ($\text{PO}_4^{3-} = 100$ ppm). O procedimento de diluição é elaborado para obter-se outras quatro concentrações, 80 ppm, 60 ppm, 40 ppm e 20 ppm (Figura 6), para uma análise efetiva.

Figura 6 – Soluções de fosfato



Fonte: Autora (2023).

Adicionalmente, para obter a solução de 80 ppm, adiciona-se 800 mL da solução de 100 ppm em um balão volumétrico de 1000 mL, preenchendo-o até a medição do menisco com água destilada. O mesmo procedimento é realizado para as soluções de 60 ppm, 40 ppm e 20 ppm utilizando-se 750 mL da solução de 80 ppm, 670 mL da solução de 60 ppm e 500 mL da solução de 40 ppm, respectivamente. O método de preparo das amostras encontra-se ilustrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Preparo das amostras de fosfato

Solução	Procedimento
100 ppm de PO_4^{3-}	0,149 g de Na_2HPO_4 + 1000 mL de água destilada
80 ppm de PO_4^{3-}	800 mL da solução de 100 ppm de PO_4^{3-} + 200 mL de água destilada
60 ppm de PO_4^{3-}	750 mL da solução de 80 ppm de PO_4^{3-} + 250 mL de água destilada
40 ppm de PO_4^{3-}	670 mL da solução de 60 ppm de PO_4^{3-} + 330 mL de água destilada
20 ppm de PO_4^{3-}	500 mL da solução de 40 ppm de PO_4^{3-} + 500 mL de água destilada

Fonte: Autora (2023).

3.1.3 Amostra individual de potássio

Os reagentes utilizados para adquirir o potássio para análise são o cloreto de potássio (KCl) e água destilada (H₂O). Para iniciar, pesam-se 0,572 gramas de KCl dentro de um béquer de 100 mL em uma balança analítica e realiza-se a aferição (Figura 7). Em seguida, utiliza-se a água destilada para completar o volume restante do béquer.

Figura 7 – Cloreto de potássio



Fonte: Autora (2023).

Introduz-se a solução líquida obtida em um balão volumétrico de 1000 mL e completa-se o recipiente com água destilada até a medição do menisco. A solução resultante deste procedimento é equivalente a concentração de 300 ppm ($K^+ = 300$ ppm). O procedimento de diluição é realizado para obter-se outras quatro concentrações, 240 ppm, 180 ppm, 120 ppm e 60 ppm (Figura 8), para análise detalhada.

Figura 8 – Soluções de potássio



Fonte: Autora (2023).

Ademais, para produzir a solução de 240 ppm, adiciona-se 800 mL da solução de 300 ppm em um balão volumétrico de 1000 mL, preenchendo-o até a medição do menisco com água destilada. O mesmo procedimento é efetuado para as soluções de 180 ppm, 120 ppm e 60 ppm, utilizando-se 750 mL da solução de 240 ppm, 670 mL da solução de 180 ppm e 500 mL da solução de 120 ppm, respectivamente. O modo de preparo das amostras encontra-se ilustrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Preparo das amostras de potássio

Solução	Procedimento
300 ppm de K ⁺	0,572 g de KCl + 1000 mL de água destilada
240 ppm de K ⁺	800 mL da solução de 300 ppm de K ⁺ + 200 mL de água destilada
180 ppm de K ⁺	750 mL da solução de 240 ppm de K ⁺ + 250 mL de água destilada
120 ppm de K ⁺	670 mL da solução de 180 ppm de K ⁺ + 330 mL de água destilada
60 ppm de K ⁺	500 mL da solução de 120 ppm de K ⁺ + 500 mL de água destilada

Fonte: Autora (2023).

3.2 Amostra multielementar: amostras de nitrogênio, fósforo e potássio

Soluções de amônio (NH_4^+), fosfato (PO_4^{3-}) e potássio (K^+) são preparadas em diferentes concentrações para análise multielementar no espectrofotômetro. São elaboradas soluções superconcentradas de concentração de 1.000 ppm de amônio (NH_4^+), fosfato (PO_4^{3-}) e potássio (K^+), cada, para o preparo das amostras multielementar.

Preparam-se as soluções de 1.000 ppm de cada elemento por conta das diversas diluições que devem ser realizadas para as amostras multielementar, com o intuito de garantir a fidedignidade das concentrações das substâncias nas amostras.

3.2.1 Solução superconcentrada de amônio

Os reagentes utilizados para a obtenção da solução superconcentrada de amônio para análise multielementar são o cloreto de amônio (NH_4Cl) e água destilada (H_2O). Pesam-se 11,88 gramas de NH_4Cl em um béquer de 100 mL em uma balança analítica (Figura 9).

Figura 9 – Cloreto de amônio para 1.000 ppm de amônio



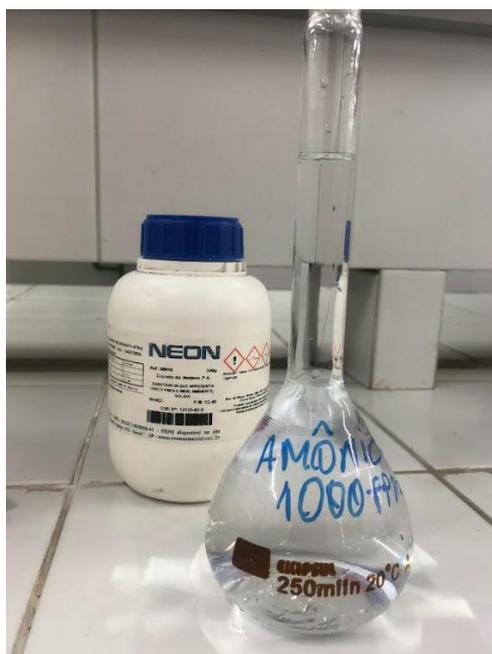
Fonte: Autora (2023).

Após a aferição, adiciona-se 100 mL de água destilada no recipiente. Insere-se a solução de cloreto de amônio e água destilada em um balão volumétrico de 250 mL e, após isto, completa-se o recipiente com água destilada até a medição do menisco (Tabela 5). A solução obtida deste procedimento é equivalente a concentração de 1.000 ppm ($\text{NH}_4^+ = 1.000$ ppm) – Figura 10.

Tabela 5 – Preparo da amostra superconcentrada de amônio

Solução	Procedimento
1.000 ppm de NH_4^+	11,88 g de NH_4Cl + 250 mL de água destilada

Fonte: Autora (2023).

Figura 10 – Amônio 1.000 ppm

Fonte: Autora (2023).

3.2.2 Solução superconcentrada de fosfato

Os reagentes utilizados para adquirir a solução superconcentrada de fosfato para análise multielementar são o fosfato de sódio bibásico (Na_2HPO_4) e água destilada (H_2O). Pesam-se 5,96 gramas de Na_2HPO_4 em um béquer de 100 mL em uma balança analítica (Figura 11).

Figura 11 – Fosfato de sódio bibásico para 1.000 ppm de fosfato



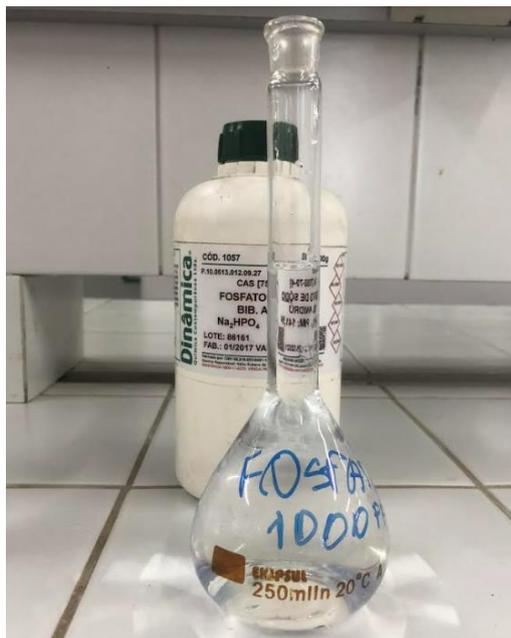
Fonte: Autora (2023).

Seguinte a aferição, adiciona-se 100 mL de água destilada no béquer. Posteriormente, acondiciona-se a solução de fosfato de sódio bibásico e água destilada em um balão volumétrico de 250 mL e o completa com água destilada até a medição do menisco (Tabela 6). A solução resultante deste procedimento é equivalente a concentração de 1.000 ppm ($\text{PO}_4^{3-} = 1.000 \text{ ppm}$) – Figura 12.

Tabela 6 – Preparo da amostra superconcentrada de fosfato

Solução	Procedimento
1.000 ppm de PO_4^{3-}	5,96 g de Na_2HPO_4 + 250 mL de água destilada

Fonte: Autora (2023).

Figura 12 – Fosfato 1.000 ppm

Fonte: Autora (2023).

3.2.3 Solução superconcentrada de potássio

Os reagentes utilizados para adquirir a solução superconcentrada de potássio para análise multielementar são o cloreto de potássio (KCl) e água destilada (H₂O). Pesam-se 7,64 gramas de KCl em um béquer de 100 mL em uma balança analítica e realiza-se a aferição (Figura 13).

Figura 13 – Cloreto de potássio para 1.000 ppm de potássio

Fonte: Autora (2023).

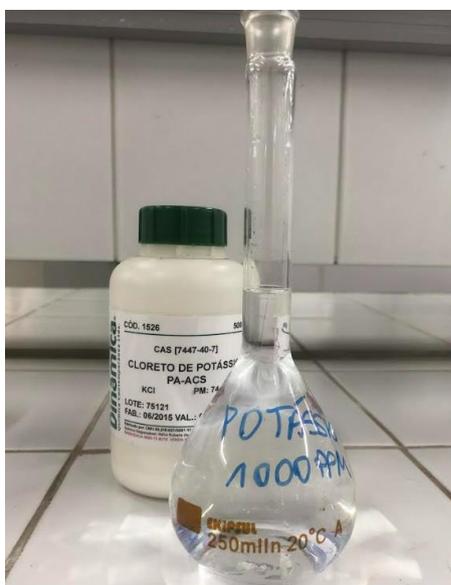
Posteriori, completa-se o volume restante do béquer com água destilada. Introduz-se a solução líquida obtida em um balão volumétrico de 250 mL e o completa com água destilada até a medição do menisco (Tabela 7). A solução resultante deste procedimento é equivalente a concentração de 1.000 ppm ($K^+ = 1.000$ ppm) – Figura 14.

Tabela 7 – Preparo da amostra superconcentrada de potássio

Solução	Procedimento
1.000 ppm de K^+	7,64 g de KCl + 250 mL de água destilada

Fonte: Autora (2023).

Figura 14 – Potássio 1.000 ppm



Fonte: Autora (2023).

3.2.4 Amostras multielementar

As amostras multielementar são preparadas em diversas concentrações para os elementos amônio, fosfato e potássio, a partir das suas soluções superconcentradas. Primeiramente, elabora-se um arranjo soluções com o auxílio do modelo *3-1 fractional factorial design* presente no *software Statistica* a fim de analisar como as substâncias interagem entre si e avaliar a proposição de uma abordagem de sensoriamento óptico de NPK para amostras multielementar análogas ao meio encontrado no biofertilizante. Este plano de soluções resulta em 9 amostras.

O outro esquema de soluções é desenvolvido para observar a influência de cada elemento na absorção das amostras multielementar - fixa-se a concentração de dois dos

elementos e varia-se a concentração de apenas um deles. Este arranjo de soluções resulta em 15 amostras.

Um ponto importante a ser ressaltado é que as concentrações de fosfato consideradas para as amostras multielementar são diferentes das amostras individuais, pois as soluções de concentração de 20 ppm e 40 ppm (amostra individual) não apresentam absorvância significativa – resultado obtido neste trabalho e apresentado no Capítulo 4. Assim, as concentrações de fosfato consideradas para as amostras multielementar são de 60 ppm (menor concentração com absorvância detectável para as amostras individuais), 120 ppm, 180 ppm, 240 ppm e 300 ppm.

As configurações e procedimentos para preparo das amostras multielementar estão representados nas Tabelas 8, 9, 10 e 11. Todas as amostras são contidas em um balão volumétrico de 25 mL, conforme ilustrado pelas Figuras 15 e 16.

Figura 15 – Amostras multielementar 1-9



Fonte: Autora (2023).

Figura 16 – Amostras multielementar 10-24



Fonte: Autora (2023).

Tabela 8 – 3-1 fractional factorial design

Amostra	Configuração	Procedimento
1	40 ppm de NH_4^+ + 60 ppm de PO_4^{3-} + 60 ppm de K^+	1 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 1,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 1,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 21 mL de água destilada
2	40 ppm de NH_4^+ + 180 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	1 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 4,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 12 mL de água destilada
3	40 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 180 ppm de K^+	1 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 4,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 12 mL de água destilada
4	120 ppm de NH_4^+ + 60 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	3 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 1,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 13 mL de água destilada
5	120 ppm de NH_4^+ + 180 ppm de PO_4^{3-} + 180 ppm de K^+	3 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 4,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 4,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 13 mL de água destilada
6	120 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 60 ppm de K^+	3 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 1,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 13 mL de água destilada
7	200 ppm de NH_4^+ + 60 ppm de PO_4^{3-} + 180 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 1,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 4,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 14 mL de água destilada
8	200 ppm de NH_4^+ + 180 ppm de PO_4^{3-} + 60 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 4,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 1,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ +

		14 mL de água destilada
9	200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 5 mL de água destilada

Fonte: Autora (2023).

Tabela 9 – Amostras multielementar para análise da influência do amônio

Amostra	Configuração	Procedimento
10	40 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	1 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 9 mL de água destilada
11	80 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	2 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 8 mL de água destilada
12	120 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	3 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 7 mL de água destilada
13	160 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	4 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 6 mL de água destilada
14	200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 5 mL de água destilada

Fonte: Autora (2023).

Tabela 10 – Amostras multielementar para análise da influência do fosfato

Amostra	Configuração	Procedimento
15	200 ppm de NH_4^+ + 60 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 1,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 11 mL de água destilada
16	200 ppm de NH_4^+ + 120 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 3 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 9,5 mL de água destilada
17	200 ppm de NH_4^+ + 180 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 4,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 8 mL de água destilada
18	200 ppm de NH_4^+ + 240 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 6 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 6,5 mL de água destilada
19	200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 5 mL de água destilada

Fonte: Autora (2023).

Tabela 11 – Amostras multielementar para análise da influência do potássio

Amostra	Configuração	Procedimento
20	200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 60 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 1,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 11 mL de água destilada
21	200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 120 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 3 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 9,5 mL de água destilada
22	200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 180 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 4,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 8 mL de água destilada
23	200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 240 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 6 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 6,5 mL de água destilada
24	200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+	5 mL da solução de 1.000 ppm de NH_4^+ + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de PO_4^{3-} + 7,5 mL da solução de 1.000 ppm de K^+ + 5 mL de água destilada

Fonte: Autora (2023).

3.3 Espectrofotômetro

Todas as amostras preparadas, individual e multielementar, de amônio, fosfato e potássio (39 amostras no total) são analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis, da marca *Shimadzu*, modelo *UV-1900i* (Figura 17), utilizando duas cubetas de quartzo (recipiente para contenção das amostras para análise no espectrofotômetro), uma para a amostra (solução) e outra para o branco (solvente - água destilada). O espectrofotômetro tem ótica de feixe duplo e analisa as amostras em uma velocidade de varredura de 29.000 nanômetros (nm) por minuto (min).

Figura 17 – Espectrofotômetro *UV-1900i*



Fonte: Autora (2023).

As soluções são analisadas dentro de uma faixa de comprimento de onda de 190 nm a 380 nm (análise de varredura) - as amostras não apresentam coloração e, portanto, não absorvem radiação na região do visível (acima de 380 nm) -, com um intervalo de 1 nm entre cada comprimento de onda. A velocidade de varredura utilizada é média, a fim de adquirir uma maior confiabilidade aos resultados.

Os resultados das análises das amostras são obtidos com o auxílio do *software* de computador *LabSolutions UV-Vis* (marca *Shimadzu*). Tais resultados são exportados para o *software* *Origin* (marca *OriginLab*) para estudo e avaliação.

Este procedimento é realizado para gerar os espectros de absorção das amostras, individual e multielementar, e as curvas de calibração de cada elemento NPK, como também para analisar as curvas de absorbância de todas as amostras, para assim, verificar como o sensoriamento óptico de NPK para biofertilizante pode ser proposto.

Finalmente, descritos os materiais e métodos utilizados neste estudo, procede-se para o próximo capítulo, Capítulo 4, em que são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

4 RESULTADOS

Neste capítulo, os resultados do presente trabalho são apresentados e discutidos. São constatadas, experimentalmente, as faixas de comprimento de onda que são passíveis de detecção do nitrogênio, fósforo e potássio, bem como é analisado como o sensoriamento óptico pode ser abordado para a detecção de NPK em biofertilizante.

4.1 Amostra individual de nitrogênio, fósforo e potássio

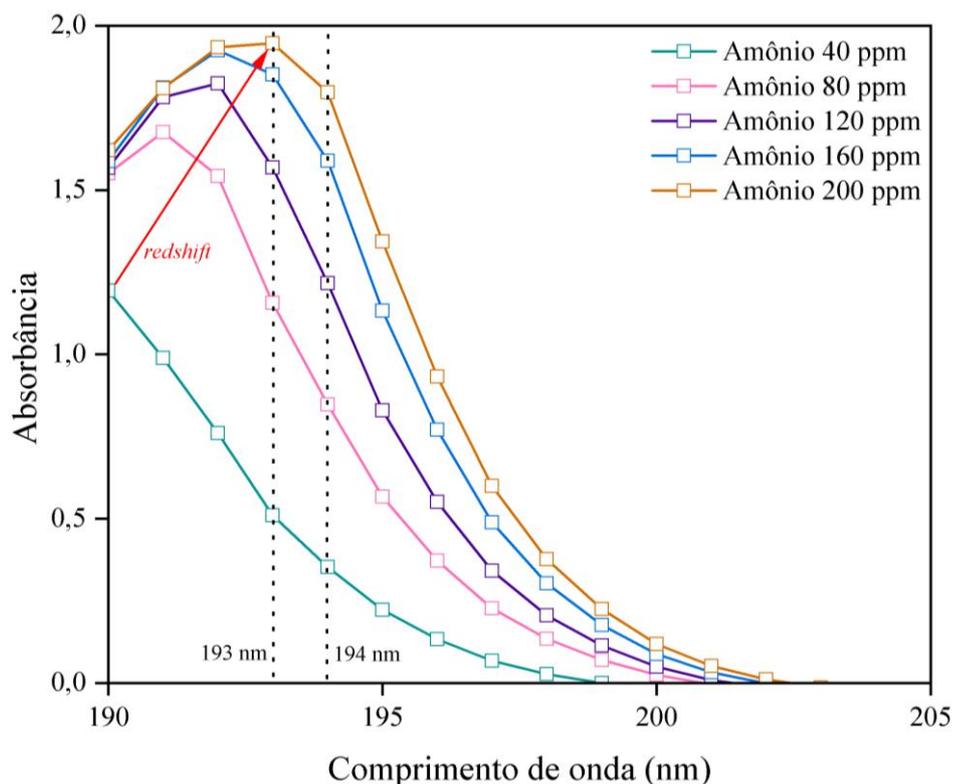
No *software* Origin, os resultados de cada uma das amostras individuais de amônio, fosfato e potássio, nas suas diferentes concentrações, são plotados a fim de gerar os seus respectivos gráficos de espectro de absorção. Os comandos “*plot*” e “*line+symbol*” são utilizados para gerar tais gráficos. Desta forma, produzem-se gráficos compostos de duas variáveis, comprimento de onda e absorbância, para cada um dos elementos em estudo. Os gráficos apresentam cinco dados, que se referem às cinco amostras individuais de concentrações diferentes de cada elemento NPK.

Por meio dos dados das curvas de absorbância, é possível gerar as curvas de calibração de cada um dos elementos - plota-se os dados de absorbância e concentração de cada uma das substâncias em comprimentos de onda selecionados, através dos comandos “*plot*” e “*scatter*” e, em seguida, utiliza-se os comandos “*analysis*”, “*fitting*” e “*linear fit*” para obter-se as informações de equação de reta e R^2 .

4.1.1 Amostra individual de nitrogênio: amônio

Na Figura 18, pode-se observar o espectro de absorção do amônio relativo à cada uma de suas concentrações preparadas, 40 ppm, 80 ppm, 120 ppm, 160 ppm e 200 ppm, obtido através da análise no espectrofotômetro.

Figura 18 – Espectro de absorção do amônio

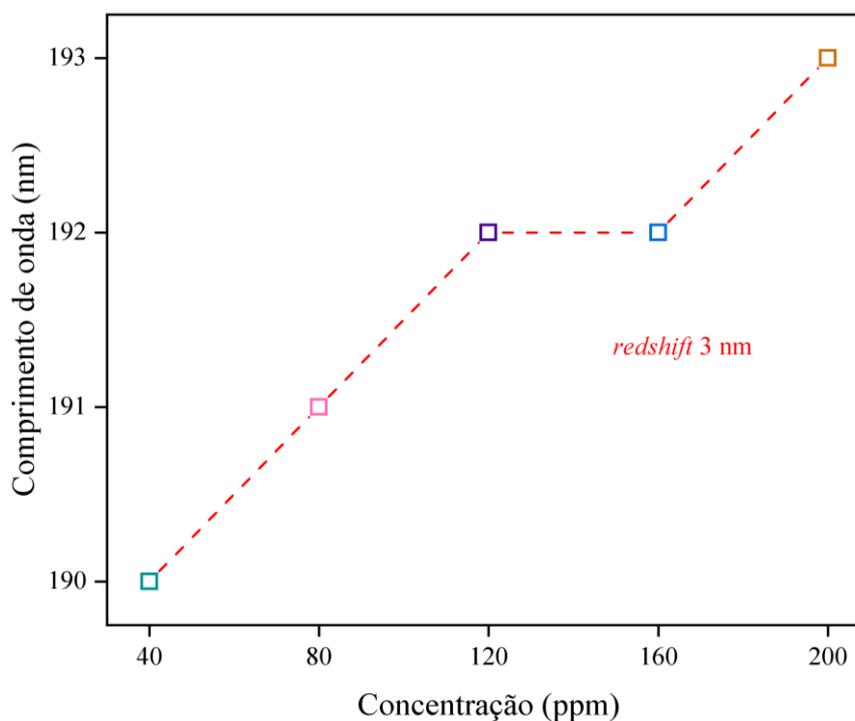


Fonte: Autora (2023).

O amônio apresenta absorbância na região de comprimento de onda de 190 nm até 203 nm, aproximadamente. Este resultado é pouco similar ao espectro de absorção de NH_4Cl (fonte de amônio utilizada neste trabalho) encontrado pelos autores Roumigières et al. (2020), onde observa-se uma absorbância na região de comprimento de onda de 190 nm até 300 nm. Esta divergência pode ser associada ao fato de que as soluções de NH_4Cl analisadas pelos autores passam por um processo de adição de ácido hipocloroso (razão molar Cl:N = 0,35, 0,70, 1,05, 1,40 e 1,75 – pH ajustado entre 7,0 e 7,2) e apresentam concentrações diferentes das analisadas neste estudo (a solução de NH_4Cl utilizada para o processo de adição de ácido hipocloroso apresenta concentração de 20mM).

Na Figura 18, é possível notar o aumento da absorbância conforme aumenta-se a concentração do elemento em estudo. Tal relação está de acordo com o princípio da lei de Lambert-Beer – quanto maior a concentração de um elemento em uma amostra, maior é sua absorbância.

Pode-se verificar também um deslocamento de 3 nm para a direita das curvas de absorbância (Figura 19), chamado de *redshift*. Este *redshift* pode ser associado aos achados apresentados nos estudos de Villa et al. (2022) e Tong et al. (2020).

Figura 19 – Redshift do amônioAmônio - *Redshift*

Fonte: Autora (2023).

Villa et al. (2022) realizam um estudo sobre o fenômeno de fluorescência em soluções aquosas de sais, mais especificamente em soluções aquosas de KCl. Os autores relatam que tais soluções não apresentam uniformidade no nível mesoscópico – nas regiões ricas em soluto (sal), com diâmetros entre 100 nm e 300 nm, observando-se um agrupamento destas partículas (GEORGALIS et al., 2000; HOMCHAUDHURI & SWAMINATHAN, 2001; JAWOR-BACZYNSKA et al., 2013; SEDLÁK, 2006; ZIMBITAS et al., 2019).

Os autores expõem diversos trabalhos sobre a porosidade transiente da água líquida, em condições ambiente – verifica-se a formação de “poros” na água, que apresentam uma tendência a se aglomerar e abrigar íons, moléculas e polímeros pequenos (ANSARI et al., 2018; ANSARI et al., 2019; SOSSO et al., 2017).

De acordo com os autores, estes aglomerados de partículas podem ser responsáveis pelo comportamento anômalo de fluorescência que o KCl e outros sais apresentam. A emissão de fluorescência acontece devido às interações químicas entre a água e os sais – os pares de íons dos sais se ligam com as moléculas de água, formando arranjos específicos; nestes arranjos, as ligações com o hidrogênio da água podem se enrijecer e retardar as dinâmicas vibracionais/rotacionais que os íons apresentam (os íons permanecem mais tempo em seu estado excitado) (VILLA et al., 2022).

Os autores constataam que a intensidade da fluorescência aumenta conforme o aumento da concentração do soluto. Além disto, as características do espectro anômalo de fluorescência podem ser também relacionadas à presença de formação de cristais dentro dos aglomerados de íons na solução (VILLA et al., 2022).

Sendo assim, como estes aglomerados de partículas e suas interações químicas causam o fenômeno anômalo de fluorescência, eles também podem causar anomalias na espectroscopia de absorção molecular, como o *redshift* observado no espectro de absorção do amônio, já que o reagente utilizado como fonte de amônio é o cloreto de amônio, NH_4Cl , que é um sal, e sua diluição é feita em água destilada.

Em adição, Tong et al. (2020) realizam um trabalho com o intuito de analisar e prever o *redshift* verificado em espectros de absorção na região do ultravioleta de soluções aquosas. Uma das substâncias analisadas no estudo de Tong et al. (2020) é o NaCl , um sal que apresenta o íon cloreto, Cl^- , em sua composição, tal qual o NH_4Cl .

Os autores associam o *redshift* à presença e concentração de Cl^- nas soluções. Através da absorção da energia incidente pelas amostras, os elétrons não ligantes do Cl^- saltam para o orbital molecular anti-ligante σ^* , o que causa um deslocamento dos picos de absorbância nos espectros de absorção para comprimentos de onda mais longos, *redshift* (TONG et al., 2020).

Assim, baseado nos achados do trabalho de Tong et al. (2020), o *redshift* observado pela análise das amostras de amônio deste estudo também pode ser relacionado à presença e concentração do íon Cl^- nas amostras, já que o NH_4Cl é o reagente utilizado como fonte de NH_4^+ .

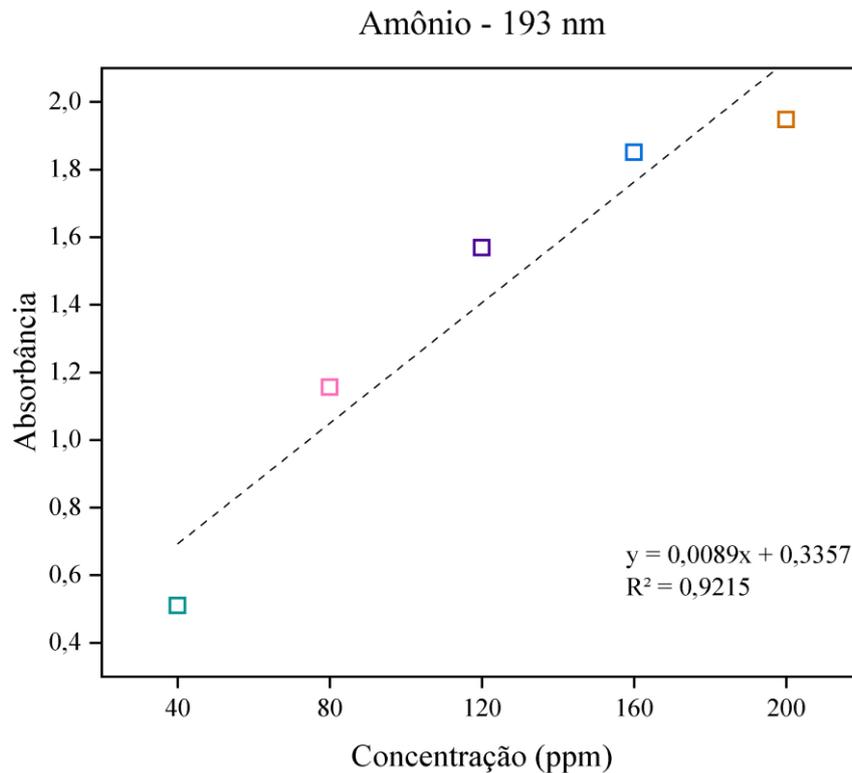
Adicionalmente, é possível realizar as curvas de calibração por meio dos dados das curvas de absorbância. Para a realização das curvas de calibração, primeiramente, procura-se pela região onde estão localizados os picos de absorbância de cada uma das amostras – para o amônio, entre 190 nm e 195 nm. Nesta região, deve-se analisar os pontos de máxima absorbância e suas proximidades, com o intuito de selecionar o comprimento de onda onde é possível observar uma notável crescente de absorbância entre eles, como explicitado na Figura 18, em 193 nm e 194 nm.

Em seguida, com os comprimentos de onda selecionados – neste caso, 193 nm e 194 nm -, plota-se um gráfico com os dados de concentração das amostras e suas respectivas absorbâncias, como ilustrado pelas Figuras 20 e 21. Através deste gráfico, é possível obter a equação de reta da curva de calibração, $y = ax + b$, e o seu R^2 , coeficiente de determinação.

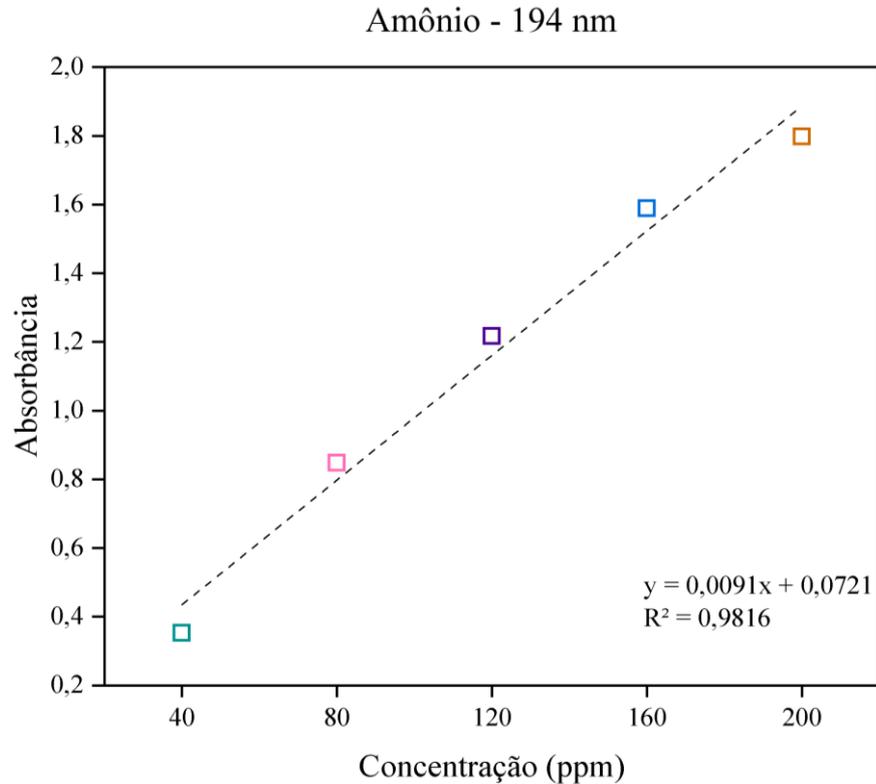
Com estes dados, pode-se prever a concentração, referente ao termo x , ou a absorvância, referente ao termo y , de uma amostra de um determinado elemento (no presente cenário, o amônio) em que a concentração ou a absorvância não é conhecida. Em adição, o coeficiente angular da reta (inclinação da curva analítica), representado pelo termo a , se refere à sensibilidade analítica do método, portanto, quanto maior o seu valor, mais sensível será o método. O R^2 é referente à correlação linear entre duas variáveis (concentração e absorvância) e indica quão bem pode-se prever x ou y . O R^2 apresenta valores de 0 a 1 – quanto mais próximo de 1, melhor será o ajuste e previsão de dados.

A equação de reta obtida para a curva de calibração do amônio em 193 nm é $y = 0,0089x + 0,3357$ e $R^2 = 0,9215$, enquanto em 194 nm, é $y = 0,0091x + 0,0721$ e $R^2 = 0,9816$ (Figuras 20 e 21, respectivamente).

Figura 20 – Curva de calibração do amônio em 193 nm



Fonte: Autora (2023).

Figura 21 – Curva de calibração do amônio em 194 nm

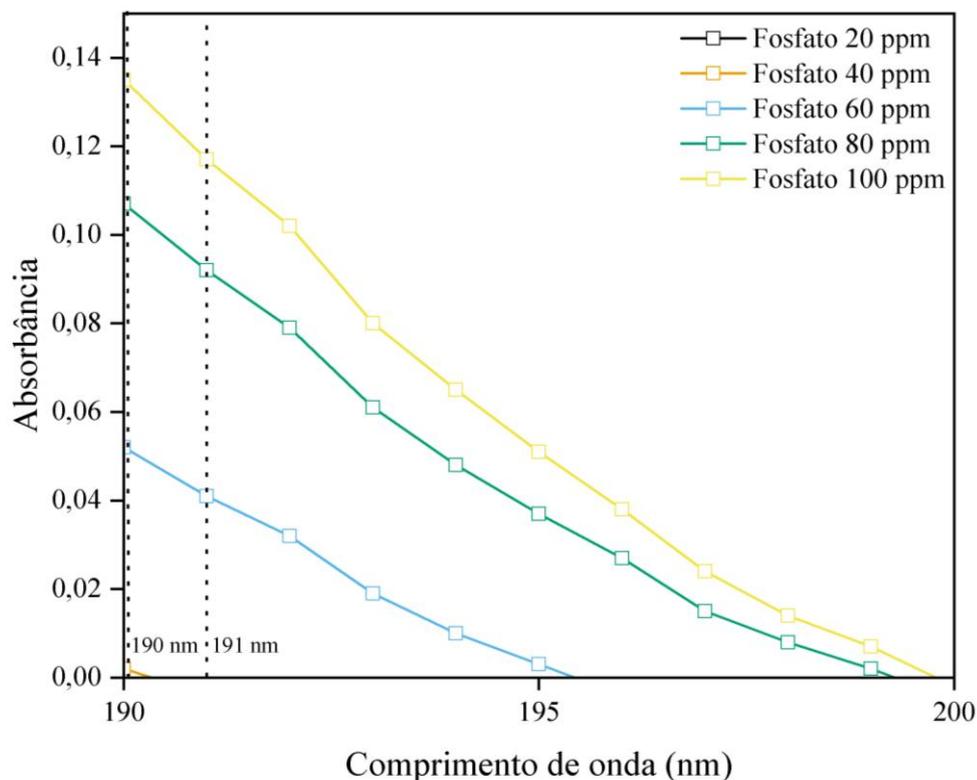
Comparando-se os valores do coeficiente angular e R^2 , obteve-se um maior valor de coeficiente angular em 194 nm, 0,0091, como também, um maior valor de R^2 neste mesmo comprimento de onda, 0,9816.

Desta forma, a curva de calibração com melhor sensibilidade analítica e previsão de dados para o sensoriamento óptico do amônio é a obtida no comprimento de onda de 194 nm: $y = 0,0091x + 0,0721$ e $R^2 = 0,9816$.

4.1.2 Amostra individual de fósforo: fosfato

Na Figura 22, pode-se verificar o espectro de absorção do fosfato referente à cada uma das suas soluções analisadas no espectrofotômetro – 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm e 100 ppm.

Figura 22 – Espectro de absorção do fosfato



Fonte: Autora (2023).

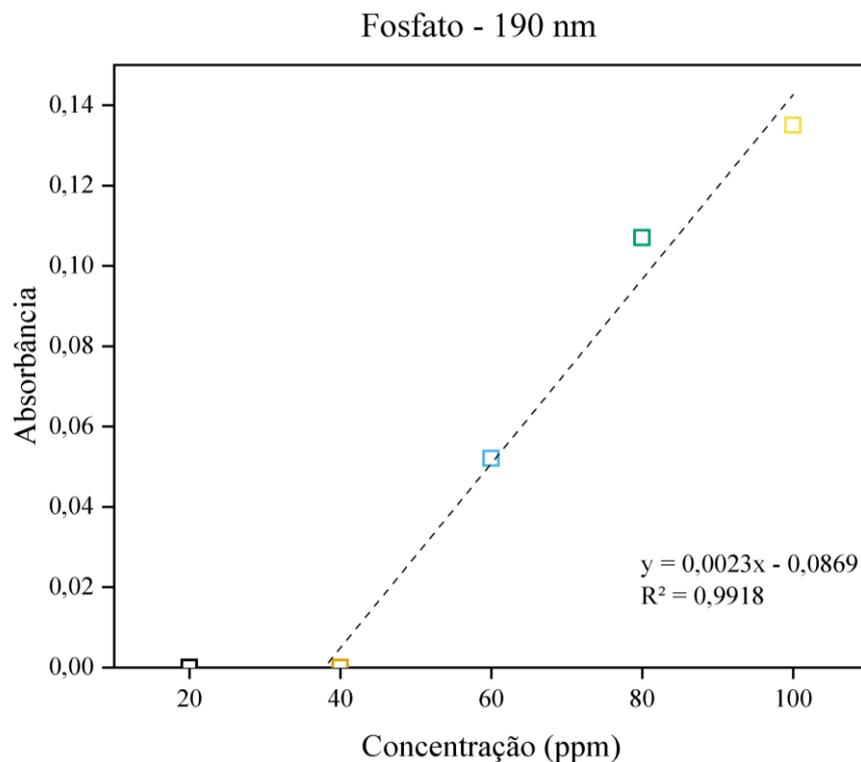
O fosfato apresenta absorção significativa no intervalo de comprimento de onda de 190 nm até 200 nm, aproximadamente, similarmente ao amônio. Este resultado é um pouco divergente do espectro de absorção de Na_2HPO_4 (fonte de fosfato utilizada no presente trabalho) encontrado pelos autores Trivedi et al. (2015), no qual é verificada uma absorbância na região de comprimento de onda de 200 nm até 270 nm. Os autores analisam amostras com concentrações diferentes das analisadas neste trabalho e a análise é realizada a partir do comprimento de onda de 200 nm, o que pode justificar a pequena diferença nos espectros de absorção.

Na Figura 22, é possível perceber que o aumento da absorbância é proporcional ao aumento da concentração do elemento nas amostras, conforme princípio estabelecido pela lei de Lambert-Beer. Pode-se notar também que as amostras de concentração de 20 ppm e 40 ppm não apresentam absorbância significativa. Isto indica que, provavelmente, é necessário utilizar concentrações maiores que 40 ppm para obter-se absorção significativa de fosfato para análise em espectrofotômetro.

As curvas de absorvância não sofrem deslocamento, diferentemente das curvas do amônio. Pode-se perceber que os picos de absorvância das diferentes concentrações encontram-se nos mesmos comprimentos de onda.

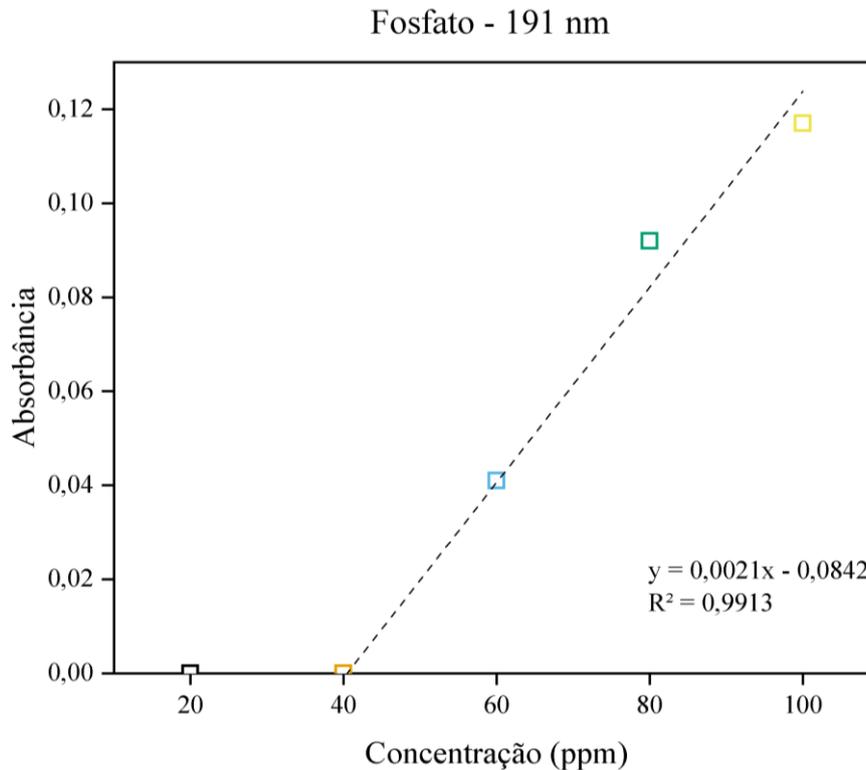
Ademais, conforme esboçado pela Figura 22, os comprimentos de onda selecionados para a realização das curvas de calibração para o fosfato são 190 nm e 191 nm. Em 190 nm, a equação de reta da curva de calibração é $y = 0,0023x - 0,0869$ e $R^2 = 0,9918$, e em 191 nm, a equação de reta é $y = 0,0021x - 0,0842$ e $R^2 = 0,9913$ (Figuras 23 e 24, respectivamente).

Figura 23 – Curva de calibração do fosfato em 190 nm



Fonte: Autora (2023).

Figura 24 – Curva de calibração do fosfato em 191 nm



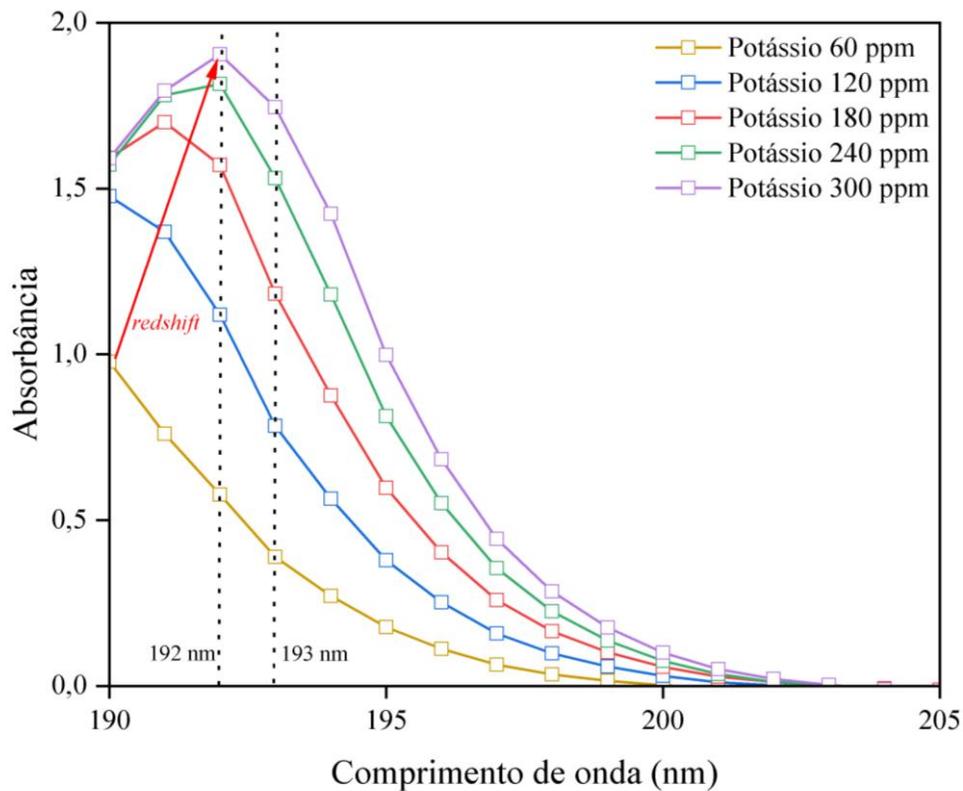
Contraopondo-se os valores do coeficiente angular e R^2 , constata-se um maior valor de coeficiente angular em 190 nm, 0,0023, como também, um maior valor de R^2 neste mesmo comprimento de onda, 0,9918.

Assim sendo, a curva de calibração com melhor sensibilidade analítica e previsão de dados para o sensoriamento óptico do fosfato é a constatada no comprimento de onda de 190 nm - $y = 0,0023x - 0,0869$ e $R^2 = 0,9918$.

4.1.3 Amostra individual de potássio

Na Figura 25, pode-se analisar o espectro de absorção do potássio obtido para cada uma de suas amostras de concentração de 60 ppm, 120 ppm, 180 ppm, 240 ppm e 300 ppm.

Figura 25 – Espectro de absorção do potássio



Fonte: Autora (2023).

O potássio apresenta absorbância na região de comprimento de onda de 190 nm até 205 nm, aproximadamente, semelhantemente ao amônio e fosfato – o perfil espectral do KCl é exatamente sobreposto ao do NH₄Cl, apresentando diferença apenas quanto à intensidade do sinal de absorbância. Este espectro de absorção é pouco análogo ao espectro de absorção de KCl (fonte de potássio utilizada neste estudo) observado pelos autores Villa et al. (2022). Os autores verificam absorção no intervalo de comprimento de onda de 200 nm até 300 nm, mas utilizam soluções em concentrações diferentes das utilizadas neste estudo, o que pode justificar esta divergência nos espectros de absorção.

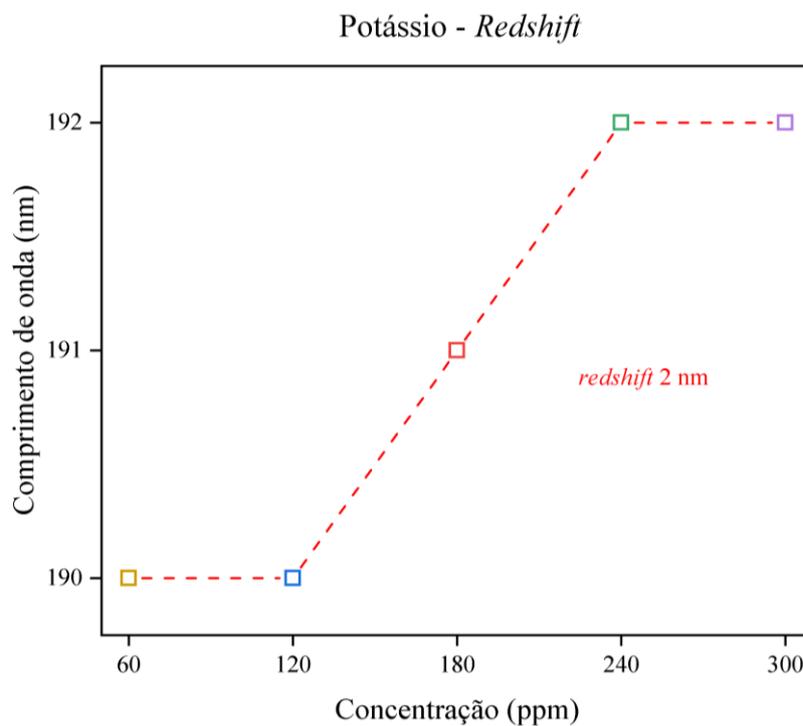
Na Figura 25, observa-se que o aumento da absorbância está atrelado ao aumento da concentração do elemento em estudo, relação tal qual ao princípio da lei de Lambert-Beer. Pode-se averiguar também um deslocamento de 2 nm para a direita das curvas de absorbância (Figura 26), *redshift*, similar ao *redshift* observado no espectro de absorção do amônio.

Este *redshift* também pode ser justificado pelos achados apresentados nos estudos de Villa et al. (2022) e Tong et al. (2020), como descrito anteriormente. A fonte de potássio utilizada neste trabalho é o KCl e este sal é diluído em água destilada, mesmo soluto e

solvente usados nas soluções de KCl analisadas no estudo de Villa et al. (2022). Assim, conforme mencionado previamente, como os aglomerados de partículas e suas interações químicas nas soluções de KCl analisadas pelos autores causam o fenômeno anômalo de fluorescência, eles também podem ser responsáveis por anomalias no espectro de absorção, como o *redshift*.

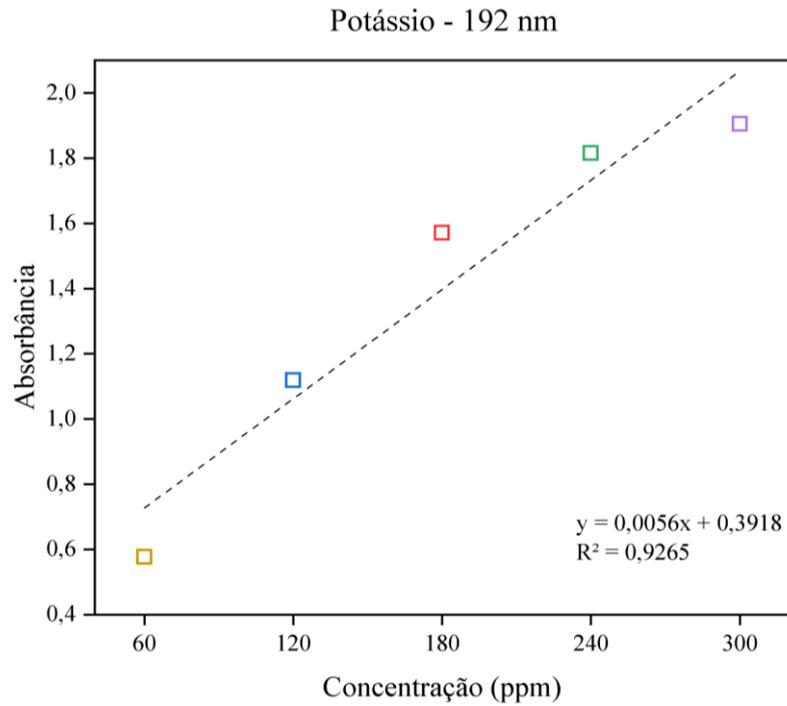
Além disso, de acordo com os achados do trabalho de Tong et al. (2020), o *redshift* observado no espectro de absorção do potássio deste estudo também pode ser atrelado à presença e concentração do íon Cl^- nas amostras.

Figura 26 – Redshift do potássio

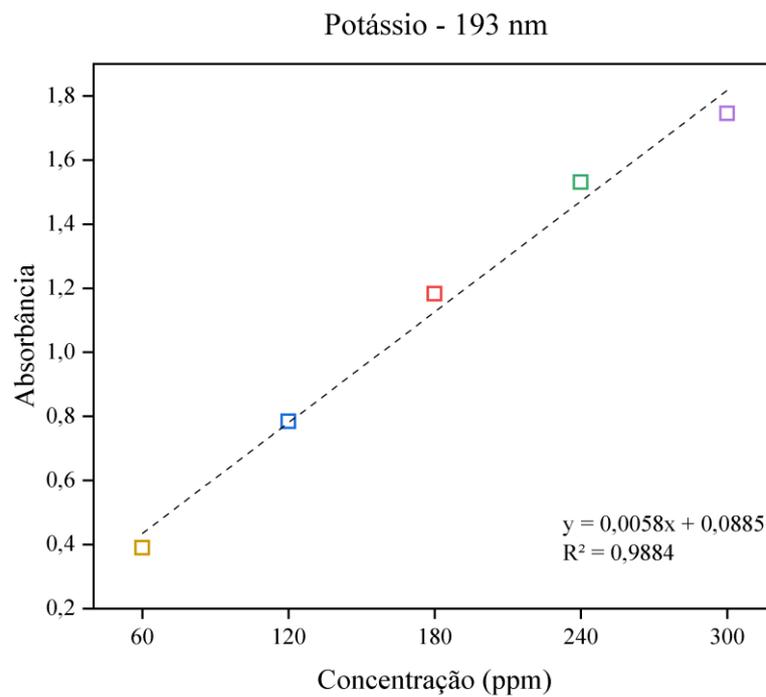


Fonte: Autora (2023).

Adicionalmente, os comprimentos de onda selecionados para a preparação das curvas de calibração do potássio são 192 nm e 193 nm, conforme indicado na Figura 25. Em 192 nm, a equação de reta obtida para a curva de calibração é $y = 0,0056x + 0,3918$ e $R^2 = 0,9265$ – ilustrado na Figura 27. Em 193 nm, a equação de reta é $y = 0,0058x + 0,0885$ e $R^2 = 0,9884$ – apresentado na Figura 28.

Figura 27 – Curva de calibração do potássio em 192 nm

Fonte: Autora (2023).

Figura 28 – Curva de calibração do potássio em 193 nm

Fonte: Autora (2023).

Contrastando-se os valores do coeficiente angular e R^2 , obteve-se um maior valor de coeficiente angular em 193 nm, 0,0058, como também, um maior valor de R^2 neste mesmo comprimento de onda, 0,9884.

Por conseguinte, a curva de calibração com melhor sensibilidade analítica e previsão de dados para o sensoriamento óptico do potássio é a verificada no comprimento de onda de 193 nm, $y = 0,0058x + 0,0885$ e $R^2 = 0,9884$.

4.2 Amostra multielementar de nitrogênio, fósforo e potássio

No *software* Origin, os resultados de cada uma das amostras multielementar de amônio, fosfato e potássio, nas suas diferentes concentrações, são plotados a fim de gerar os seus respectivos gráficos de espectro de absorção. Os mesmos comandos utilizados para gerar os espectros de absorção das amostras individuais são usados para os espectros das amostras multielementar. Assim, produzem-se gráficos compostos de duas variáveis, comprimento de onda e absorbância.

Os gráficos apresentam os dados referentes às 24 amostras multielementar compostas por concentrações diferentes de cada elemento. Um total de 4 gráficos é apresentado, cada um composto pelos seguintes dados: amostras 1 a 9, referente ao modelo *3-1 fractional factorial design*, amostras 10 a 14, para análise da influência do amônio na absorção, amostras 15 a 19, relativo à investigação da influência do fosfato na absorção, e amostras 20 a 24, para exame da influência do potássio na absorção.

4.2.1 Amostra multielementar: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9

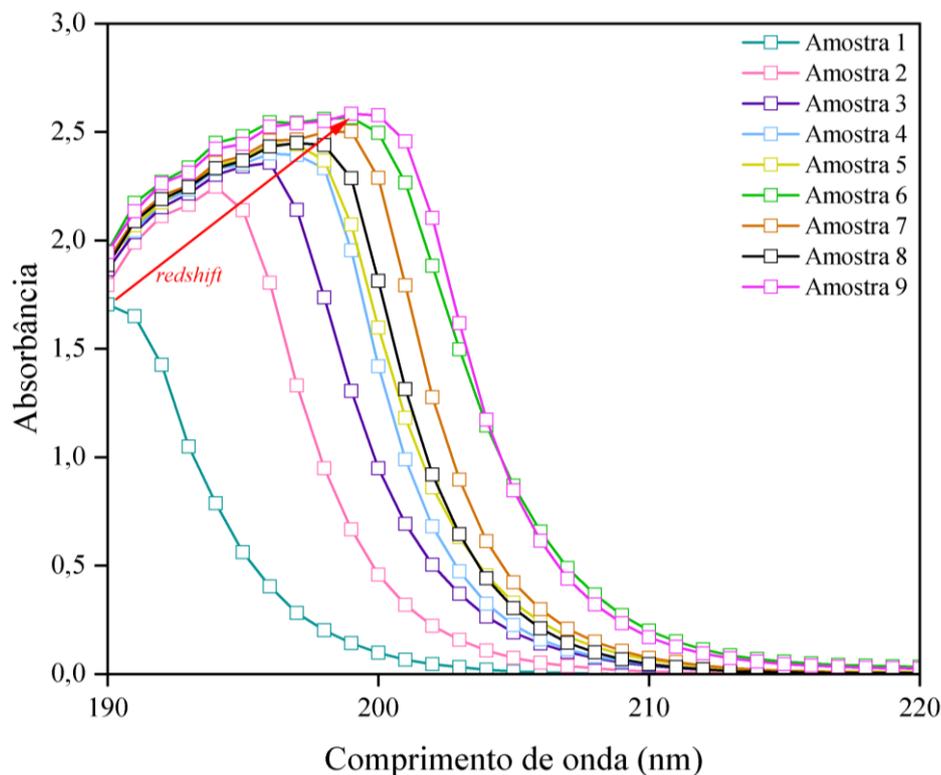
O arranjo das amostras de 1 a 9 é elaborado com o auxílio do modelo *3-1 fractional factorial design* do *software* Statistica, com o objetivo de analisar como os elementos interagem entre si. As amostras apresentam as seguintes composições:

- Amostra 1: 40 ppm de NH_4^+ + 60 ppm de PO_4^{3-} + 60 ppm de K^+ ;
- Amostra 2: 40 ppm de NH_4^+ + 180 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ ;
- Amostra 3: 40 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 180 ppm de K^+ ;
- Amostra 4: 120 ppm de NH_4^+ + 60 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ ;
- Amostra 5: 120 ppm de NH_4^+ + 180 ppm de PO_4^{3-} + 180 ppm de K^+ ;

- Amostra 6: 120 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 60 ppm de K^+ ;
- Amostra 7: 200 ppm de NH_4^+ + 60 ppm de PO_4^{3-} + 180 ppm de K^+ ;
- Amostra 8: 200 ppm de NH_4^+ + 180 ppm de PO_4^{3-} + 60 ppm de K^+ ;
- Amostra 9: 200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ .

Na Figura 29, pode-se observar o espectro de absorção de cada uma das amostras.

Figura 29 – Espectro de absorção: amostras multielementar 1 a 9



As amostras apresentam absorção em um intervalo de comprimento de onda de 190 nm até 220 nm, aproximadamente. Pode-se notar uma crescente nas curvas de absorbância das amostras de 1 a 5. A amostra 1 é a solução com a menor concentração de cada um dos elementos, portanto, justifica-se apresentar a menor curva de absorbância, conforme a lei de Lambert-Beer.

As amostras 2 e 3 são compostas pela concentração mínima de amônio, mas a amostra 2 apresenta concentração intermediária de fosfato e máxima de potássio, enquanto a 3, concentração máxima de fosfato e intermediária de potássio. Assim, como a amostra 3 apresenta maior curva de absorbância que a amostra 2, pode-se considerar a hipótese de que o fosfato teria uma maior influência na absorção da solução.

A amostra 4 é constituída de concentração intermediária de amônio, concentração mínima de fosfato e máxima de potássio e exibe uma curva de absorbância menor que a amostra 5, que é formada de concentração intermediária de amônio, fosfato e potássio. Como a concentração de amônio é a mesma nas duas amostras e há um aumento de concentração de fosfato e redução de potássio comparando-se a amostra 4 com a 5, pode-se novamente pensar em uma maior influência do fosfato na absorção.

Contraopondo-se as curvas de absorbância das amostras 6, 7, 8 e 9, percebe-se que a amostra 9 apresenta a maior curva, seguida pelas amostras 6, 7 e 8. A amostra 9 é formada pelas concentrações máximas de amônio, fosfato e potássio, logo, justifica-se apresentar a maior curva de absorção entre todas as amostras analisadas, tal qual a lei de Lambert-Beer.

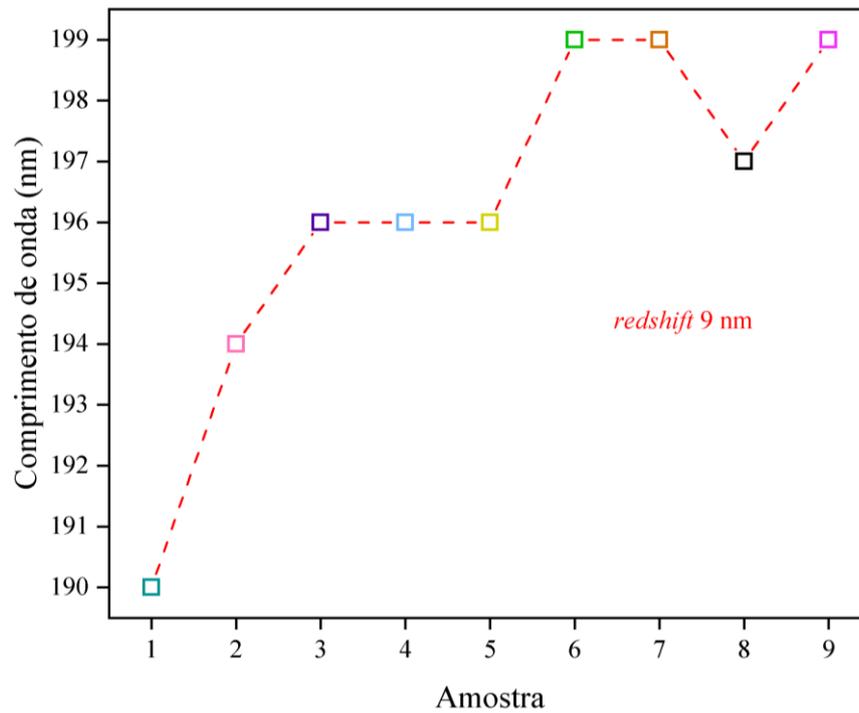
A amostra 6 é composta de concentração intermediária de amônio, concentração máxima de fosfato e mínima de potássio. A amostra 7 é constituída de concentração máxima de amônio, mínima de fosfato e intermediária de potássio. A amostra 8 é formada de concentração máxima de amônio, intermediária de fosfato e mínima de potássio.

Como a curva de absorção da amostra 6 é maior que das amostras 7 e 8, pode-se, mais uma vez, inferir que o fosfato exerce uma maior influência na absorbância, já que mesmo com concentrações maiores de amônio e igual (amostra 8) ou maior (amostra 7) de potássio, as amostras 7 e 8 apresentam curvas menores.

No entanto, não é possível concluir que o fosfato é o elemento de maior influência na absorção, pois a curva de absorbância da amostra 7 é maior que da 8, mesmo a primeira apresentando menor concentração de fosfato que a segunda. Em adição, ao se comparar os espectros de absorção individual de cada elemento (Figuras 18, 22 e 25), percebe-se que o fosfato apresenta seletividade inferior ao amônio e potássio, portanto, a variação da sua concentração nas amostras multielementar não deveria provocar alterações apreciáveis no espectro.

Ademais, há um deslocamento de 9 nm para a direita nas curvas de absorbância (Figura 30), *redshift*, que pode ser justificado com base nos trabalhos de Villa et al. (2022) e Tong et al. (2020), conforme abordado anteriormente, pois as amostras contêm NH_4Cl e KCl em suas configurações.

Figura 30 – Redshift: amostras multielementar 1 a 9



Por conseguinte, para conseguir-se investigar mais detalhadamente e constatar qual elemento tem maior influência na absorvância de amostras multielementar, é necessário realizar uma análise com o auxílio de algoritmos de inteligência artificial.

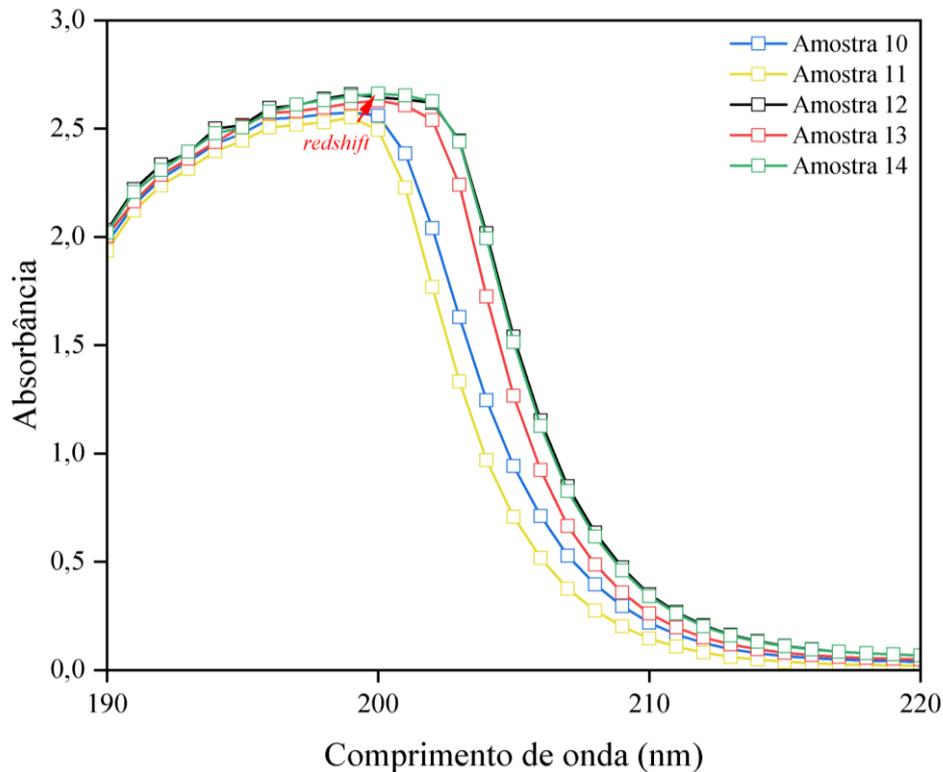
4.2.2 Amostra multielementar: 10, 11, 12, 13 e 14

As amostras 10, 11, 12, 13 e 14 são elaboradas com a finalidade de analisar a influência individual do amônio na absorção das soluções. Por conta disto, nestas amostras, o único elemento que apresenta variação na concentração é o amônio. As amostras 10 a 14 apresentam a seguinte composição:

- Amostra 10: 40 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ ;
- Amostra 11: 80 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ ;
- Amostra 12: 120 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ ;
- Amostra 13: 160 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ ;
- Amostra 14: 200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ .

Na Figura 31, é possível verificar o espectro de absorção deste arranjo de soluções.

Figura 31 – Espectro de absorção: amostras multielementar 10 a 14

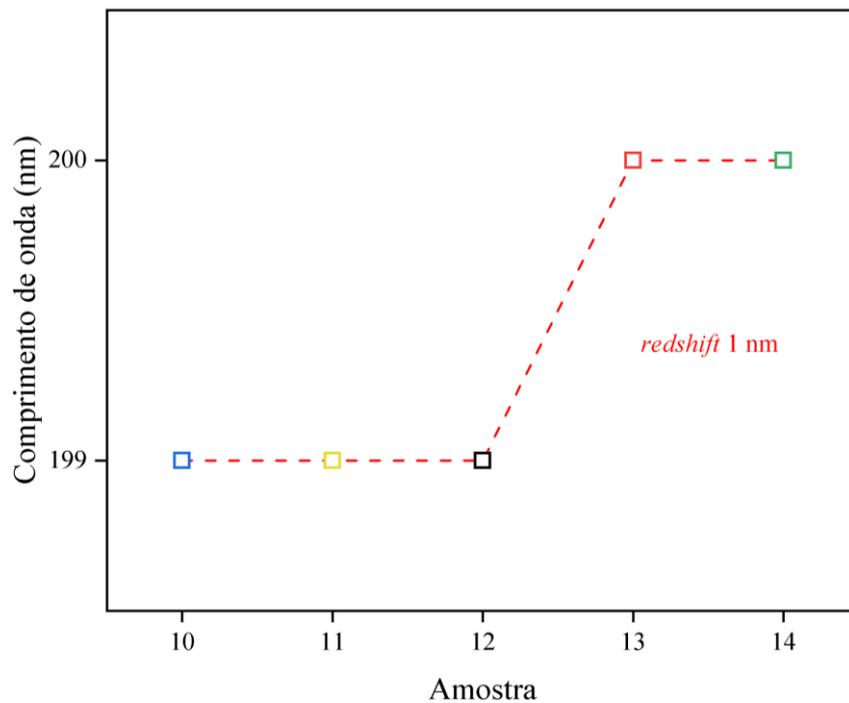


As amostras exibem absorção no intervalo de comprimento de onda de 190 nm até 220 nm, aproximadamente, similarmente às amostras 1 a 9. Nota-se que as curvas de absorção não crescem conforme o aumento de concentração de amônio, o que não está de acordo com a lei de Lambert-Beer. A maior curva de absorbância é da amostra 14, que apresenta concentração de máxima de amônio, no entanto, a segunda maior curva é da amostra 12, com concentração intermediária do elemento, seguida pela da amostra 13, que contém uma maior concentração de NH_4^+ que a 12. A menor curva de absorção é da amostra 11, constituída de uma maior concentração de NH_4^+ que a amostra 10.

Adicionalmente, percebe-se que o máximo de absorbância deste espectro não coincide com a absorbância máxima obtida na análise individual de amônio (Figura 18), o que indica que não é possível identificá-lo em uma amostra multielementar que contenha os demais elementos, como o biofertilizante.

Observa-se, também, um deslocamento de 1 nm para a direita das curvas de absorbância (Figura 32), *redshift*, que pode ser justificado pelas descobertas dos estudos dos autores Villa et al. (2022) e Tong et al. (2020), conforme explicado anteriormente, já que as amostras possuem NH_4Cl e KCl em suas composições.

Figura 32 – Redshift: amostras multielementar 10 a 14



Fonte: Autora (2023).

Finalmente, pelo descrito acima, não é possível chegar em uma conclusão no que se diz respeito à influência do amônio na absorção. Portanto, para este conjunto de soluções, também é necessário realizar uma análise com algoritmos de inteligência artificial para uma investigação aprofundada.

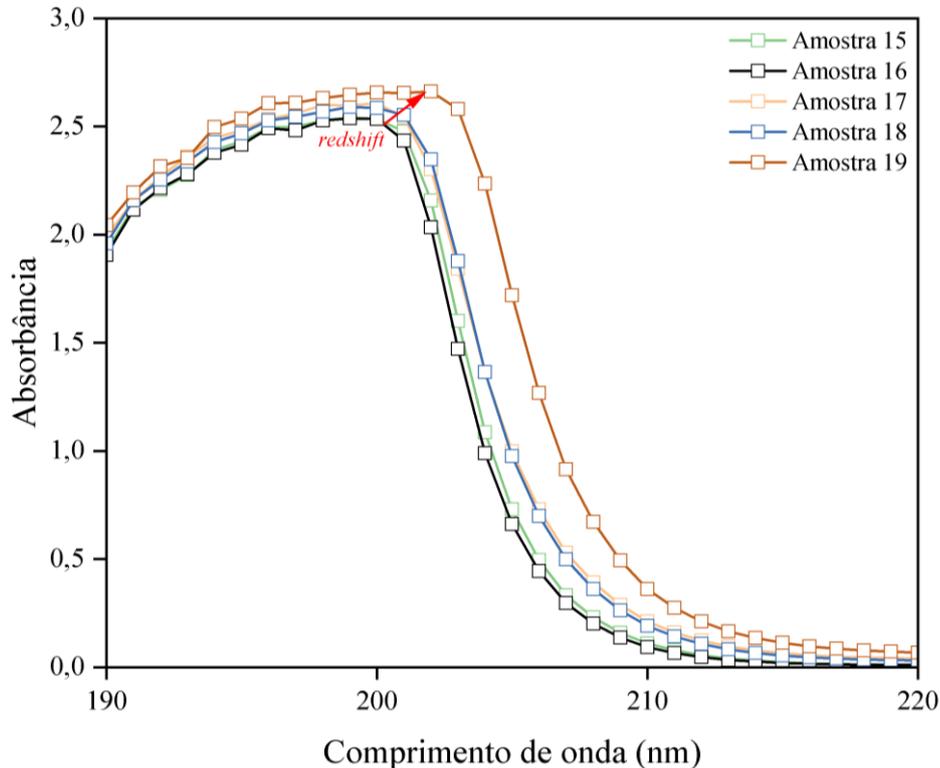
4.2.3 Amostra multielementar: 15, 16, 17, 18 e 19

As amostras 15, 16, 17, 18 e 19 são analisadas com o intuito de verificar a influência individual do fosfato na absorção das soluções. Assim, nestas amostras multielementar, o fosfato é o único elemento que altera a sua concentração. As amostras 15 a 19 são compostas da seguinte forma:

- Amostra 15: 200 ppm de NH_4^+ + 60 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ ;
- Amostra 16: 200 ppm de NH_4^+ + 120 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ ;
- Amostra 17: 200 ppm de NH_4^+ + 180 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ ;
- Amostra 18: 200 ppm de NH_4^+ + 240 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ ;
- Amostra 19: 200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ .

Na Figura 33, o espectro de absorção das amostras 15 a 19 é exibido.

Figura 33 – Espectro de absorção: amostras multielementar 15-19



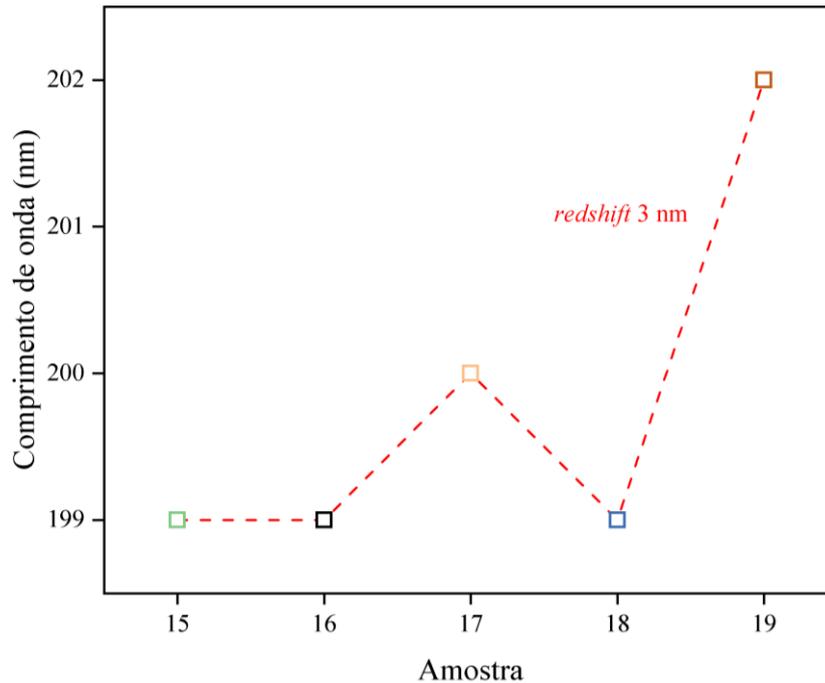
As soluções apresentam absorção na faixa de comprimento de onda de 190 nm até 220 nm, comportamento semelhante ao das amostras 1 a 9 e 10 a 14. Adicionalmente, é possível observar que a maior curva de absorbância é da amostra 19, o que justifica-se, pois é a amostra com maior concentração de fosfato. Todavia, a crescente de concentração de fosfato nas amostras não é proporcional ao crescimento de suas curvas de absorção, o que está em desacordo com a lei de Lambert-Beer.

A amostra 16 apresenta uma curva de absorbância menor do que a da amostra 15, apesar de possuir maior concentração de fosfato em sua composição. As curvas das amostras 17 e 18 estão quase que sobrepostas, ainda que a amostra 18 contenha maior concentração de PO_4^{3-} que a 17.

Ademais, percebe-se que o máximo de absorbância deste espectro não coincide com o valor máximo obtido na análise individual de fosfato (Figura 22), apontando que não é possível identificá-lo em uma amostra multielementar que contenha os demais elementos, tal qual o biofertilizante.

Constata-se, também, um deslocamento de 3 nm para a direita das curvas de absorção (*redshift*) – Figura 34. Este *redshift* pode ser atrelado à presença de NH_4Cl e KCl nas amostras, conforme descrito previamente, fundamentado nos trabalhos de Villa et al. (2022) e Tong et al. (2020).

Figura 34 – *Redshift*: amostras multielementar 15-19



Fonte: Autora (2023).

Ademais, este deslocamento pode ser consequência do acúmulo de efeito *redshift* do amônio e fósforo. Nestas soluções, as concentrações destes elementos são somadas, podendo levar a esse deslocamento mais acentuado, o que acarreta a uma não coincidência com os resultados das amostras individuais. Uma varredura das amostras individuais de fósforo em concentrações equivalentes ao das soluções multielementar poderia dar subsídios para uma melhor discussão.

Por consequência do disposto acima, não é possível concluir acerca da influência do fósforo na absorção do ambiente multielementar analisado. Para tal, também é preciso utilizar algoritmos de inteligência artificial, conforme mencionado nas análises das amostras anteriores.

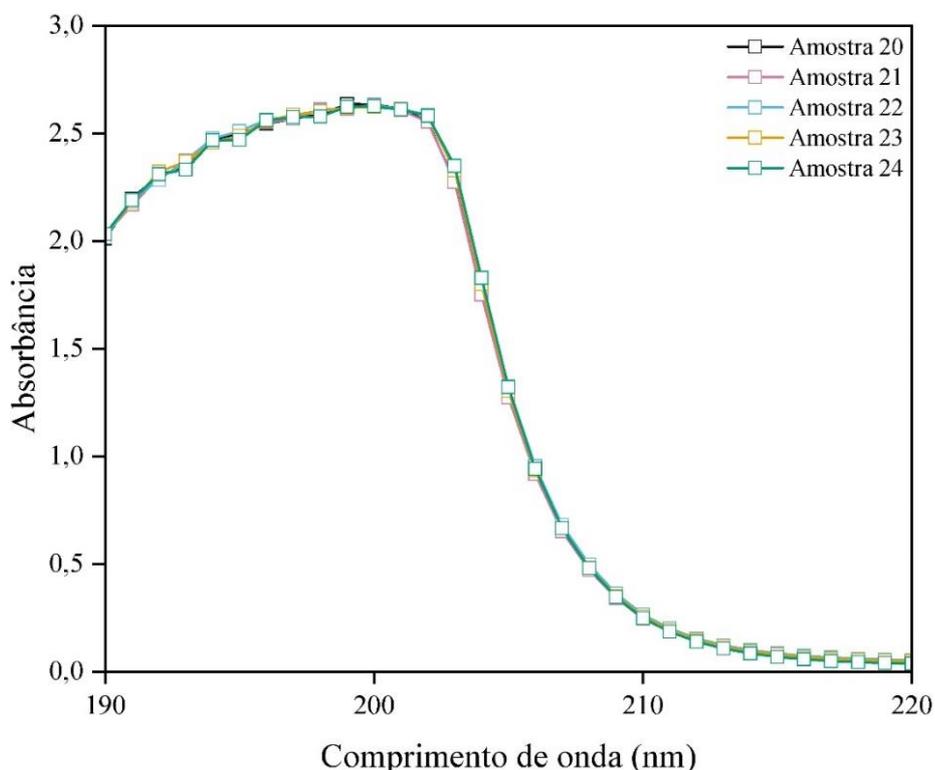
4.2.4 Amostra multielementar: 20, 21, 22, 23 e 24

As amostras 20, 21, 22, 23 e 24 são analisadas com o propósito de examinar a influência individual do elemento potássio na absorção das soluções. Desse modo, as concentrações de K^+ são as únicas que variam na composição das amostras. Abaixo, é descrita a composição de cada uma das soluções:

- Amostra 20: 200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 60 ppm de K^+ ;
- Amostra 21: 200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 120 ppm de K^+ ;
- Amostra 22: 200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 180 ppm de K^+ ;
- Amostra 23: 200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 240 ppm de K^+ ;
- Amostra 24: 200 ppm de NH_4^+ + 300 ppm de PO_4^{3-} + 300 ppm de K^+ .

Na Figura 35, o espectro de absorção das amostras multielementar 20 a 24 é apresentado.

Figura 35 – Espectro de absorção: amostras multielementar 20 a 24



Fonte: Autora (2023).

As amostras absorvem no intervalo de comprimento de onda de 190 nm até 220 nm, aproximadamente, analogamente às amostras 1 a 9, 10 a 14 e 15 a 19. Verifica-se que não há uma diferença significativa entre as curvas de absorbância das amostras (elas estão

sobrepostas), mesmo estas contendo concentrações diferentes de potássio, o que não está conforme com os princípios da lei de Lambert-Beer. O perfil espectral individual do potássio (Figura 25) se mostra bem definido e com elevada sensibilidade, característica que não se manteve na presença dos demais elementos.

Ademais, este resultado pode indicar que o elemento potássio exerce pouca influência na absorção das amostras, podendo-se também inferir que o amônio e o fosfato são os elementos com maior grau de influência na absorbância das amostras multielementar. Em adição, não é observado *redshift* neste espectro de absorção, apesar da presença de NH_4Cl e KCl nas amostras.

Consequentemente, precisa-se analisar de forma mais detalhada a influência do potássio na absorção das soluções, como também investigar como os elementos e suas interações químicas podem causar o *redshift*. Esta análise deve ser feita através de algoritmos de inteligência artificial para um melhor entendimento e reconhecimento de padrões.

5 CONCLUSÃO

Perante o exposto, é notável que a proposta de sensoriamento óptico de NPK para biofertilizante é um trabalho que envolve certa complexidade. Fundamentado nos resultados obtidos para as amostras individuais de nitrogênio, fósforo e potássio, pode-se propor duas abordagens para o sensor óptico.

A primeira abordagem seria realizar o sensoriamento óptico dos elementos de forma isolada. Assim, o sensor teria uma fonte de luz, que deve emitir energia nos comprimentos de onda da região ultravioleta e visível, atrelada a filtros para comprimentos de onda específicos – os comprimentos de onda das curvas de calibração com melhor sensibilidade analítica e previsão de dados de cada uma das substâncias. Neste caso, 194 nm para o amônio, 190 nm para o fosfato, e 193 nm para o potássio. Portanto, o sensor teria 3 filtros e faria as análises utilizando cada um deles por vez.

O sensor teria um espaço para inserção de/em amostras, como também um fotodetector, que detecta a intensidade da radiação transmitida pela amostra e a transforma em corrente elétrica, que é traduzida em absorbância. O sensor também teria um microcontrolador, que recebe os dados do fotodetector, os interpreta e envia os resultados para a nuvem, via protocolo IoT, para que assim, as concentrações de NPK sejam monitoradas em tempo real. Um desenho esquemático desta abordagem encontra-se no Apêndice A.

Pode-se programar o microcontrolador para apresentar o resultado de concentração de NPK, de acordo com as equações de reta obtidas da calibração a partir de padrões de cada uma das substâncias. Como o valor de y da equação da reta se refere à absorbância, que é obtida pelo fotodetector, consegue-se quantificar a concentração de cada elemento, termo x . Assim, para o amônio, a equação de reta a ser utilizada para programação no sensor é $y = 0,0091x + 0,0721$, para o fosfato é $y = 0,0023x - 0,0869$, e para o potássio é $y = 0,0058x + 0,0885$.

A segunda abordagem seria realizar o sensoriamento óptico dos elementos de forma simultânea. Assim, o sensor teria também uma fonte de luz com as mesmas especificidades da primeira abordagem, mas, neste caso, não seria acoplada de filtros. O sensor também deve conter um local para inserção de/em amostras, um fotodetector, que neste caso, detecta a intensidade da radiação transmitida pela amostra em todo o intervalo de comprimento de onda emitido pela fonte de luz e a transforma em corrente elétrica – absorbância –, e um microcontrolador, que recebe os dados e os envia para a nuvem, via protocolo IoT. Um desenho esquemático desta abordagem encontra-se no Apêndice B.

Por conseguinte, nesta abordagem, é verificado quais comprimentos de onda apresentam picos de absorção, para relacionar estes com os comprimentos de onda de picos de absorção verificados para os elementos NPK neste estudo. Neste caso, o sensor seria qualitativo, já que relacionaria um comprimento de onda de máxima absorção com a presença de NPK.

No entanto, esta segunda abordagem não seria tão específica para a detecção de NPK, já que estas substâncias apresentam absorção em intervalos de comprimento de onda parecidos, conforme demonstrado pelos resultados obtidos neste estudo. Este ponto merece atenção ao se aplicar a primeira abordagem também, pois mesmo realizando o sensoriamento óptico de cada um dos elementos por vez, não é garantido que o resultado demonstrado pelo sensor seja totalmente correspondente à presença do elemento analisado, já que os três elementos absorvem radiação em comprimentos de onda próximos.

Em adição, outro ponto importante a ser analisado é o *redshift* observado nas amostras individuais e multielementar. Este fenômeno precisa ser estudado em maiores detalhes para constatar a sua causa, como também analisado com o auxílio de algoritmos de inteligência artificial a fim de prever a sua ocorrência, pois o deslocamento das curvas de absorbância pode prejudicar a fidedignidade dos resultados da abordagem a ser implementada no sensor óptico – como há um deslocamento dos comprimentos de onda de máxima absorção, a depender da concentração do elemento em estudo, torna-se desafiante quantificar com exatidão a concentração deste.

Adicionalmente, conforme mencionado, as abordagens de sensoriamento óptico apresentadas são baseadas nos resultados obtidos para as amostras individuais de NPK (elementos dispostos de forma individual), já que para a análise de amostras multielementar, estas abordagens não são apropriadas, pois os elementos absorvem em regiões de comprimento de onda similares.

A análise mais aprofundada dos resultados das amostras multielementar é necessária para que se obtenha o entendimento de como os elementos interagem entre si e qual destes exerce maior influência na absorção em um ambiente multinutriente, como o biofertilizante.

Para tal, é preciso realizar um trabalho utilizando algoritmos de inteligência artificial para identificar padrões e conseguir concluir como cada elemento exerce influência na absorção, para assim, conseguir-se detectar com precisão a concentração de NPK em biofertilizante e utilizá-lo de forma eficiente, contribuindo para o alcance do desenvolvimento sustentável.

5.1 Trabalhos futuros

Como trabalhos futuros sugerem-se:

- Realizar a análise em espectrofotômetro UV-Vis de amostras de biofertilizante com o intuito de obter um maior número de dados para melhor definição da abordagem a ser implementada no sensor óptico de NPK;
- Estudar o *redshift* observado nas amostras, com o auxílio de algoritmos de inteligência artificial, a fim de verificar o que o causa, para assim, implementar uma abordagem de sensoriamento óptico de NPK que apresente exatidão de resultados;
- Produzir um estudo que utilize algoritmos de inteligência artificial para constatar como os elementos NPK interagem entre si e exercem influência na absorção em meios multielementar, como o biofertilizante;
- Definir a abordagem de sensoriamento óptico mais apropriada, após a realização dos pontos descritos acima, para ser implementada no sensor óptico de NPK para biofertilizante – proposta de abordagem sugerida: utilizar reagentes de característica específica a cada elemento NPK, dosados no ato da análise, escolhendo o analito de acordo com o produto da reação;
- Elaborar o desenho industrial do sensor óptico de NPK para biofertilizante;
- Produzir e patentear o sensor óptico de NPK para biofertilizante.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, P.; GUPTA, R.; GILL, I. K. **Importance of Biofertilizers in Agriculture Biotechnology**. Scholars Research Library, v.3, p. 1–3, 2018.
- ALDABIB, J. M.; EDIBEIB, M. F. **The effects of concentration based on the absorbance form the Ultraviolet–Visible (UV-VIS) spectroscopy analysis**. International Journal of Science Letters (IJS�), v. 2(1), p. 1-11, 2020.
- ALFA, M. I.; ADIE, D. B.; IGBORO, S. B.; ORANUSI, U. S.; DAHUNSI, S. O.; AKALI, D. M. **Assessment of Biofertilizer Quality and Health Implications of Anaerobic Digestion Effluent of Cow Dung and Chicken Droppings**. Renewable Energy, v.63(5) p. 681–686, 2014.
- AMARAL, C. M. C.; AMARAL, L. A.; JÚNIOR, J. L.; NASCIMENTO, A. A.; FERREIRA, D. S.; MACHADO, M. R. F. **Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica**. Revista Ciência Rural, SciELO, Brasil, v. 34, n. 6, p. 1897–1902, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782004000600035>>.
- ANSARI, N.; DANDEKAR, R.; CARAVATI, S.; SOSSO, G. C.; HASSANALI, A. **High and Low Density Patches in Simulated Liquid Water**, J. Chem. Phys, v. 149, p. 204507, 2018.
- ANSARI, N.; LAIO, A.; HASSANALI, A. **Spontaneously Forming Dendritic Voids in Liquid Water Can Host Small Polymers**, J. Phys. Chem. Lett, v. 10, p. 5585–5591, 2019.
- BALMANT, W. **Concepção, construção e operação de um biodigestor e modelagem matemática da biodigestão anaeróbica**. Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Processos Térmicos e Químicos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2009.
- CHAND MALI, S.; RAJ, S.; TRIVEDI, R. **Nanotechnology a novel approach to enhance crop productivity**. **Biochemistry and Biophysics Reports**, v. 24, p. 100821, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2020.100821>>. Acesso em: 02 fev 2021.
- CHAVAN, K. A. **Biofertilizers – Types and Benefits**. Kheti, v.3(3), p. 16–20, 2019.

COLDEBELLA, A.; SOUZA, S. N. M.; SOUZA, J.; KOHELER, A. C. **Viabilidade da cogeração de energia elétrica com biogás da bonivocultura de leite**. Encontro de Energia no Meio Rural, SCiELO Brasil, 2006. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022006000200053&script=sci_arttext&tlng=pt>.

CORUJO, M. P.; SKLEPARI, MEROPI.; ANG, D. L.; MILLICHIP, M.; REASON, A.; GOODCHILD, S. C.; WORMELL, P.; AMARASINGHE, D. P.; LINDO, V.; CHMEL, N. P. RODGER, A. **Infrared absorbance spectroscopy of aqueous proteins: Comparison of transmission and ATR data collection and analysis for secondary structure fitting**. Chirality, v. 30, p. 957–965, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/chir.23002>>. Acesso em: 12 ago 2021.

DIÓGENES FILHO, R. G. **Sensoriamento óptico do óleo mineral isolante de transformadores de potência para aplicação remota e em tempo real**. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia de Telecomunicações) – Departamento de Telemática, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Fortaleza, p. 93, 2016.

FAN, W.; KAM, K. A.; ZHAO, H.; CULLIGAN, P. J.; KYMISSIS, I. **An Optical Soil Sensor for NPK Nutrient Detection in Smart Cities**, 2022 18th International Conference on Intelligent Environments (IE), IEEE, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/IE54923.2022.9826759>>. Acesso em: 20 mai 2023.

GAIKWAD, S. V.; GALANDE, S. G. Measurement of NPK, Temperature, Moisture, Humidity using WSN. **Int. Journal of Engineering Research and Applications**, v. 5(8), p. 84-89, 2015.

GEORGALIS, Y.; KIERZEK, A. M.; SAENGER, W. **Cluster Formation in Aqueous Electrolyte Solutions Observed by Dynamic Light Scattering**. J. Phys. Chem, v. 104, p. 3405–3406, 2000.

HARDESTY, J. H.; ATTILI, B. **Spectrophotometry and the Beer-Lambert Law: An Important Analytical Technique in Chemistry**, Collin College, Department of Chemistry, 2010.

HASSAN, D. U.; ABDULSALAM, S. Assessment of Bio-fertilizer Quality of Anaerobic Digestion of Watermelon Peels and Cow Dung, **Journal of Chemical and Biomolecular Engineering**, v.2(3), p. 135–141, 2017.

HOMCHAUDHURI, L.; SWAMINATHAN, R. **Novel Absorption and Fluorescence Characteristics of L-Lysine**, Chem. Lett, v. 30, p. 844–845, 2001.

IZUMI, K.; OKISHIO, Y.; NORIO, N.; CHIAKI, N.; SHUICHI, Y.; TATSUKI, T. **Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste**. International Biodeterioration & Biodegradation, Elsevier BV, v. 64, n. 7, p. 601–608, oct. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.06.013>>.

JAWOR-BACZYNSKA, A.; MOORE, B. D.; LEE, H. S.; MCCORMICK, A. V.; SEFCIK, J. **Population and Size Distribution of Solute-Rich Mesospecies within Mesostructured Aqueous Amino Acid Solutions**, Faraday Discuss, v. 167, p. 425–440, 2013.

JOEL, L. A.; LEKE-ALADEKOBA, A.; IHESHIULO, E. M.; IJENYO, M. Bio-pesticides and Biofertilizers, **Agricultural Resources and Sustainable Development**, v. 4(12), p. 479–500, 2020.

LASKAR, S.; MUKHERJEE, S. **Optical Sensing Methods for Assessment of Soil Macronutrients and other Properties for Application in Precision Agriculture: A review**. ADBU-Journal of Engineering Technology, v.4(1), p. 206-210, 2016.

LAVANYA, G.; RANI, C.; GANESHKUMAR, P. An automated low cost IoT based Fertilizer Intimation System for smart agriculture. **Sustainable Computing: Informatics and Systems**, v. 28, p. 100300, 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.suscom.2019.01.002>>. Acesso em: 02 fev 2021.

LAW, C. S.; MARSAL, L. F.; SANTOS A. **9 - Electrochemically engineered nanoporous photonic crystal structures for optical sensing and biosensing**, Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry - Modern Trends in Analysis, Elsevier, v. 2020, p. 201-226, 2020.

LOPES, D.; LOWERY, S.; PEROBA, T. L. C. **Crédito rural no Brasil: desafios e oportunidades para a promoção da agropecuária sustentável**. BNDES, v. 45, p. 155-196, 2016.

MADHUMATHI, R.; ARUMUGANATHAN, T.; SHRUTHI, R. Soil NPK and Moisture analysis using Wireless Sensor Networks. **11th International Conference on Computing, Communication and Networking Technologies**, v. 2020, p. 1-6, 2020.

MADHURA, U. K. Soil Quality Management Using Wireless Sensor Network. **International Conference on Computational Systems and Information Technology for Sustainable Solutions**, v. 2017, p. 108-112.

MANJUNATHA, S.B.; BIRADAR, D.P.; ALADAKATTI, Y.R. Nanotechnology and its applications in agriculture: a review. **Journal of Farm Science**, v. 29, p. 1–13, 2016.

MÄNTELE, W.; DENIZ, E. **UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded**, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 173, p. 965-968, 2017.

MASRIE, M.; ROSLI, A. Z. M.; SAM, R.; JANIN, Z.; NORDIN, M. K. Integrated optical sensor for NPK Nutrient of Soil detection. **IEEE 5th International Conference on Smart Instrumentation, Measurement and Application**, v. 2018, p. 28-30, 2018.

MASRIE, M.; ROSMAN, M. S. A.; SAM, R.; JANIN, Z. Detection of Nitrogen, Phosphorus, and Potassium (NPK) nutrients of soil using Optical Transducer. **4th IEEE International Conference on Smart Instrumentation, Measurement and Applications (ICSIMA)**, v. 2017, p. 1-4, 2017.

MELO JÚNIOR, M. F. **Análise do substrato e teores foliares da araruta comum adubada com biofertilizante**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energia e Ambiente Renováveis da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Ambiente, 2021.

MOHAMAD, M.; MANAP, H. **The Optimal Absorption of Bilirubin Using an Optical Fiber Sensor**, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 10(19), p. 8762-8764, 2015.

MONTEIRO-SILVA, F.; JORGE, P. A. S.; MARTINS, R. C. **Optical sensing of nitrogen, phosphorus and potassium: A spectrophotometrical approach toward smart nutrient deployment**. *Chemosensors*, v. 7(4), p. 51, 2019.

MOURA, L. F. **Digestão anaeróbia de resíduos bovinos e suínos monitorada por um sistema de aquisição de dados e uso do biofertilizante como fonte de nutrientes no cultivo de plantas de girassol (*helianthus annuus* L.)**. Dissertação apresentada ao Programa de Pósgraduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, 2017.

OLIVEIRA, A. P.; OLIVEIRA, E. F.; PINHO, A. J.; LEMOS, J. L. F. G.; CAMARGOS, C. E. M.; LOPES, M. C. **Produção de biofertilizante em biodigestor e análise química de nitrogênio e fósforo no produto**, RECITAL - Revista de Educação, Ciência e Tecnologia de Almenara, v. 4, n. 2, p. 10-29, 2022.

OLIVER, A. P. M.; NETO, A. A. S.; QUADROS, D. G.; VALLADARES, R. E. **Manual de treinamento em biodigestão**. 2. ed. Brasil, 2008.

OMIDO, A. R. **Monitoramento da degradação térmica de óleo mineral isolante de transformador utilizando espectroscopia de absorção e fluorescência UV-Vis**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, p. 165, 2014.

OSADOLOR, O. A. **Design and Development of a Novel Textile-Based Bioreactor: Ethanol and Biogas Production**, *Sustainability*, v.4(2018), p. 1-89, 2018.

PAUL, K.; CHATTERJEE, S. S.; PAI, P.; VARSHNEY, A.; JUIKAR, S.; PRASAD, V.; BHADRA, B.; DASGUPTA, S. **Viable smart sensors and their application in data driven agriculture**, *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 198, p. 107096, 2022.

PEREIRA, G. **Viabilidade econômica da instalação de um biodigestor em propriedades rurais**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação do Departamento de Física, Estatística e Matemática da Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, 2009.

POTDAR, R. P.; SHIROLKAR, M. M.; VERMA, A. J.; MORE, P. S.; KULKARNI, A. **Determination of soil nutrients (NPK) using optical methods: a mini review**, *Journal of Plant Nutrition*, v. 44(12), p. 1826-1839, 2021.

RAI, S.; SHUKLA, N. **Biofertilizer: An Alternative of Synthetic Fertilizer**, *Plant Archives*, v.20(5), p. 1374–1379, 2020.

RAMANE, D. V.; PATIL, S. S.; SHALIGRAM, A.D. **Detection of NPK nutrients of soil using Fiber Optic Sensor**. *International Journal of Research in Advent Technology*, v. 2015, p. 66-70, feb. 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/324476561_Detection_of_NPK_nutrients_of_soil_using_fiber_Optic_Sensor> Acesso em: 11 set 2020.

RASTEGAR, S.; KARGARSHARIFABAD, H.; RAHBAR, N.; SHAFII, M. B. **Distilled water production with combination of solar still and thermosyphon heat pipe heat exchanger coupled with indirect water bath heater – Experimental study and thermoeconomic analysis**, Applied Thermal Engineering, v. 176 (2020), p. 115437, 2020.

RODRIGUES, F. G. F.; BRIZOLA, A. **Radiação de baixa frequência e possível influência nociva a sistemas biológicos**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 41(3), p. e20180289, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2018-0289>>. Acesso em: 10 jan 2023.

ROUMIGUIÈRES, A.; KINANI, S.; BOUCHONNET, S. **Tracking Monochloramine Decomposition in MIMS Analysis**, Sensors, v. 20 (247), p. 1-12, 2020.

SAKAR, S.; YETILMEZSOY, K.; KOCAK, E. **Anaerobic digestion technology in poultry and livestock waste treatment - a literature review**. Waste Management & Research, SAGE Publications, v. 27, n. 1, p. 03–18, feb. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1177/0734242X07079060>> Acesso em:

SANGEETHA, T.; EZHUMALAI, P. **Enhanced and cost-effective techniques used for plant growth in vertical agriculture**. Materials Today: Proceedings, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.557>> Acesso em: 02 fev 2021.

SAYED, S.; ZANDEN, V. D. J.; RENÉ, W.; GATZE, L. **Anaerobic degradation of the various fractions of slaughterhouse wastewater**. Biological Wastes, Elsevier BV, v. 23, n. 2, p. 117–142, jan. 1988. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0269-7483\(88\)90069-9](http://dx.doi.org/10.1016/0269-7483(88)90069-9)>.

SEDLÁK, M. **Large-Scale Supramolecular Structure in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids: I. Light Scattering Characterization**, J. Phys. Chem, v. 110, p. 4329–4338, 2006.

_____. **Large-Scale Supramolecular Structure in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids: II. Kinetics of the Formation and Long-Time Stability**, J. Phys. Chem, v. 110, p. 4339–4345, 2006.

_____. **Large-Scale Supramolecular Structure in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids. III. Correlation with Molecular Properties and Interactions**, J. Phys. Chem, v. 110, p. 13976–13984, 2006.

SHYLAJA, S. N.; VEENA, M. B. **Real-Time Monitoring of Soil Nutrient Analysis using WSN**. International Conference on Energy, Communication, Data Analytics and Soft Computing (ICECDS-2017), v. 2017, p. 3059-3062, 2017.

SILVA, F. M. et al. **Implicações e possibilidades para o ensino a partir da construção de biodigestor no IFRN - campus Apodi**. HOLOS, ano 31, v. 6, p. 315–327, 2015. Disponível em:<<https://doi.org/10.15628/holos.2015.3091>>; Acesso em: 12 set 2020.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, D. A. **Introduction to UV Spectroscopy in principle of instrumental analysis**, 5th ed., Cole publication, 2004.

SMOLKA, M.; PUCHBERGER-ENENGL, D.; BIPOUN, M.; KLASA, A.; KICZKAJLO, M.; ŚMIECHOWSKI, W.; SOWIŃSKI, P.; KRUTZLER, C.; KEPLINGER, F.; VELLEKOOP, M. J. **A mobile lab-on-a-chip device for on-site soil nutrient analysis**. Precision Agriculture, v. 18(2), p. 152-168, 2017.

SØRENSEN, M. K.; JENSEN, O.; BAKHAREV, O. N.; NYORD T.; NIELSEN, N. C. **NPK NMR Sensor: Online Monitoring of Nitrogen, Phosphorus, and Potassium in Animal Slurry**. Analytical Chemistry, v. 87(13), p. 6446-6450, 2015.

SOSSO, G. C.; CARAVATI, S.; ROTSKOFF, G.; VAIKUNTANATHAN, S.; HASSANALI, A. **On the Role of Nonspherical Cavities in Short Length-Scale Density Fluctuations in Water**, J. Phys. Chem, v. 121, p. 370–380, 2017.

STEINEGGER, A.; WOLFBEIS, O. S.; BORISOV, S. M. **Optical Sensing and Imaging of pH Values: Spectroscopies, Materials, and Applications**. Chemical Reviews, v. 120, p. 12357–12489, 2020.

SUN, G.; DING, Y.; WANG, X.; LU, W.; SUN, Y.; YU, H. **Nondestructive determination of nitrogen, phosphorus and potassium contents in greenhouse tomato plants based on multispectral three-dimensional imaging**. Sensors (Switzerland), v. 19(23), p. 5295, 2019.

SVANBERG, S. **Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications**, Berlin Heidelberg New York: Springer, 4th ed, 2004.

TOLENTINO, E. V. N.; ANDAYA, V. S.; CRISTOBAL, G. A. G.; ONGTENGCO, R. S.; ROSAL, A. A.; RUZOL, E. B.; SACRAMENTO, J. C. A. **Development of wireless data acquisition system for soil monitoring**. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, v. 463(1), p. 2088, 2020.

TONG, A.; TANG, X.; ZHANG, F.; WANG, B. **Study on the shift of ultraviolet spectra in aqueous solution with variations of the solution concentration**, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 234, p. 118259, 2020.

TRIVEDI, M. K.; BRANTON, A.; TRIVEDI, D.; NAYAK, G.; BAIRWA, K.; JANA, S. **Spectroscopic Characterization of Disodium Hydrogen Orthophosphate and Sodium Nitrate after Biofield Treatment**, *Chromatography Separation Techniques*, v. 6(5), p. 1000282, 2015.

ULUNMA, O.; CHRISTIAN, U.; GODSWILL, C. **A Review on the Role of Biofertilizers in Reducing Soil Pollution and Increasing Soil Nutrients**, *Himalaya. Journal of Agriculture*, v. 6, p. 34–38, 2020.

VILLA, A. M.; DOGLIA, S. M.; GIOIA, L. D.; NATALELLO, A.; BERTINI, L. **Fluorescence of KCl Aqueous Solution: A Possible Spectroscopic Signature of Nucleation**, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 126, p. 2564-2572, 2022.

WANG, X.; CHEN, Y.; SUI, P.; GAO, W.; QIN, F.; XIA, W.; XIONG, J. **Efficiency and sustainability analysis of biogas and electricity production from a large-scale biogas project in China: an energy evaluation based on LCA**. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier BV, v. 65, p. 234–245, feb. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.001>>. Acesso em: 13 set 2021.

YUNUS, M. U.; SILAS, K.; YAUMI, A. L.; KWAJI, B. H. **A Review of Biofertilizer Production: Bioreactor, Feedstocks and Kinetics**. *International Journal of Recent Engineering Science*, v. 9(10), p. 39-49, 2022.

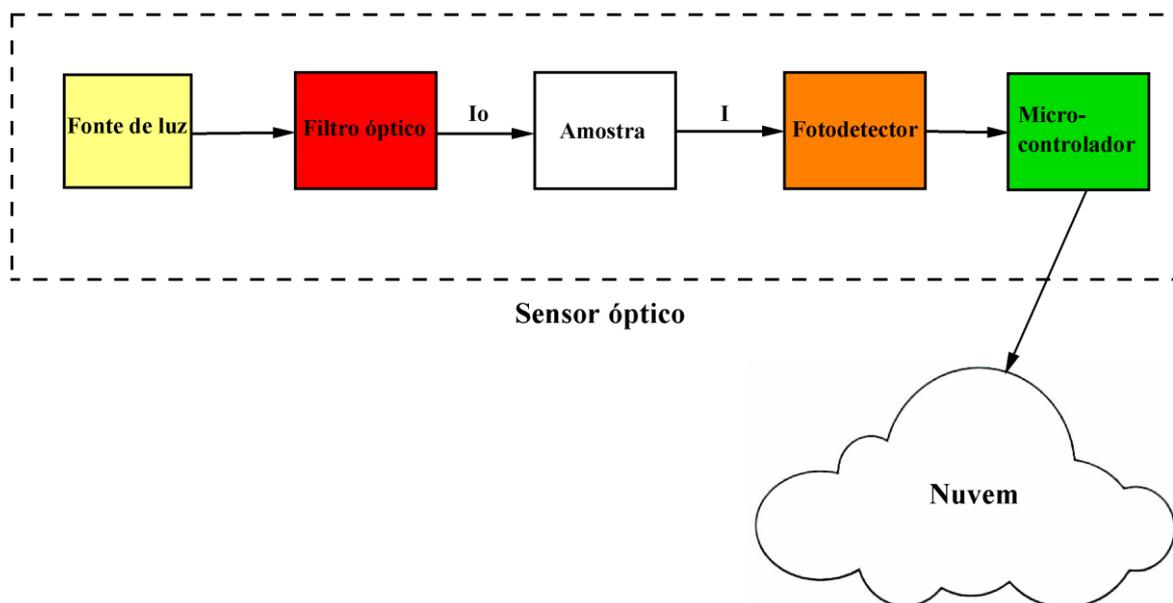
YUSOF, K. M.; ISAAK, S.; RASHID, N. C. A.; NGAJIKIN, N. H. **NPK detection spectroscopy on non-agriculture soil**, *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, v. 78(11), p. 227–231, 2016.

ZIMBITAS, G.; JAWOR-BACZYNSKA, A.; VESGA, M. J.; JAVID, N.; MOORE, B. D.; PARKINSON, J.; SEFCIK, J. **Investigation of Molecular and Mesoscale Clusters in Undersaturated Glycine Aqueous Solutions**, *Colloids Surf.*, v. 579, p. 123633, 2019.

APÊNDICES

APÊNDICE A – DESENHO ESQUEMÁTICO DA ABORDAGEM DE SENSORIAMENTO ÓPTICO DOS ELEMENTOS DE FORMA ISOLADA

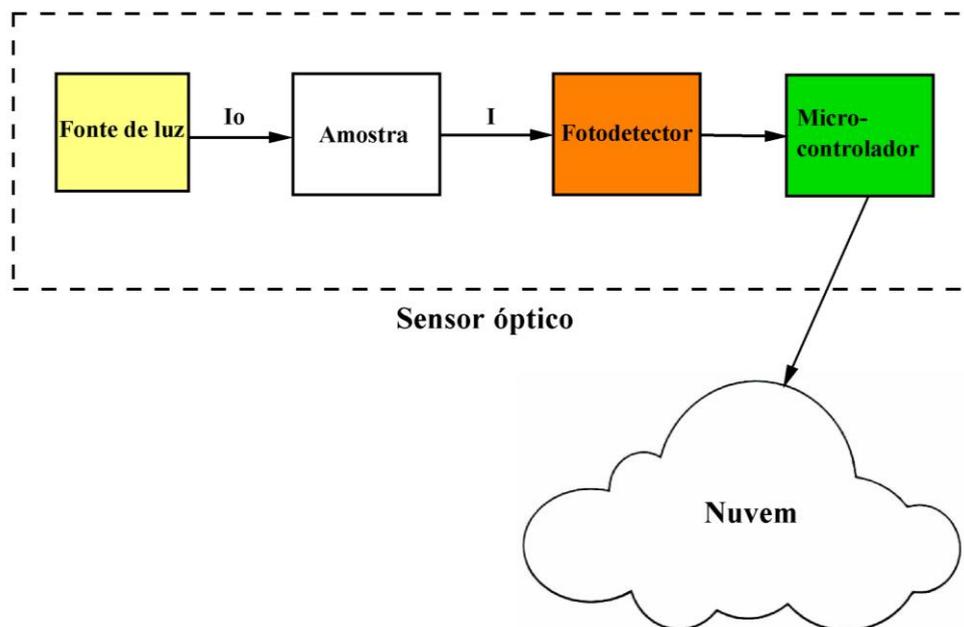
Figura 36 – Esquema da abordagem de sensoriamento óptico dos elementos de forma isolada (abordagem quantitativa)



Fonte: Autora (2023).

APÊNDICE B – DESENHO ESQUEMÁTICO DA ABORDAGEM DE SENSORIAMENTO ÓPTICO DOS ELEMENTOS DE FORMA SIMULTÂNEA

Figura 37 – Esquema da abordagem de sensoriamento óptico dos elementos de forma simultânea (abordagem qualitativa)



Fonte: Autora (2023).