

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

FLAVIA CHIAMULERA BORSATTI BEDIN

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA
AVALIAÇÃO DOS TEORES DE N, P, K E C EM CAMA DE AVIÁRIO**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2017

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

FLAVIA CHIAMULERA BORSATTI BEDIN

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA
AVALIAÇÃO DOS TEORES DE N, P, K E C EM CAMA DE AVIÁRIO**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2017

FLAVIA CHIAMULERA BORSATTI BEDIN

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA
AVALIAÇÃO DOS TEORES DE N, P, K E C EM CAMA DE AVIÁRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Câmpus* Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Agronomia – Área de Concentração: Produção Vegetal.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tangriani Simioni Assmann
Coorientadoras: Prof^a. Dr^a. Larissa Macedo dos Santos
Tonial
Prof^a. Dr^a. Lisiane Fernandes Soares

PATO BRANCO

2017

B412e Bedin, Flavia Chiamulera Borsatti.
Espectroscopia no infravermelho próximo para avaliação dos teores de N, P, K e C em cama de aviário / Flavia Chiamulera Borsatti Bedin. -- 2017.
80 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Tangriani Simioni Assmann
Coorientadora: Profa. Dra. Larissa Macedo dos Santos Tonial
Coorientadora: Profa. Dra. Lisiane Fernandes Soares
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Agronomia. Pato Branco, PR, 2017.
Bibliografia: f. 72 – 80.

1. Adubos e fertilizantes orgânicos. 2. Aves - Criação. 3. Análise multivariada. 4. Quimiometria. I. Assmann, Tangriani Simioni, orient. II. Tonial, Larissa Macedo dos Santos, coorient. III. Soares, Lisiane Fernandes, coorient. IV. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. V. Título.

CDD (22. ed.) 630

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Agronomia



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação nº 153

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA AVALIAÇÃO DOS TEORES DE N, P, K, E C EM CAMA DE AVIÁRIO

por

FLAVIA CHIAMULERA BORSATTI BEDIN

Dissertação apresentada às oito horas e trinta minutos do dia trinta e um de março de dois mil e dezessete, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRA EM AGRONOMIA, Linha de Pesquisa Integração Lavoura–Pecuária, Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Área de Concentração: Produção Vegetal) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Câmpus* Pato Branco. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos membros abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Tangriani Simioni Assmann
UTFPR/PB
Orientadora

Dr^a. Cintia Boeira Batista Lafay
UTFPR/PB

Prof. Dr. Alceu Luiz Assmann
IAPAR/PB

Prof. Dr. Moesés Andrigo Danner
Coordenador PPGAG/UTFPR

* “A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa”.

“A magrinha é ‘Agrônima’, fui eu que disse para ela pegar esse ofício. É o melhor ofício que tem...”

Dionísio Antônio Borsatti (*in memoriam*), a ti dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo maravilhoso presente que é a vida. Eu te agradeço, Senhor, por todas as coisas boas e “ruins” que me aconteceram. Cada uma delas, ao seu modo, me fez chegar onde eu cheguei e me fez ser quem eu sou.

Agradeço também pelas pessoas que o Senhor colocou em meu caminho e, a elas ofereço este trabalho. Em especial à minha família que tanto amo, meus pais Ildo e Cleci, minhas irmãs Fernanda, Fabiana, Angela e Alice que me inspiram, me ajudam, me desafiam e me encorajam a ser cada dia melhor. Obrigada também pela coragem e paciência, aceitando o armazenamento das minhas amostras “cheirosas” nas redondezas de casa e obrigada Pai e Mateus, pela ajuda na moagem.

Aos meus sobrinhos Luiza e Lucas, por serem minha luz e injeções diárias de ânimo. Aos meus cunhados Diego e Matheus pela parceria e incentivo de sempre.

Ao meu esposo e colega de profissão Mateus, por confiar no meu potencial e compartilhar suas experiências profissionais, que muito agregam nesta caminhada. Obrigada pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho desde o início, obrigada também pela compreensão, carinho, força, paciência, aconchego e, principalmente, pelo seu amor.

Aos meus nonos Dionísio Antônio Borsatti e Marieta Menosso Borsatti (*in memoriam*) e avós Hilário Antônio Chiamulera e Armelinda Chiamulera por serem meus exemplos de vida em todos os aspectos. A vocês meu amor eterno.

Aos meus sogros Tim e Ana e meus cunhados Maurício e Sabrina pelo acolhimento durante essa trajetória e pela grande ajuda no preparo inicial das amostras.

Às professoras Doutoras Tangriani, Larissa, Lisiane e Cintia pela amizade e por compartilharem comigo seus preciosos conhecimentos. Destinando seu tempo, apesar de sua multiplicidade de funções, para me orientar neste trabalho e em todos os âmbitos da minha vida. Minha eterna gratidão, respeito e admiração!

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela oportunidade do ensino gratuito e de qualidade. Ao POLITEC e toda a equipe de colaboradores que me ajudaram a desenvolver as curvas de calibração no famoso NIR, em especial à Dr^a. Cintia.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA Suínos e Aves, bem como todos os seus colaboradores, pela contribuição com materiais de estudo

e suporte nas análises laboratoriais, fundamentais na execução desse trabalho. Em especial ao Dr. Paulo Armando Victoria de Oliveira.

À empresa VIBRA AGROINDUSTRIAL S/A, direção e todos os colaboradores, pela oportunidade e anos de trabalho. Período muito importante para o meu desenvolvimento. Principalmente as equipes Fomento de Frango de Corte e de Matrizes pela ajuda na coleta das camas. E a todos os produtores rurais que forneceram a matéria-prima deste estudo.

Ao meu tio Dr. Giovanni, também professor da UTFPR/PR na área da Engenharia Elétrica, por suas valiosas contribuições, me norteando no caminho da análise de dados multivariados (simplificando muitos “mistérios”). E pela disposição em me ajudar a vislumbrar a ampla aplicabilidade deste estudo e futuras melhorias com esforço multidisciplinar.

Ao Pesquisador do IAPAR Dr. Alceu Luiz Assmann, que tão prontamente se dispôs a compor a banca para defesa da minha dissertação, suas contribuições são de grande valia.

Ao Dr. Leonardo Deiss, pelas assertivas contribuições, principalmente na interpretação de alguns parâmetros estatísticos.

Enfim, a todos que de alguma forma me ajudaram a alcançar mais este objetivo, meu sincero Muito Obrigada!!!

“A maior recompensa do nosso trabalho não é o que nos pagam por ele, mas aquilo em que ele nos transforma.”

(John Ruskin)

RESUMO

BEDIN, Flavia Chiamulera Borsatti. **Espectroscopia no infravermelho próximo para avaliação dos teores de N, P, K, e C em cama de aviário**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Área de Concentração: Produção Vegetal), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

A indústria avícola apresenta a maior participação e as maiores taxas de crescimento na agroindústria mundial, sendo o Brasil um dos principais produtores deste segmento pois, é o segundo maior produtor mundial de carne de frango e o maior exportador deste produto. Porém, à medida que a produção de frango aumenta, a quantidade de resíduos oriundos da atividade cresce simultaneamente e, a necessidade de alcançar um novo patamar de conhecimento, inserindo este nicho de produção também como matéria-prima a outras atividades e geração de renda. Assim, a utilização dos resíduos orgânicos de aviários como fertilizante agrícola apresenta-se como excelente opção, uma vez que, além de possibilitar um destino correto a este, promove melhorias na produção vegetal e animal via introdução e aumento da disponibilidade de nutrientes no solo. Entretanto, vários fatores influenciam na qualidade deste resíduo como fertilizante, tendo alta variabilidade em sua composição química, logo, a análise química periódica é extremamente necessária para a caracterização do composto. Porém, este não é um procedimento recorrente, atribui-se isso às dificuldades inerentes as metodologias tradicionalmente utilizadas que demandam maior disponibilidade de amostra, tempo, quantidade de reagentes e geração de resíduos, em comparação com a NIR. Portanto, o objetivo deste trabalho é comparar os métodos de análise química convencionais, recomendados por Tedesco et al. (1995) com o método de NIR e propor este novo método para quantificação dos teores de N, P, K e C em cama de aviário. Foram analisadas 160 amostras de cama em aviários de diferentes sistemas de criação, em fases distintas da produção e variados ciclos de produção sob a mesma cama, nas regiões sudoeste do Paraná e oeste de Santa Catarina. A comprovação da grande variabilidade na composição química dos materiais estudados foi feita através da análise estatística descritiva e a análise multivariada PCA, esta segunda também realizada com os dados espectrais de NIR para escolha dos pré-tratamentos que melhor se adaptam ao conjunto de dados, elegendo a segunda derivada como a que apresentou a melhor dispersão dos mesmos. Por isso, a construção dos modelos de calibração multivariada foi feita através da aquisição dos espectros em triplicata com o uso do espectrômetro FT-NIR modelo MPA. Os pré-tratamentos utilizados foram centrar os dados na média e segunda derivada. Foram construídos modelos seguindo as metodologias *Cross Validation* e *Test Set*, analisando como parâmetros estatísticos determinantes os erros RMSEE, RMSECV e RMSEP, o R^2 e o RPD. Baseado nos valores obtidos conclui-se que os modelos desenvolvidos para N e C, nas duas metodologias, correspondem a bons modelos. Porém, para os teores de P e K considera-se que a utilização destes modelos possibilita apenas uma distinção entre concentrações baixas e altas, por apresentar erros muito elevados. Tal análise pode ser economicamente e ambientalmente viável para a caracterização de amostras de cama de aviário.

Palavras-chave: Adubo Orgânico. Avicultura. Análise Multivariada. NIR. Quimiometria.

ABSTRACT

BEDIN, Flavia Chiamulera Borsatti. **Infrared near-infrared spectroscopy for evaluation of N, P, K, and C levels in avian litter.** 80 f. Dissertation (Master in Agronomy) - Postgraduate Program in Agronomy (Area of Concentration: Plant Production), Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2017.

The poultry industry has the highest share and the highest growth rates in the world agribusiness, Brazil being one of the main producers in this segment as it is the second largest producer of chicken meat in the world and the largest exporter of this product. However, as chicken production increases, the amount of residues from the activity increases simultaneously, and the need to reach a new level of knowledge, inserting this production niche also as raw material for other activities and income generation. Thus, the use of organic residues of aviaries as agricultural fertilizer presents itself as an excellent option, since, besides allowing a correct destination to this one, it promotes improvements in the vegetal and animal production through introduction and increase of the availability of nutrients in the soil. However, several factors influence the quality of this residue as fertilizer, having high variability in its chemical composition, so the periodic chemical analysis is extremely necessary for the characterization of the compound. However, this is not a recurrent procedure, it is attributed to the inherent difficulties of the methodologies traditionally used that demand greater availability of sample, time, quantity of reagents and generation of residues, in comparison with NIR. Therefore, the objective of this work is to compare the conventional chemical analysis methods recommended by Tedesco et al. (1995) with the NIR method and propose this new method for quantification of N, P, K and C contents in poultry litter. A total of 160 bed samples were analyzed in aviaries from different breeding systems at different stages of production and several production cycles under the same bed in the southwestern regions of Paraná and western Santa Catarina. The verification of the great variability in the chemical composition of the studied materials was made through the descriptive statistical analysis and the multivariate analysis PCA, the latter also performed with the NIR spectral data to choose the pretreatments that best fit the data set, choosing The second derivative was the one with the best dispersion. Therefore, the construction of the multivariate calibration models was done through the acquisition of three-dimensional spectra using the FT-NIR spectrometer model MPA. The pre-treatments used were centering the data on the mean and second derivative. We constructed models following the Cross Validation and Test Set methodologies, analyzing RMSEE, RMSECV and RMSEP, R^2 and RPD as determinant statistical parameters. Based on the obtained values it is concluded that the models developed for N and C, in the two methodologies, correspond to good models. However, for the P and K contents it is considered that the use of these models allows only a distinction between low and high concentrations, because it presents very high errors. Such an analysis may be economically and environmentally feasible for the characterization of avian bed samples.

Keywords: Organic fertilizer. Poultry farming. Multivariate analysis. NIR. Chemometrics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 2.1a** - Gráfico de Scores de todas as amostras. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.....48
- Figura 2.1b** - Gráficos de Loadings de todas as amostras. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.....49
- Figura 2.2a** - Gráfico de Scores das amostras de cama de aviário coletadas na região sudoeste do Paraná, classificadas em função do tipo de criação: (-) Maravalha Nova, (-) Frango Griller, (-) Frango Broiler, (-) Matriz de Recria e (-) Matriz de Produção de Ovos. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.....50
- Figura 2.2b** - Gráfico de Loadings das amostras de cama de aviário coletadas na região sudoeste do Paraná. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.....51
- Figura 2.3** - Gráfico Scores das amostras a partir dos dados espectrais. UTFPR. Pato Branco - PR, 2017.....52
- Figura 2.4** - Gráficos Scores das amostras a partir dos dados espectrais empregado os pré-tratamentos: centrar os dados na média e segunda derivada. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.....53
- Figura 3.1** - Espectros sem pré-tratamento, com eixos X em número de ondas (cm^{-1}) e Y em unidades de absorbância. UTFPR, Pato Branco – PR, 2017.....61
- Figura 3.2** - Espectros com pré-tratamento de 1ª-derivada, com eixos X em Número de Ondas (cm^{-1}) e Y em Unidades de Absorbância, fonte: Programa OpusLab Bruker. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.....62
- Figura 3.3** - Espectros com pré-tratamento de segunda derivada com eixos X em Número de Ondas (cm^{-1}) e Y em Unidades de Absorbância. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.....63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Conteúdo médio de nutrientes em cama de aviário, encontrado por alguns autores.....	26
Tabela 2.1 - Estatística descritiva da composição química (C, N, P e K) em cama de aviário.....	45
Tabela 2.2 -Variabilidade na composição química de cama de aviários em pesquisas anteriores.....	47
Tabela 3.1 - Identificação dos parâmetros estatísticos utilizados na avaliação dos modelos. UTFPR, Pato Branco – PR.....	60
Tabela 3.2 - Regiões do NIR empregadas na construção dos modelos de cada elemento. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.....	64
Tabela 3.3 - Parâmetros estatísticos (RMSEE, R ² , Rank, RPD, RMSECV, Bias RMSEP) obtidos a partir da construção dos modelos empregando a espectroscopia de NIR e as metodologias <i>Cross Validation</i> e <i>Test Set</i> , para a determinação de N, P, K e C em cama de aviário. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS

ABISOLO	Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal
ABPA	Associação Brasileira de Proteína Animal
ADAPAR	Agência de Defesa Agropecuária do Paraná
Bias	Erro sistemático (valor médio do desvio)
Cm	Centímetro
cm ²	Centímetro quadrado
cmol _c	Centimol de carga
CQFS	Comissão Química e Fertilidade do Solo
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
CV	Coeficiente de Variação
Differ	Diferença entre a concentração real e a prevista
dm ⁻³	Decímetro cúbico
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
et al.	Entre outros
EUA	Estados Unidos da América
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
F _c	Fator de correção
G	Gramas
ha	Hectare
ha ⁻¹	Por hectare
Kg	Quilograma
L	Litro
M	Metro
m ²	Metro quadrado
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Mg	Miligrama
mL	Mililitros
MS	Matéria Seca
MSC	<i>Multiplicative Scatter Correction</i>
NIR	Near Infra Red
Nm	Nanômetro
PC	<i>Principal Components</i>
PCA	<i>Principal Components Analysis</i>

pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
PLS	<i>Partial Least Squares</i>
PR	Unidade da Federação – Paraná
PRESS	<i>Predictive Residual Error Sum of Squares</i>
R ²	Coeficiente de determinação
Rank	Número de Componentes Principais
Res	<i>Residual</i>
RMSEC	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático da Calibração (do inglês, Root Mean Square Error of Calibration)
RMSECV	<i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i>
RMSEE	<i>Root Mean Square Error of Estimation</i>
RMSEP	<i>Root Mean Square Error of Prediction</i>
ROLAS	Rede Oficial de Laboratórios de Análises de Solos
RPD	<i>Residual Prediction Deviation</i>
RS	Unidade da Federação - Rio Grande do Sul
SC	Unidade da Federação - Santa Catarina
SD	<i>Standard Deviation</i> (Desvio Padrão)
SEP	<i>Standard Error of Prediction</i>
SNA	Sociedade Nacional de Agricultura
SNV	<i>Standard Normal Variate</i>
SSE	<i>Sum of Squared Errors</i>
T	Toneladas
TDC	Detector Termocondutimétrico
USA	United States of America
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta Visível
VBP	Valor Bruto de Produção

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
Al	Alumínio
B	Boro
C	Carbono
C:N	Relação Carbono:Nitrogênio
Ca	Cálcio
CaO	Cal Virgem
Cl	Cloro
Cr	Cromo
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Dicromato
Cu	Cobre
CuSO ₄ .5H ₂ O	Sulfato de cobre penta hidratado
Fe	Ferro
H	Hidrogênio
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
K	Potássio
KCl	Cloreto de Potássio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sódio
NH ₄ ⁺	Amônio
nº	Número
NO ₃ ⁻	Nitrato
°C	Graus Celsius
P	Fósforo
R\$	Reais

S	Enxofre
Se	Selênio
US\$	United States dólar
X	Multiplicação
Zn	Zinco
Σ	Somatório
H_3BO_3	Ácido Bórico
H_2O	Água

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	19
2 REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1 ATIVIDADE AVÍCOLA	21
2.2 CAMA DE AVIÁRIO	23
2.3 ADUBAÇÃO ORGÂNICA	26
2.4 MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICA EM CAMA DE AVIÁRIO	27
2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)	29
2.6 QUIMIOMETRIA	31
3 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE N, P, K E C EM CAMA DE AVIÁRIO PELAS METODOLOGIAS TRADICIONALMENTE UTILIZADAS	38
RESUMO.....	38
ABSTRACT	39
3.1 INTRODUÇÃO	40
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	41
3.2.1 Coleta e Descrição das Amostras	41
3.2.2 Preparo das Amostras	42
3.2.3 Digestão das Amostras	43
3.2.4 Determinação de N (Método Semi-Kjeldahl)	43
3.2.5 Determinação de P (Espectrometria de Absorção no Ultravioleta/Visível - (UV- Vis))	44
3.2.6 Determinação de K (Fotometria de Chama)	44
3.2.7 Determinação de C (Analisador Elementar)	44
3.2.8 Tratamento Estatístico dos Dados	45
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
3.3.1 Estatística Descritiva	45
3.3.2 Análise de Componentes Principais (PCA)	48
3.4 CONCLUSÃO.....	54
4 CARACTERIZAÇÃO E CONSTRUÇÃO DOS MODELOS PELA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA PREDIÇÃO DOS TEORES DE N, P, K E C EM CAMA DE AVIÁRIO	55
RESUMO.....	55
ABSTRACT	56

4.1 INTRODUÇÃO	57
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	58
4.2.1 Aquisição dos Espectros	58
4.2.2 Análise Estatística dos Dados	59
4.2.3 Construção dos Modelos de Calibração e Validação	59
4.2.4 Análise dos Parâmetros Estatísticos	59
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.4 CONCLUSÃO.....	70
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO GERAL

Para facilitar a apresentação e compreensão do trabalho realizado, a presente dissertação está dividida em três capítulos. O primeiro consiste em um capítulo de revisão bibliográfica com os assuntos abordados.

O segundo capítulo baseia-se na caracterização do material estudado, cama de aviário, bem como a origem das amostras, as metodologias empregadas para a determinação dos teores de Nitrogênio (N), Fósforo (P), Potássio (K) e Carbono (C) neste material e os resultados obtidos. Neste, são mostrados ainda os resultados obtidos a partir da análise estatística descritiva e da análise de componentes principais (PCA).

No terceiro capítulo são apresentados os modelos de calibração e validação construídos para a determinação dos teores de N, P, K e C em amostras de cama de aviário com emprego da Espectroscopia de Infravermelho na Região do Próximo (NIR). Neste são apresentados e discutidos os pré-tratamentos adotados e os parâmetros estatísticos empregados na avaliação dos modelos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Este trabalho justifica-se na premissa de construir um modelo para a quantificação dos teores de N, P, K e C em cama de aviário por meio da espectroscopia de NIR. Uma vez que, as metodologias frequentemente empregadas pelos laboratórios comerciais se caracterizam como análises lentas, destrutivas e que necessitam de um grande volume de reagentes químicos e mão-de-obra especializada. E ainda, visto a importância econômica deste resíduo para a região, na qual tem-se observado que o descarte normalmente agrícola tem sido realizado sem o mínimo conhecimento da sua composição química. Sendo este fato atribuído às dificuldades inerentes ao custo e morosidade dos métodos tradicionais de análise química.

O uso da cama de aviário como fertilizante, pode ser altamente prejudicial ao meio ambiente e a produção agrícola quando utilizado sem o dimensionamento correto, uma vez que aplicação de doses erradas deste material podem acarretar em déficit nutricional às culturas, ou contaminações ambientais quando há excesso na aplicação.

Assim sendo, considerando a alta variabilidade da composição físico-química de resíduos avícolas, e que a análise química periódica é extremamente necessária para a caracterização deste composto. Tem-se por hipótese deste trabalho que a espectroscopia de NIR possa ser utilizada como uma metodologia de caracterização dos teores de N, P, K e C presentes em cama de aviário, substituindo as análises tradicionalmente utilizadas para recomendação de adubações orgânicas.

O objetivo geral deste trabalho é comparar métodos de análise química, o método de análise convencional, recomendado por Tedesco et al. (1995) com o método por NIR e propor um novo método para quantificação dos teores de N, P, K e C em cama de aviário empregando a NIR.

2.1 ATIVIDADE AVÍCOLA

Nos últimos anos o Brasil tem se destacado entre os maiores produtores mundiais de carne de frango, tornando-se líder em exportação segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA (2014). Isto deve-se ao fato da avicultura brasileira ter alcançado altos índices de crescimento, conquistando os mais exigentes mercados.

Segundo a Associação Brasileira de Proteína Animal - ABPA (2014), atualmente o Brasil exporta carne de frango para 155 países e, estima-se que será possível ampliar este número para 170 até 2020, o que resultará em um aumento das exportações nacionais de 3,8 milhões de toneladas para 5 milhões de toneladas e uma receita de US\$ 10 bilhões ante aos US\$ 8 bilhões atuais.

A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura - FAO (2013), diz que a carne de frango será a proteína animal mais consumida em menos de dez anos. Estimativas apontam que até 2022 o alimento será a principal fonte de proteína animal consumida mundialmente. Uma das causas que explicam a crescente procura à carne de frango converge com o progresso social conquistado pela conjuntura mundial, onde o Produto Interno Bruto (PIB) dos países em desenvolvimento tende a crescer mais que o PIB dos países desenvolvidos, gerando aumento de renda per capita, mudanças no padrão de consumo e o surgimento de uma classe média urbana que está chegando ao mercado de consumo de proteína animal, passando a consumir a carne de aves. O preço também é um fator importante que colabora com o crescente consumo de carne de frango. Segundo Bonamigo (2010), avaliando os pontos críticos selecionados de bem-estar de frango de corte, a carne de frango apresenta um alto consumo e tem o preço como atributo de maior importância para o consumidor na hora da compra.

O avanço tecnológico traz alternativas de melhorias na produção com menores impactos. A avicultura é um bom exemplo desta realidade, aonde a produção vem aumentando de maneira crescente em detrimento a área de criação, ou seja, produzindo mais na mesma disponibilidade de espaço físico. No ano de 2014, o Brasil era o terceiro maior produtor de carne de frango do mundo, perdendo apenas para os EUA e China, porém, consolidou-se como o maior exportador do produto. A avicultura de corte brasileira produziu em 2013, cerca de 12,3 milhões de

toneladas de carne de frango, sendo o Paraná o maior produtor de frango do país, responsável por 31,12% da produção nacional (ABPA, 2014).

Com a crescente demanda de produção alimentícia, a ampliação neste cenário é um fato irrefutável. Já no ano de 2015, o Brasil alcançou o segundo lugar no ranking mundial de produção de carne de frango, chegando aos 13,14 milhões de toneladas produzidas e ainda é o maior exportador mundial do produto. O Paraná mantém-se como o estado responsável por maior parte deste mercado, alcançando os 32,46% da produção, seguido pelos estados de Santa Catarina (16,24%) e Rio Grande do Sul (14,14%) (ABPA, 2016). Ou seja, o sul do Brasil concentra a maior parte da avicultura nacional.

Além da importância econômica, a qual destaca a avicultura brasileira como exemplo de atividade e de cadeia produtiva de sucesso, sendo o setor que mais tem se destacado no campo da produção animal. Esta é também responsável pela geração de renda e melhoria do nível social da população, pois pode ser desempenhada pelo pequeno produtor (LOPES, 2011). Uma vez que a produção de frangos e seus derivados, é uma fonte de renda importante para os produtores rurais. Sendo, o setor avícola, responsável pela geração de mais de 3,5 milhões de empregos no Brasil (ABPA, 2016).

Dados recentes estimam que o Paraná possui mais de 23.000 aviários. Tendo uma grande responsabilidade na economia paranaense, participando com 16% do Valor Bruto de Produção (VBP) perdendo apenas para a soja (ADAPAR, 2016).

Com o evidente aumento populacional, a demanda de produção alimentícia é inquestionável. Sendo a carne de frango a base da alimentação proteica populacional, a produção mundial deste produto aumenta ano a ano, exemplificando este fato, temos a análise dos relatórios anuais da Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA) que, em seu relatório de 2015, divulgou uma produção mundial de carne de frango no ano de 2014 de 86.077 mil toneladas e, em 2015 esta produção aumentou para 88.010 mil toneladas. Ou seja, um aumento de aproximadamente 2,2% acarretou a produção de 1.933 mil toneladas a mais neste mercado (ABPA, 2015; ABPA, 2016). Esse aumento está certamente ligado a ampliação de aviários, seja ampliação de estruturas existentes, ou construção de novos aviários. Gerando aumento na produção de resíduos oriundos do sistema produtivo, neste caso, evidencia-se a cama de aviários.

Toda essa produção avícola certamente é responsável pela geração de uma grande quantidade de resíduos os quais atualmente não contam com uma política de manejo. Bratti (2013) avaliando a quantidade e destino da cama de aviário produzida no Paraná concluiu que, a quantidade de cama produzida nos sistemas de frango de corte, matrizes de produção e matrizes de recria são de aproximadamente 91,67, 72,22 e 34,56 kg m⁻² de aviário, respectivamente por ciclo de produção. Sendo que a partir destes dados o autor estima que a produção de cama de aviário apenas no sistema de produção de frango de corte no ano de 2012, tenha sido de 991.372.000,915 kg, numa área de produção de 10.814.963,35 m².

2.2 CAMA DE AVIÁRIO

A cama de aviário, também chamada de cama de frango tem a função de forrar o piso de um galpão avícola, com o objetivo de manter o bem-estar animal, servindo como isolante térmico, absorvente da água oriunda do processo de manutenção térmica, fornecimento de água para as aves e fração líquida das excretas. Proporciona a expressão de todo o potencial genético, diminuindo o índice de lesões do peito, joelho e coxim plantar. Também, facilita o processo de desinfecção do galpão, pois, após um ciclo de produção que compreende um determinado número de lotes, definido pela empresa integradora, é feita a retirada deste material e a limpeza e desinfecção das instalações (ADAMI, 2012).

Nos entre lotes, mais conhecido como vazio sanitário, que compreende o período de retirada de um lote e entrada de outro sobre a mesma cama, o manejo a fim de eliminar potenciais agentes patogênicos é muito importante. Sendo a utilização de cal virgem associada ao amontoamento e enlonação da cama dentro do aviário, para que haja a sua fermentação, o mais utilizado. Dai Pra et al. (2009), concluiu que a aplicação de cal virgem a partir da dose de 300 g m² é efetiva para reduzir agentes patogênicos como *Salmonella* spp. e *Clostridium* spp, bactérias de maior importância na avicultura por apresentar risco de contaminação alimentar em seres humanos, e a utilização de 600 g m² é eficiente para eliminar 100% destes patógenos.

O resíduo resultante do processo de produção avícola que pode vir a ser usado como fertilizante orgânico é constituído das excretas das aves, material

absorvente como maravalha, casca de arroz, serragem, sabugo de milho triturado e demais materiais; penas, descamações da pele, restos de alimento e secreções.

Porém, à medida que a produção de frango aumenta, a quantidade de resíduos oriundos desta atividade cresce simultaneamente e, a necessidade de se buscar um novo patamar de conhecimento, onde, além de produção direta de alimentos, este nicho de produção seja inserido também como fonte de matéria-prima a outras atividades e geração de renda. Segundo Silva et al. (2011), a cama de aviário é uma boa fonte de nutrientes e quando manejada adequadamente, pode suprir parcial ou totalmente o fertilizante químico, além disso, seu uso adiciona matéria orgânica que melhora os atributos físicos do solo, aumenta a capacidade de retenção de água, reduz a erosão, melhora a aeração e cria um ambiente mais adequado para o desenvolvimento da flora microbiana do solo. Portanto, apresenta-se como uma ótima opção devido a sua disponibilidade nas propriedades rurais a um baixo custo, tornando-se viável aos produtores na adubação das culturas comerciais.

Adami (2012) também defende que a utilização da cama de aviário apresenta-se como excelente opção, uma vez que seu uso como fertilizante agrícola além de possibilitar um destino correto a estes resíduos, promove também uma melhoria na produção vegetal e animal via introdução e aumento na disponibilidade de nutrientes no solo. Oliveira (2008) ainda cita que a adubação orgânica pode ter sua eficiência aumentada em sistemas conservacionistas de preparo do solo, como o plantio direto. Contudo, pouco se sabe sobre a taxa de mineralização e disponibilização de nutrientes por parte deste fertilizante agrícola. Atribui-se isso à falta de análise para a correta recomendação da taxa de aplicação no solo. Em muitos casos, os agricultores deixam de usá-la por não observar resposta imediata e o substituem na cultura subsequente por fertilizante mineral. Porém, existe a possibilidade de estar ocorrendo um efeito acumulativo de alguns nutrientes pelo efeito residual da cama e aplicação em excesso, o que pode resultar em interpretações errôneas sobre a eficiência de seu uso no solo, além de diminuição da produtividade, pelos mesmos motivos.

A lixiviação do fósforo (P) a partir de excretas de aves e de outros animais domésticos para a água é um grave problema de poluição ambiental visto que este elemento, tal como o N, cálcio (Ca), cobre (Cu) e zinco (Zn) têm pouca digestibilidade pelos animais não ruminantes (LELIS et al., 2009). Ressalta-se que

esta afirmação tem como base a saída dos nutrientes dos dejetos animais. Contudo, em especial o P, ao atingir o solo sofrerá reações de fixação pelos óxidos hidróxidos de alumínio (Al) e ferro (Fe) presentes nos Latossolos o que os tornará pouco suscetíveis a lixiviação. Já, se este material for aplicado em declividade acentuada, o que é muito comum na região sudoeste do Paraná, a contaminação de cursos hídricos se dará por escoamento superficial do material aplicado.

Por isso, o uso de resíduos animais como fertilizante, pode ser altamente prejudicial ao meio ambiente e a produção agrícola quando utilizado sem o dimensionamento correto para que não haja déficit nutricional às culturas ou excesso na aplicação, uma vez que, pode causar grandes impactos ambientais como a eutrofização, fitotoxicidade de plantas, além de servir como vetor de pragas e doenças. Esta situação é bastante recorrente no Brasil, pois, embora as empresas brasileiras tenham uma grande preocupação com as questões de produtividade animal, pouca importância é dada ao manejo dos resíduos gerados na atividade, atribui-se isso à falta de normas técnicas e Políticas Públicas neste sentido, diferentemente dos países Europeus e dos EUA.

No Brasil, não há nenhum meio de controle à comercialização de cama de aviário. Andreazzi et al. (2015), avaliando as vantagens ambientais e econômicas na comercialização de cama de frango na região noroeste do Paraná, concluiu que o material mais utilizado para a composição da cama é a maravalha e a principal destinação que se dá a este material é a comercialização como fertilizante, com um valor médio da venda deste material com seis lotes de criação, girando em torno de R\$ 50,00 (cinquenta reais) por tonelada.

Na região sudoeste do Paraná onde, a principal matéria-prima utilizada na composição das camas é a maravalha e o valor médio pago por tonelada é de aproximadamente R\$ 75,00 (setenta e cinco reais). Contudo, o valor na comercialização deste material é bastante variável em função da região e do número de lotes alojados sobre a mesma cama, pois, acredita-se que quanto maior o número de lotes, maior a composição nutricional do material em função da carga orgânica do mesmo.

Na tabela 1.1, Tabolka (2016) apresenta os teores médios de nutrientes presentes em cama de aviário, encontrados por alguns autores. Demonstrando que diversos fatores podem influenciar a composição física, química e biológica da cama de aviário, tais como a idade de abate dos animais, taxa de lotação em

confinamento, dieta fornecida, conversão alimentar, umidade do material absorvente, tipo de instalações do galpão, tecnologia empregada, quantidade de material adicionado entre lotes, condições climáticas ocorridas durante a criação, sanidade das aves, taxa de mortalidade e o tempo de armazenamento antes da aplicação (ADAMI, 2012). Também, segundo Roppa et al. (2012) e Ávila (2007), os teores de NPK se elevam proporcionalmente com o aumento do número de lotes explorados sob uma mesma cama, por isso, é imprescindível a análise de cada material antes de sua aplicação.

Tabela 1.1. Conteúdo médio de nutrientes em cama de aviário, encontrado por alguns autores:

Autores	Nutrientes (%)					
	N	P	K	Ca	Mg	pH
Andreotti et al., (2005)	1,93	1,65	4,11	*	*	*
Adami (2012)	2,50	1,76	3,73	4,41	*	*
Fávero (2012) 1ª aplicação	2,60	1,66	2,30	3,40	0,64	8,35
Fávero (2012) 2ª aplicação	3,05	1,44	2,40	2,70	0,57	8,37
Bratti (2013)	2,68	1,41	1,43	3,60	1,33	*

Fonte: Adaptado de Tabolka, C. L. Março/2016.

2.3 ADUBAÇÃO ORGÂNICA

As necessidades nutricionais de qualquer planta são determinadas pela quantidade de nutrientes que as mesmas extraem durante o seu ciclo. Assim, tanto na produção de grãos como na de massa verde será necessário colocar à disposição da planta a quantidade ideal de nutrientes, fornecidos pelo solo e através de adubações (COELHO et al., 2010).

O adubo ou fertilizante orgânico é o produto de origem vegetal, animal ou agroindustrial que aplicado ao solo proporciona a melhoria de sua fertilidade e contribui para o aumento da produtividade e qualidade das culturas (TRANI et al., 2013).

Os adubos orgânicos e compostos (enriquecidos ou não com fertilizantes minerais) tem merecido renovada ênfase em vista do interesse na reciclagem de nutrientes para as plantas e utilização de métodos naturais de aporte de N e matéria orgânica ao solo (TEDESCO et al., 1995).

De maneira geral, essa prática favorece a manutenção da matéria orgânica do solo, melhorando suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Do ponto de vista físico, o uso de esterco promove o aumento da estabilidade de agregados, sendo associado à redução da densidade, maior infiltração de água e menor compactação do solo (ANDREOLLA et al., 2000; FREIRE, 1997). Com relação às propriedades químicas, Oliveira et al. (2008) destaca o aumento da disponibilidade de nutrientes para as culturas e da capacidade de troca de cátions (CTC), associados à complexação de elementos tóxicos. O autor também frisa que matéria orgânica auxilia a atividade dos organismos do solo, o que por sua vez resulta em impactos positivos sobre a ciclagem de nutrientes.

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal (ABISOLO), no período de 2001 a 2009 observou-se um expressivo crescimento de doze vezes na comercialização de fertilizantes orgânicos (de 100.000 para 1.200.000 toneladas) no Brasil. A comercialização de fertilizantes organominerais praticamente dobrou, de 1.800.000 t para 3.400.000 t nesse mesmo período. Sendo a fruticultura e a olericultura as duas principais atividades responsáveis pelo consumo de fertilizantes orgânicos no Brasil.

Para Correia (2011), o uso de dejetos de animais como fertilizante na agricultura é uma alternativa de adubação que ajuda reduzir os custos da implantação de lavouras, pastagens e também a repor os nutrientes perdidos nas colheitas ou pastejos. Dentre os adubos orgânicos empregados na agricultura, merece destaque a “cama” de aviário, que normalmente apresenta elevados teores de nutrientes (OLIVEIRA et al., 2008). Por sua vez, Konzen (2003) cita que os dejetos da cama de aves podem constituir fertilizantes eficientes e seguros na produção de grãos e de pastagem, desde que precedidos dos ativos ambientais que assegurem a proteção do meio ambiente, antes de sua reciclagem.

2.4 MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICA EM CAMA DE AVIÁRIO

Um dos principais entraves à intensificação do uso dos resíduos orgânicos na agricultura reside na falta de métodos de análise específicos, padronizados e amplamente aceitos para sua caracterização química, física e biológica. Tal afirmação advém de Boeira et al. (2004), após analisar a eficiência de decomposição

de três misturas de digestão via úmida: ácido sulfúrico (H_2SO_4) e água oxigenada (H_2O_2), ácido nítrico (HNO_3) e ácido perclórico (HClO_4), e ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl) (água régia) para determinação de Ca, Mg e K em resíduos agropecuários. Os autores concluíram que o método de digestão com a mistura de H_2SO_4 e H_2O_2 apresenta a maior taxa de recuperação dos macronutrientes estudados.

A metodologia frequentemente adotada para a determinação dos teores de N, P e K nos laboratórios comerciais é a sugerida por Tedesco et al. (1995), visto que a partir de 1969 devido à necessidade de uniformização da metodologia analítica criou-se a Rede Oficial de Laboratórios de Análises de Solos dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (ROLAS), que definiu tal método como oficial para caracterização da fertilidade dos solos.

Esta metodologia baseia-se na extração de nutrientes através do uso de extratores ácidos, como o HCl (densidade: 1,191; concentração: 37% e 12,31 molar) e o H_2SO_4 (densidade: 1,840; concentração: 96,7% e 18,02 molar), que no caso do P irá solubilizar boa parte da concentração adsorvida pelos constituintes da amostra e desloca a maior parte do P trocável e considerado “disponível” obtendo-se uma boa correlação (TEDESCO et al., 1995).

No caso do N, o método mais empregado é o de oxidação úmida de J. KJELDAHL descrito em 1883 e aperfeiçoado por BREMNER & MULVANEY (1982), como cita Tedesco et al. (1995), devido à facilidade de execução, utilização de equipamento simples e baixo custo nas análises. Descritivamente o N da amostra é reduzido a NH_4^+ pela digestão com ácido sulfúrico concentrado em tubos de ensaio e bloco digestor (350 – 375°C), resultando em um valor confiável de N total na amostra.

O método mais empregado para a determinação de K é a fotometria de chama, baseado na atomização do K. Havendo uma excitação dos átomos, ou seja, promoção de elétrons para níveis energéticos mais elevados. Quando os átomos voltam ao nível energético normal, há emissão da energia absorvida na forma de radiações. Os átomos excitados do nutriente K, emitem luz a comprimentos de onda característicos para este elemento (entre 766 e 767 nm) (TEDESCO et al., 1995).

Já a determinação de C é ainda comumente feita indiretamente por meio de titulação do excesso de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, após a reação de oxidação da matéria orgânica por este íon em meio ácido. Esse procedimento de terminação é conhecido como

volumetria de oxirredução: Método Walkley-Black. Entretanto, apresenta problemas analíticos e ambientais, devido a utilização do cromo (Cr), sendo o resíduo oriundo desta reação muito tóxico (Segnini et al., 2008). Além disso, esse procedimento expõe o analista a contato constante com ácidos concentrados.

Porém, sabe-se que a utilização de fertilizantes orgânicos como fonte de nutrientes deve ser realizada de forma técnica e, os materiais devem estar adequados à legislação vigente para que se atinjam as produtividades esperadas e se diminuam os riscos ambientais do uso empírico destes materiais (LAVRAS, 2014). O procedimento de caracterização química de materiais orgânicos não é amplamente utilizado pois, demanda de reagentes químicos, instrumentação e mão-de-obra específica, além do tempo despendido e dos resíduos gerados.

2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A espectroscopia se caracteriza pela medida de absorção ou transmissão de luz na região do infravermelho, técnica essa, amplamente utilizada em laboratórios de área básica, bem como em análises clínicas. As medidas do espectro de absorção ou emissão de radiação pela matéria (espectroscopia) possibilitam elaborar modelos e conhecer as estruturas atômicas que formam os materiais. Para então determinar, entre tantas outras coisas, a massa específica do material num nível microscópico e a concentração de substâncias em alimento e medicamentos (LEITE et al., 2012).

A espectroscopia de NIR (do inglês, *Near Infrared*) é empregada desde o início da década de 1960, para determinar umidade em sementes (HART et al., 1962). Sua utilização fundamenta-se nas curvas espectrais das amostras analisadas. O espectro de um determinado material obtido com radiação infravermelha é o resultado da absorção de energia, na forma de luz, por moléculas orgânicas, especialmente as que possuem grande número de ligações do tipo C-N, N-H e O-H (AMORIM, 1996; MARCHÃO et al., 2011).

Avaliando os teores de C e N do solo por NIR, Marchão et al. (2011) observou que esta é uma técnica viável e permite prever de forma satisfatória os teores totais destes elementos no solo. Podendo reduzir significativamente o número e o custo das análises pelo método padrão, trazendo benefícios econômicos e ambientais aos laboratórios de análises de solos.

O espectrofotômetro de NIR é constituído de uma câmara de leitura ótica e de um *software* para tratamentos matemáticos que, por meio de curvas espectrais dentro da faixa do infravermelho (400 a 2.500 nm) gera equações para estimar valores de qualidade. Aliado a um *software* estatístico, permite a identificação, qualificação e quantificação de compostos orgânicos nos alimentos (CAMPESTRINI, 2005).

Esta técnica pode vir a substituir grande parte das metodologias convencionais de análises em laboratório, garantindo a qualidade e as especificidades necessárias para cada análise. Sua grande vantagem em relação aos métodos tradicionais está na análise múltipla dos constituintes, no período máximo de um minuto por amostra, menor necessidade de mão-de-obra, rapidez e, portanto, menor custo variável, além de não ser poluente por não utilizar produtos químicos ou reagentes (AMORIM, 1996).

Porém, as dificuldades inerentes a esse procedimento são atribuídas ao relativo custo inicial de aquisição, necessidade de sistematização dos dados e, em algumas situações, a necessidade de grandes quantidades de material para que se proceda às análises, pois, apesar de ser uma técnica de análise bastante avançada, é necessária a construção da curva de calibração, o que a torna inicialmente, dependente dos métodos analíticos tradicionais para tal calibração. A partir daí, pode vir a substituir grande parte das metodologias convencionais de análises em laboratório, garantindo a qualidade e as especificidades necessárias para cada análise (SANTOS et al., 2010; SANTOS et al., 2012). Verifica-se uma ampla aplicabilidade da NIR, principalmente nas indústrias agrícolas, alimentícia, farmacêuticas e petroquímicas (SKOOG et al., 2002). Avaliando a aplicação da metodologia NIR para determinação de nutrientes na erva-mate, Rossa (2013), observou que esta técnica tem desempenho satisfatório na determinação dos elementos (macro e micro), com valores de coeficiente de variação acima de 0,90. Entretanto, para que se obtenham os resultados esperados, é necessária muita atenção na calibração do equipamento, utilizando a maior variabilidade possível do material que se deseja avaliar, construindo a curva de calibração com elevada amplitude.

Utilizando o sistema NIR para análise de N foliar em milho e soja, Santos et al., (2012) analisaram 105 amostras de folhas de milho e 121 amostras de folhas de soja. Selecionando 100 espectros, dos 315 obtidos da leitura em triplicata, de milho

e 73 espectros, dos 363 da mesma forma para soja na construção do banco de dados e curvas de calibração do equipamento. Os demais espectros foram utilizados para a validação das curvas construídas. Após esta metodologia, os autores utilizaram outras 92 amostras de folhas de milho e 86 de folhas de soja para verificação da eficiência do equipamento, todas as amostras foram previamente analisadas pelo método convencional (Kjeldahl) para comparação dos dados. Obtiveram então, coeficiente de determinação de 0,85 e 0,88 para N foliar em milho e soja respectivamente, indicando que as curvas são válidas e podem gerar resultados confiáveis.

Para determinação quantitativa do teor de nutrientes no esterco de galinha utilizando NIR e redes neurais artificiais, Chen et al. (2009) analisaram 91 amostras de esterco de aves. Onde três-terços das mesmas foram utilizados na calibração do equipamento e o restante para a validação dos resultados obtidos na análise de N amoniacal, N total, K total e P total. Sendo que, os autores concluíram que o modelo de espectroscopia de reflectância de NIR pode ser um instrumento adequado para prever teor de alguns nutrientes nos dejetos de aves.

2.6 QUIMIOMETRIA

Os avanços tecnológicos computacionais e instrumentais permitem o armazenamento de um grande volume de dados, o que traz a necessidade do uso de tratamentos matemáticos e estatísticos mais complexos para obtenção de informações mais completas e exatas. Dessa forma, a utilização de métodos multivariados em dados químicos está bem difundida e aceita pela comunidade científica, consistindo em uma área denominada quimiometria (ROQUE, 2015).

A quimiometria é a forma de extrair informações de um conjunto complexo de dados químicos multivariados usando ferramentas estatísticas e matemáticas. É comumente usada para explorar padrões de associação em dados, acompanhar as propriedades dos materiais de forma contínua e preparar e utilizar modelos de classificação multivariada (DA LUZ, 2003).

Verifica-se muitos trabalhos empregando a análise de componentes principais (PCA – do inglês, *Principal Components Analysis*) no tratamento de dados multivariados. Parreira (2003) define que a principal finalidade da PCA é a análise dos dados usados visando sua redução, eliminação de sobreposições e a escolha

das formas mais representativas de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais. Que, nada mais é, que uma redução da matriz de dados, objetivando diminuir o número de fatores representativos das variações. É, portanto, reconstruído o sistema de eixos (normalmente chamados de autovetores, PC, fatores ou variáveis latentes) (MORGANO, 2005).

Segundo Muñiz et al. (2012) ao se aplicar um algoritmo de PCA num conjunto de variáveis, como espectros no infravermelho, o conjunto original é substituído por um novo conjunto de variáveis denominado de Componentes Principais (PC – do inglês, *Principal Components*). Que concentram a maior parte da informação sem perder significativamente as informações.

Segundo Souza et al. (2012) e Morgano (2005), o PCA baseia-se na correlação entre variáveis, agrupando aquelas que estão altamente correlacionadas, onde, cada PC descreve uma porcentagem da variância total dos dados. Ou seja, diminui a dimensionalidade do sistema, criando um novo sistema de eixos do conjunto de dados. As principais vantagens deste método é que permite escolher as variáveis originais mais importantes do ponto de vista estatístico, e que os ruídos experimentais podem ser minimizados.

A regressão de mínimos quadrados parciais (PLS - do inglês, *Partial Least Squares*), é outra forma de análise de dados multivariados, comumente aplicada para modelar uma relação linear entre uma ou mais variáveis resposta (Y) com diversas variáveis independentes (X). Na espectroscopia de NIR é utilizada para encontrar um conjunto de PC para as medições espectrais na matriz X e um conjunto separado de PC para os dados de concentração na matriz Y e, relacioná-los um com o outro (DA LUZ, 2003).

Segundo Souza et al. (2012), o pré-tratamento dos dados é indispensável para a análise multivariada, pois, visam a eliminação de informações irrelevantes na opinião química, tornando a matriz de dados melhor preparada para a análise. Existem pré-tratamentos de dados como centrar os dados na média, que consiste em tornar a média de cada variável igual a zero, ou seja, subtrair a absorbância média em cada comprimento de onda de cada espectro no conjunto de dados. Tem como objetivo evitar que os pontos mais distantes do centro dos dados tenham maior influência que os mais próximos (DA LUZ, 2003; MORGANO, 2005).

A primeira e a segunda derivada são normalmente empregadas sobre os dados espectrais brutos com o objetivo de: (i) destacar ombros espectrais, (ii)

minimizar o efeito de inclinações provocadas na linha de base dos espectros, devido às características das partículas. Quando são aplicadas as operações de derivação aos espectros, as informações contidas ao longo dos diferentes comprimentos de onda são geralmente amplificadas. Não só os sinais espectrais, mas também os ruídos se tornam acentuados, portanto, deve-se ter cuidado com a qualidade dos espectros com os quais se deseja aplicar o cálculo das derivadas (BEEBE et al., 1998), podendo ser necessária a aplicação de filtros que suavizem tais ruídos (OTTO, 1999). A segunda derivada tem resultados mais acentuados que a primeira, uma vez que a segunda derivada calcula a concavidade da curva das bandas e picos dos espectros (DA SILVA, 2009). Devido à grande divergência de informações encontradas na literatura, a análise dos parâmetros estatísticos foi feita seguindo o Manual da Bruker® (BRUKER OPTIK, 2006).

A construção dos modelos pode ser feita seguindo duas metodologias distintas, sendo o *Cross Validation* ou o *Test Set*. Para ambas metodologias, há a etapa de calibração e validação. Segundo Ranzan (2014), a validação não é uma etapa simples, já que trata da avaliação da qualidade preditiva dos modelos. E, análises químicas geralmente apresentam variações significativas, não relacionadas aos parâmetros dos modelos. A função de calibração (b) correlaciona uma propriedade Y de um sistema com um X observável experimentalmente, sendo (BRUKER OPTIK, 2006):

$$\vec{Y} = X \cdot \vec{b}$$

Onde o vetor Y consiste nos valores dos componentes (de um componente) das medições de referência. Os vetores de linha da matriz X são formados a partir dos espectros de calibração. A solução do sistema de equações acima é dada por (BRUKER OPTIK, 2006):

$$b = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y$$

O coeficiente de correlação é uma medida da relação linear entre as variáveis, indica o quanto uma mudança numa variável é explicada por uma alteração na outra variável. Este coeficiente varia de -1,0 a +1,0, indicando uma relação positiva perfeita (ou negativa) em que os valores altos de uma variável estão

perfeitamente relacionados com valores altos da outra variável e, inversamente, valores baixos de uma variável estão perfeitamente relacionados com valores baixos da outra variável. Um coeficiente de correlação de 0 significa que não há relação linear entre as variáveis (BRUKER OPTIK, 2006).

O coeficiente de determinação (R^2) dá a porcentagem de variância presente nos valores dos componentes verdadeiros (variável Y), que é reproduzida na previsão (variável X). Pode ser utilizado como um indicador de ajuste do modelo, portanto, quanto maior o valor melhor o modelo pois, à medida que os valores de concentração previstos se aproximam dos valores verdadeiros, R^2 aproxima-se de 100%. É calculado pela equação (BRUKER OPTIK, 2006):

$$R^2 = \left(1 - \frac{\sum(Differ_i)^2}{\sum(y_i - y_m)^2} \right) \times 100$$

O RMSEE (do inglês, *Root Mean Square Error of Estimation*) é o Erro quadrático médio da estimativa, determinado na calibração a partir da soma dos quadrados dos erros, sendo o M o número de amostras e R o Rank. Segundo Almeida (2009), um baixo valor traduz um bom modelo. É calculado pela equação (BRUKER OPTIK, 2006):

$$RMSEE = \sqrt{\frac{1}{M - R - 1} SSE}$$

Onde, SSE (do inglês, *Sum of Squared Errors*) é a soma dos quadrados dos erros.

O residual (Res) é a diferença entre o valor verdadeiro e o valor ajustado. Assim, a soma dos quadrados dos erros (SSE) é a soma quadrática desses valores (BRUKER OPTIK, 2006):

$$SSE = \sum [Res_i]^2$$

O RMSECV (do inglês, *Root Mean Square Error of Cross Validation*) é o erro quadrático médio da validação cruzada. Sendo o erro médio calculado para cada número de variáveis latentes empregado no modelo “leave-one-out”, ou seja, um por

vez no modelo de validação interna (*Cross Validation*) é utilizado como critério para avaliar a qualidade do método de validação. Calculado pela equação (BRUKER OPTIK, 2006):

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M (Differ_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot PRESS}$$

Onde PRESS (do inglês, *Predictive Residual Error Sum of Squares*) é a soma de todas as diferenças quadráticas entre a concentração verdadeira e a prevista. É calculado pela equação (BRUKER OPTIK, 2006):

$$PRESS = \sum_{i=1}^M (Differ_i)^2$$

A diferença entre a concentração real de uma amostra i (determinada por outro método) e a concentração prevista é denominada *Differ*, calculada pela seguinte equação (BRUKER OPTIK, 2006):

$$Differ = Y_i^{trus} - Y_i^{pred}$$

O RMSEP (do inglês, *Root Mean Square Error of Prediction*) é o erro quadrático médio da previsão tem por função expressar a medida de concordância entre o valor tido como referência e o estimado pelo modelo (BELTRAME, 2014). É, portanto, um dos parâmetros globais avaliados na exatidão dos modelos desenvolvidos e, desse modo, incorporam tanto erros sistemáticos quanto aleatórios (SANTOS, 2015). No caso de validação do *Test Set*, pode ser tomado como um critério para julgar a qualidade do método. É calculado pela equação (BRUKER OPTIK, 2006):

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{M} \sum (Differ_i)^2}$$

O RPD (do inglês, *Residual Prediction Deviation*), é o desvio residual de predição, sendo a razão entre o desvio padrão e o erro padrão de predição. É calculado pela seguinte equação (BRUKER OPTIK, 2006):

$$RPD = \frac{SD}{SEP}$$

O desvio padrão – SD (do inglês, *Standard Deviation*) é uma medida do grau em que os valores dos componentes de um conjunto de amostras estão dispersos em torno do valor médio da componente. É, portanto, a raiz quadrada da variância. Sendo calculado da seguinte forma (BRUKER OPTIK, 2006):

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (y_i^{true} - y_m)^2}{M - 1}}$$

Sendo M o número de espectros e y_m sendo o valor médio da componente, que é calculado da seguinte forma (BRUKER OPTIK, 2006):

$$y_m = \frac{\sum y_i^{true}}{M}$$

O erro padrão de predição – SEP (do inglês, *Standard Error of Prediction*) é uma medida quantitativa para a precisão de uma validação de conjunto de teste. Indica o desvio padrão de todos os valores de medição corrigidos de polarização a partir do valor verdadeiro. Sendo calculado da seguinte forma (BRUKER OPTIK, 2006):

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_i (Differ_i - Bias)^2}{M - 1}}$$

O número de componentes PLS usado é o 'Rank' desta regressão, é um indicativo da classificação do modelo, indica o número de variáveis latentes (que não são observáveis, nem manipuláveis diretamente). Os primeiros componentes

principais PLS são aqueles que fornecem mais informações sobre o parâmetro alvo. O Rank indica o número de componentes necessários para reconstruir exatamente a matriz de dados com erro zero, em termos gerais, os modelos com baixas classificações (Rank) são preferidos, porque quanto maior a classificação usada, maior o ruído incluído. (ZORNOZA et al., 2008; WESTAD et al., 2015). O próprio *software* designa o Rank, situado entre 1 e 10, onde, considera-se que 10 fatores conseguem reter toda a informação necessária à previsão dos parâmetros de qualidade (ALMEIDA, 2009).

O valor médio do desvio é o 'Bias', também denominado "erro sistemático". Sendo um desvio sistemático dos valores medidos (previstos) do valor verdadeiro devido a um método de medição particular, por exemplo. No nosso caso, é a diferença entre o valor médio real e o valor médio medido das amostras do conjunto de validação, sendo calculado pela seguinte fórmula (BRUKER OPTIK, 2006):

$$Bias = \frac{\sum_i Differ_i}{M}$$

3 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE N, P, K E C EM CAMA DE AVIÁRIO PELAS METODOLOGIAS TRADICIONALMENTE UTILIZADAS

RESUMO

BEDIN, Flavia Chiamulera Borsatti. **Espectroscopia no infravermelho próximo para avaliação dos teores de N, P, K, e C em cama de aviário: Determinação dos teores de N, P, K e C em cama de aviário pelas metodologias tradicionalmente utilizadas.** 80 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Área de Concentração: Produção vegetal), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017

Com o objetivo de avaliar a variabilidade na composição química da cama de aviário, foram coletadas 160 amostras de cama em aviários com sistemas de criação distintos (Frango Griller; Frango Broiler; Matrizes em fase de Recria; e Matrizes em Produção de Ovos) incluindo diferentes fases da produção (início, meio ou final do lote) e diferentes ciclos de produção sob a mesma cama (maravalha nova ou cama com até oito lotes produzidos) nas regiões sudoeste do Paraná e oeste de Santa Catarina. Procedendo as análises químicas tradicionais para avaliar os teores de N (método Semi-Kjeldahl), P (UV-Vis), K (Fotometria de chama) e C (Analisador Elementar). A avaliação da composição química para estes parâmetros foi feita através da análise estatística descritiva e a análise multivariada PCA. Esta última foi realizada também baseada nos dados espectrais de NIR, para escolha dos pré-tratamentos que melhor se adaptam ao conjunto de dados, elegendo a segunda derivada como a que apresentou a melhor dispersão dos dados espectrais. Concluiu-se que existe uma grande variabilidade nos materiais estudados. O C varia de 20,61 a 46,41% apresentando um valor médio de 29,88%. O N apresentou valores variando de 0,11 a 4,23%, sendo o valor médio de 2,29%. Por sua vez o P apresentou valores entre 130 e 25765 mg kg⁻¹, sendo o valor médio de 9792,83 mg kg⁻¹ e o K tem valores entre 578 a 33714 mg kg⁻¹, sendo o valor médio de 17087,40 mg kg⁻¹. Observou-se que há uma diferenciação na composição química da cama em função do tipo de criação empregado, onde resíduos de aviários de matrizes (recria e produção de ovos) apresentaram teores de P que as diferenciam das demais e que os sistemas de criação de frango (griller e broiler) apresentam maior diferenciação em função dos teores de K. Portanto, caso continue sendo feita a utilização deste material na agricultura sem sua devida caracterização química, o risco de contaminação ambiental e deficiência nutricional de plantas em decorrência da aplicação com taxas nutricionais abaixo do exigido pelas mesmas é eminente

Palavras-chave: Análise multivariada; Cama de Aviário; PCA.

ABSTRACT

BEDIN, Flavia Chiamulera Borsatti. **Infrared near Spectroscopy for evaluation of N, P, K and C levels in avian litter: Determination of the levels of N, P, K and C in poultry bed by the methodologies traditionally used.** 80 f. Dissertation (Masters in Agronomy) – Postgraduate Program in Agronomy (Area of Concentration: Plant Production), Federal University of Technology – Paraná. Pato Branco, 2017.

In order to evaluate the variability in the chemical composition in avian litter, 160 bed samples were collected in poultry with different breeding systems (Chicken Broiler, Broiler Broiler, Rearing Matrix, and Egg Production Matrix) Including different stages of production (beginning, middle or end of batch) and different cycles of production under the same bed (new shavings or beds with up to eight lots produced) in the southwestern regions of Paraná and western Santa Catarina. Proceeding the traditional chemical analyzes to evaluate the contents of N (Semi-Kjeldahl method), P (UV-Vis), K (Flame photometry) and C (Elementary Analyzer). The chemical composition evaluation for these parameters was made through the descriptive statistical analysis and the multivariate PCA analysis. The latter was also performed based on the NIR spectral data, to choose the pre-treatments that best fit the data set, choosing the second derivative as the one that presented the best dispersion of the spectral data. It is concluded that there is great variability in the studied materials. The C ranges from 20.61 to 46.41%, with an average value of 29.88%. The N presents values ranging from 0.11 to 4.23%, with an average value of 2.29%. P values were between 130 and 25765 mg kg⁻¹, with a mean value of 9792.83 mg kg⁻¹ and K values ranging from 578 to 33714 mg kg⁻¹, with a mean value of 17087.40 Mg kg⁻¹. It was observed that there is a differentiation in the chemical composition of the litter according to the type of breeding used, where residues of aviaries of matrices (rearing and egg production) presented levels of P that differentiate them from the others and that the systems of raising of chicken (Griller and broiler) present greater differentiation as a function of the K contents. Therefore, if this material is used in agriculture without its proper chemical characterization, the risk of environmental contamination and nutritional deficiency of plants due to application with nutritional rates Below that demanded by them is eminent

Keywords: Multivariate analysis; Aviary Bed; PCA.

3.1 INTRODUÇÃO

Continua a crescer o nível de dependência do Brasil quanto à importação de insumos agrícolas, inclusive de fertilizantes, uma vez que a produção nacional apresenta fraco crescimento. A Sociedade Nacional de Agricultura afirma que os produtores brasileiros aumentaram o consumo de fertilizantes nos últimos anos. Para exemplificar, houve um aumento de 13,7% entre os anos de 2011 e 2014, passando de 28.326 milhões de toneladas para 32.209 milhões de toneladas (SNA, 2015). Em virtude do alto grau de importação, essa demanda por fertilizantes minerais constitui um impacto considerável sobre a balança comercial brasileira (DIAS, 2006).

Visto isso, surge a necessidade da substituição destes por alternativas sustentáveis e economicamente viáveis. Por possuir também uma das maiores indústrias avícolas do mundo, torna-se muito fácil compreender por que o país é, também, um dos maiores produtores do resíduo “cama de frango”. Que necessita ser devidamente manejado com o objetivo de tornar a atividade ambiental, social e economicamente viável (MARÍN, 2011). Por isso, a necessidade de estudos que promovam este resíduo agroindustrial como fertilizante é fundamental e imediata.

Segundo Tabolka (2016), entre as principais vantagens de se utilizar resíduos de aves como fertilizante, está a neutralização do alumínio trocável (Al^{3+}) devido a presença da cal virgem (CaO) utilizada no manejo de desinfecção dos aviários. Além dos macro e micronutrientes (N, P, K, Ca, Mg, S, B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn), os quais são elementos considerados indispensáveis ao metabolismo das plantas (GIASSON, 2012). Além disso, Santos et al. (2010) destaca que a baixa relação C:N da cama de aviário favorece a disponibilidade da maior parte dos nutrientes aplicados às plantas em especial do N, aspecto que, juntamente com o baixo preço e a alta oferta de esterco, tem motivado a utilização deste resíduo como fertilizante e, sobretudo, fonte de N às plantas.

O balanço nutricional para adubação deve ser feito contemplando as doses de cama de aviário de acordo com a quantidade de N, P e K exigida pela cultura, a composição deste material segundo estes elementos e a análise química do solo (CQFS-RS/SC, 2004). Contudo, apesar das vantagens do destino agrícola da cama de aviário, são escassos os estudos publicados sobre o efeito de doses de cama em culturas agrícolas (NOVAKOWISKI et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2008;

NYAKATAWA et al., 2000; ENDALE et al., 2008). E, principalmente, são praticamente nulos os estudos da variabilidade de composição deste resíduo amplamente produzido no Brasil (ROPPA et al., 2012).

Além de diversos fatores de manejo e desempenho zootécnico das aves que afetam a composição química da cama. Adami (2012) salienta que a amostragem também é responsável pela grande variabilidade desta composição. O autor cita que uma aplicação de 10 t ha⁻¹ de matéria seca (MS) de cama tendo uma concentração de N de 20 e 35 g kg⁻¹ (variação de 15 g N por kg de cama), acarretaria a uma aplicação total de N de 200 e 350 kg ha⁻¹ respectivamente, ou seja, uma variação de 175%. Assim, é imprescindível que se faça uma amostragem à fim de caracterizar adequadamente o resíduo. É importante também que a coleta, análise e a aplicação a campo sejam feitos em um pequeno espaço de tempo, à fim de minimizar perdas e contaminação ambiental, aproveitando ao máximo o potencial fertilizante deste material.

Com isso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a variabilidade na composição química de amostras de cama de aviário, coletadas nas regiões sudoeste do Paraná e oeste de Santa Catarina, com o emprego de ferramentas estatísticas.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Coleta e Descrição das Amostras

A coleta de resíduos de produção avícola foi realizada em 72 aviários localizados em 40 propriedades nos municípios do Sudoeste do Paraná e Oeste de Santa Catarina.

A amostra da cama de aviário é composta por sub-amostras retiradas de toda a extensão do galpão. A coleta foi realizada em vários pontos, linhas e entre linhas dos comedouros e bebedouros e logo abaixo deles, fazendo-se o caminhar em zigue-zague, coletando cerca de 2,5 kg de cama.

No total foram analisadas 160 amostras de cama de aviários que utilizam apenas maravalha como substrato para alocação dos animais, em sistemas de produção distintos: (1) Frango Broiler: frango produzido com aproximadamente 42 dias de engorda para atingir até 3,0 kg, sendo o tipo mais comercializado no mercado interno; (2) Frango Griller: frango produzido com aproximadamente 28 dias

de engorda, para atingir em média 1,5 kg. Sendo mais destinado à exportação; (3) Matrizes de Recria: aves de produção de ovos férteis, ou seja, as aves que irão produzir os ovos originando os frangos de corte, porém, que ainda estão em fase de crescimento, não estando em fase reprodutiva. O alojamento destas aves vai de 1 dia de idade até 23 semanas; (4) Matrizes de Produção de Ovos Férteis: aves em fase reprodutiva, que produzem os ovos que originarão os frangos de corte. Esta fase tem duração de aproximadamente 42 semanas de alojamento.

Além do sistema de produção, o número de lotes tem influência na composição da cama. Considera-se como “lote” o período em que as aves permanecem alojadas no aviário. Neste caso, foram utilizados materiais oriundos de aviários com até oito lotes criados sobre o mesmo material, identificado como *Cama* (quando então é feita a retirada da cama e total limpeza e desinfecção do aviário para iniciar um novo ciclo). A coleta foi diversificada para assegurar a maior variabilidade de material possível, ou seja, foram coletadas amostras no período de vazio sanitário (período entre a saída de um lote e entrada de outro) e em diferentes fases da produção (início, meio ou final de lote) e durante o processo de limpeza dos aviários. Além do número de lotes, foi coletado material de aviários sem nenhum lote de criação identificado como *Maravalha Nova*, pois este é o material que a compõe e já está alocado no aviário para receber os pintinhos. Porém, ainda não houve o alojamento dos mesmos. Para termos a caracterização deste material também, pois, embora não seja utilizado em adubação, quando há problemas sanitários em aviários e a retirada da cama, mesmo que nova, seja necessária. É muito comum que os produtores a joguem em áreas agrícolas.

3.2.2 Preparo das Amostras

As amostras após serem coletadas foram acondicionadas para a secagem em estufa a, no máximo, 40°C por aproximadamente 7 dias, trituradas em liquidificador e peneiradas em peneira de 20 mesh. Após foram armazenadas em potes hermeticamente fechados e embaladas em plástico, assegurando assim sua total vedação.

3.2.3 Digestão das Amostras

Para a determinação dos nutrientes (N, P, K), foi empregada a metodologia sugerida por TEDESCO (1995). Para a digestão ácida a quente das amostras, pesou-se 0,2 g de cada amostra e transferiu-se para tubos de digestão, em seguida, adicionou-se 0,7 g da mistura digestora composta por selênio (Se), sulfato de cobre penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). Na capela de exaustão, adicionou-se 2 mL de H_2O_2 P.A. e 2 mL de H_2SO_4 P.A., vagarosamente a cada tubo digestor. Depois, os tubos foram posicionados no bloco digestor e iniciou-se o aquecimento. Aumentou-se a temperatura gradativamente até 375 °C. Quando o bloco digestor chegou a esta temperatura, as amostras apresentavam a coloração verde claro e a temperatura foi então mantida constante, a 375 °C, durante uma hora para garantir a digestão completa do material. Ao final da digestão, deixou-se os tubos em repouso para esfriarem até aproximadamente 50 °C e após adicionou-se um pouco de água destilada, para evitar a solidificação da amostra. Finalmente, a amostra foi avolumada para 50 mL, transferida para frascos snap-cap de vidro e mantidas na geladeira até a realização das análises.

3.2.4 Determinação de N (Método Semi-Kjeldahl)

Foram pipetados 10,0 mL do extrato para tubos de destilação de 100 mL, adicionados 10,0 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 10 mol L^{-1} onde iniciou-se imediatamente a destilação, recebendo o destilado em erlenmeyer de 50 mL já contendo 5,0 mL de ácido bórico (H_3BO_3). Foi destilado até coletar 50 mL desta solução, titulando-se com H_2SO_4 0,025 mol L^{-1} (TEDESCO, 1995).

Utilizou-se a fórmula:

$$\%N = \frac{(mL H^+ - mL PB) \times 700 \times 5 \times 5 \times fc}{1000}$$

Onde, mL H^+ = mL gastos na titulação;

fc = fatos de correção do ácido sulfúrico.

3.2.5 Determinação de P (Espectrometria de Absorção no Ultravioleta/Visível - (UV-Vis))

Utilizando-se uma micropipeta calibrada, foi pipetado 1,0 mL do extrato digerido, adicionando 2,0 mL de H₂O destilada, 3,0 mL da solução P-B (Molibdato de amônio) e 3 gotas de solução P-C (Ac 1-amino-2-naftol-4-sulfônico), agitando cuidadosamente. Utilizando-se um Espectrofotômetro UV-Vis foi efetuada a leitura da absorbância em 660 nm, após 15 minutos. A concentração de P foi estimada por meio da curva analítica previamente construída, empregando-se o cálculo:

$$\%P (g Kg^{-1}) = \textit{leitura Abs} \times FC \times 1,5$$

Onde, FC = fator determinado pela curva analítica.

1,5 = fator de diluição.

3.2.6 Determinação de K (Fotometria de chama)

Utilizando-se uma micropipeta, foi pipetado 1,0 mL do extrato digerido, adicionando 10 mL de H₂O destilada. Com o fotômetro calibrado aos padrões 0 e 40 mg L⁻¹ de K, efetuou-se a leitura da emissão das amostras. Para a determinação empregou-se o cálculo:

$$\%K (g Kg^{-1}) = \textit{leitura} \times FC \times 2,75$$

Onde, FC = fator determinado pela curva analítica.

2,75 = fator de diluição.

3.2.7 Determinação de C (Analisador Elementar)

As determinações de C total foram realizadas em equipamento analisador elementar. O princípio da análise elementar é baseado na transformação térmica de substâncias orgânicas resultando-as em produtos gasosos. A mistura de produtos gasosos da amostra é purificada, separada em seus componentes e analisada em um detector termocondutimétrico (TCD).

3.2.8 Tratamento Estatístico dos Dados

Para a construção da estatística descritiva das amostras, utilizou-se o *software* Statgraphics Centurion XVI. Foram também efetuadas Análises de Componentes Principais (PCA), com o objetivo de agrupar os materiais. Para isso, adotou-se as seguintes classes: tipo de material (Maravalha Nova ou Cama), sistemas de produção (1, 2, 3 e 4) e número de lotes (de 1 a 8). Apresentando os gráficos de scores os quais correspondem a dispersão das amostras em função das PC (representadas nos gráficos como Factor 1 e Factor 2) e o de loadings que apresenta a dispersão das variáveis em função das PC. Foi utilizada a PCA também para avaliação estatística das amostras baseada nos dados espectrais de NIR e, a partir deste, realizada a escolha dos pré-tratamentos que melhor se adaptem ao conjunto de dados, utilizando o *software* Pirouette versão 4.0 (Infometrix, Seattle, Washington, USA).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Estatística Descritiva

Na tabela 2.1 são apresentados os valores médios, mínimos e máximos de cada elemento estudado, bem como seu o desvio padrão (SD) e coeficiente de variação (CV) para as 160 amostras de cama de aviário avaliadas.

Tabela 2.1 – Estatística descritiva da composição química (C, N, P e K) em cama de aviário

Elemento	Mínimo	Máximo	Média	SD	CV(%)
C (%)	20,61	46,41	29,88	5,13	17,18
N (%)	0,11	4,23	2,29	0,72	31,34
P (mg kg⁻¹)	130	25765	9792,83	5222,18	53,33
K (mg kg⁻¹)	578	33714	17087,40	6296,58	36,85

Fonte: Da autora

Analisando a tabela 2.1, pode-se perceber que existe uma grande variabilidade nos materiais estudados. O C varia de 20,61 a 46,41% apresentando um valor médio de 29,88%.

Por sua vez, o N apresenta valores que variam de 0,11 a 4,23%, sendo o valor médio de 2,29%. Xing et al. (2008) utilizaram para a construção de modelos materiais com variação de 0,815 a 2,319% para os teores de N, apresentando um valor médio de 1,44% (tabela 2.2). A baixa variação, se comparada a empregada neste trabalho, deve-se ao fato de que o material analisado por Xing et al. (2008) é oriundo apenas do sistema de produção de ovos férteis, ou seja, foi coletado material apenas de aviários de galinhas poedeiras.

O P apresentou valores entre 130 e 25765 mg kg⁻¹, sendo o valor médio de 9792,83 mg kg⁻¹. Smith et al. (2001), utilizando espectroscopia de NIR para determinação de alguns parâmetros em cama de aviário de frangos de corte, trabalhou com materiais apresentando teores de P entre 6600 e 17500 mg kg⁻¹, com valores médios de P em 11300 mg kg⁻¹ (tabela 2.2). Com isso, pode-se observar que a variabilidade amostral empregada no presente trabalho é maior que a encontrada na literatura.

O K apresentou valores entre 578 a 33714 mg kg⁻¹, sendo o valor médio de 17087,40 mg kg⁻¹. Ye et al. (2005) utilizando espectroscopia de NIR para determinação de conteúdo de nutrientes em diversos tipos de resíduos animais trabalhou com cama de aviários de matrizes poedeiras e de frango de corte, sendo que o material oriundo de matrizes poedeiras apresentou um valor médio para K de 19600 mg kg⁻¹, mínimo de 7100 e de 31500 mg kg⁻¹, e o material oriundo de aviários de frangos de corte apresentou valores médios de 21000 mg kg⁻¹, variando de 11100 a 27100 mg kg⁻¹ (tabela 2.2).

Tabela 2.2 Variabilidade na composição química de cama de aviários em pesquisas anteriores.

Autores	N (%)			P (mg kg ⁻¹)			K (mg kg ⁻¹)					
	Min.	Max.	Média	SD	Min.	Max.	Média	SD	Min.	Max.	Média	SD
Xing et al. (2008) Prod. de Ovos 91 amostras	0,81	2,32	1,44	0,326	1160	1053	4140	1260	2040	15030	4850	2270
Ye et al. (2005) Prod. de Ovos 111 amostras	0,46	4,86	2,61	1,12	6400	29500	16500	5800	7100	31500	19600	5300
Ye et al. (2005) Frango Broiler - 95 amostras	1,40	4,22	2,67	0,43	9800	28100	14900	2200	11100	27100	21000	2300
Smith et al. (2001) Frango Broiler - 143 amostras	4,28	6,48	5,31	n.d*	6600	17500	11300	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*

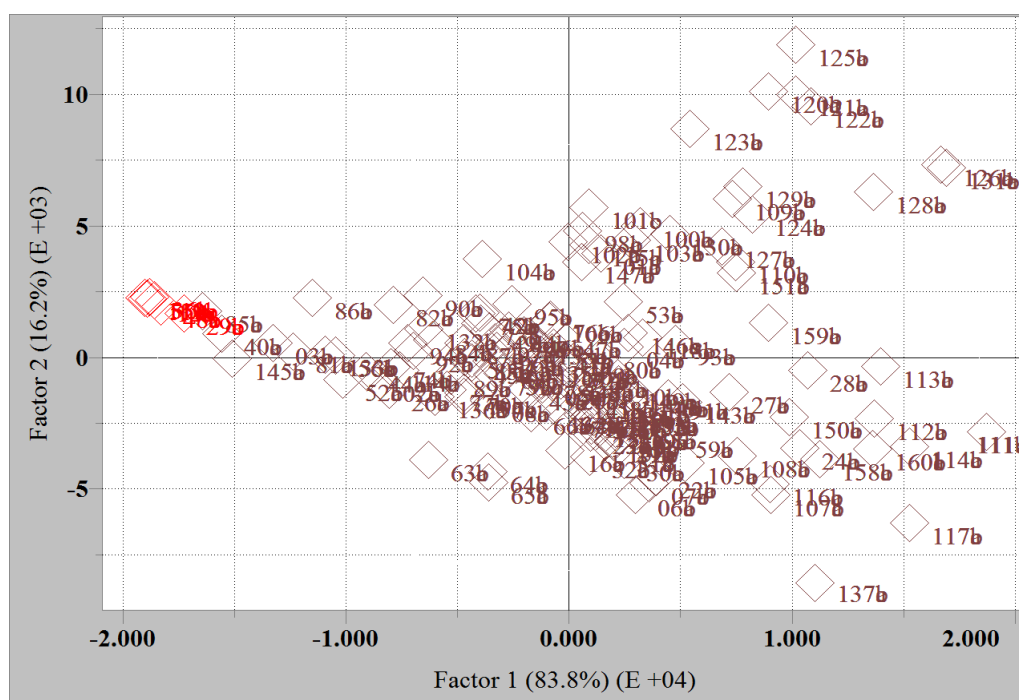
Fonte: Da autora. *n.d – não determinado.

Objetivando o desenvolvimento de modelos que tenham capacidade de prever as concentrações de N, P, K e C em amostras de cama de aviário com ampla variabilidade, é necessária a utilização de materiais com a maior amplitude de concentrações possível. Por este motivo, no presente trabalho, avaliamos diversos materiais oriundos de sistemas de criação distintos (Frango Griller; Frango Broiler; Matrizes em fase de Recria; e Matrizes em Produção de Ovos) incluindo diferentes fases da produção (início; meio ou final de lote) e diferentes ciclos de produção sob a mesma cama (maravalha nova ou cama com até oito lotes produzidos). Por este motivo a variabilidade nos teores encontrados é maior que as observadas na literatura (XING et al., 2008; YE et al., 2005; SMITH et al., 2001).

3.3.2 Análise de Componentes Principais (PCA)

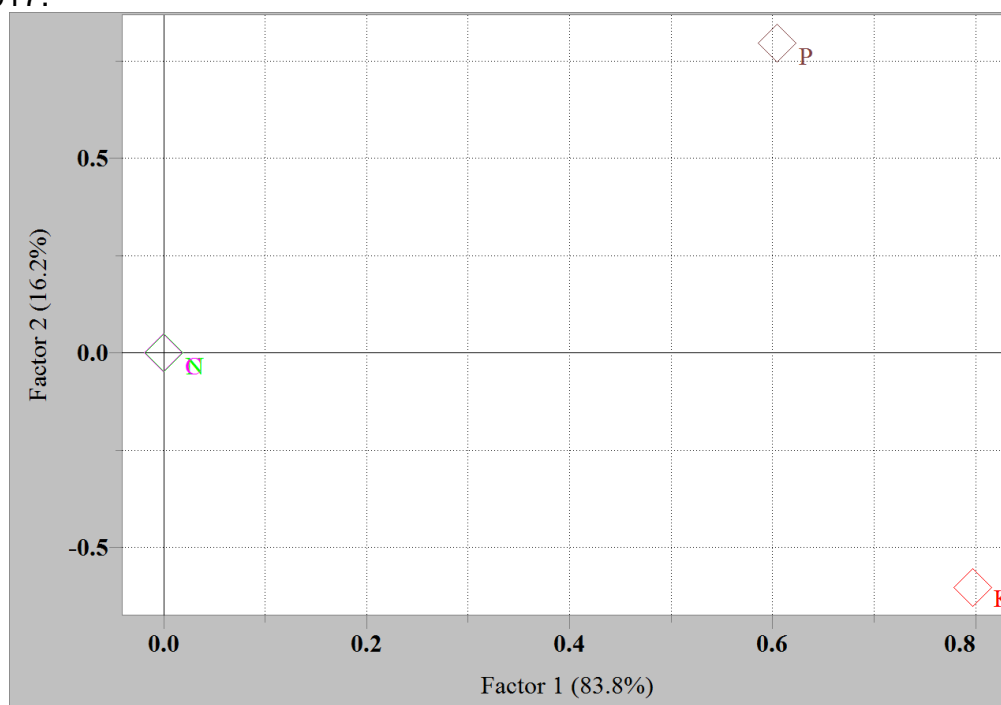
Utilizando a PCA observa-se os gráficos de scores (Figura 2.1a) e loadings (Figura 2.1b) das amostras classificadas como Maravalha Nova e Cama, a partir dos teores de N, P, K e C, com o emprego apenas do pré-tratamento centrado na média. A PC1 é representada no gráfico como factor 1 e a PC2 é representada no gráfico como factor 2.

Figura 2.1a - Gráfico de Scores de todas as amostras. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.



Fonte: Da autora (Programa Pirouette)

Figura 2.1b - Gráficos de Loadings de todas as amostras. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.



Fonte: Da autora (Programa Pirouette)

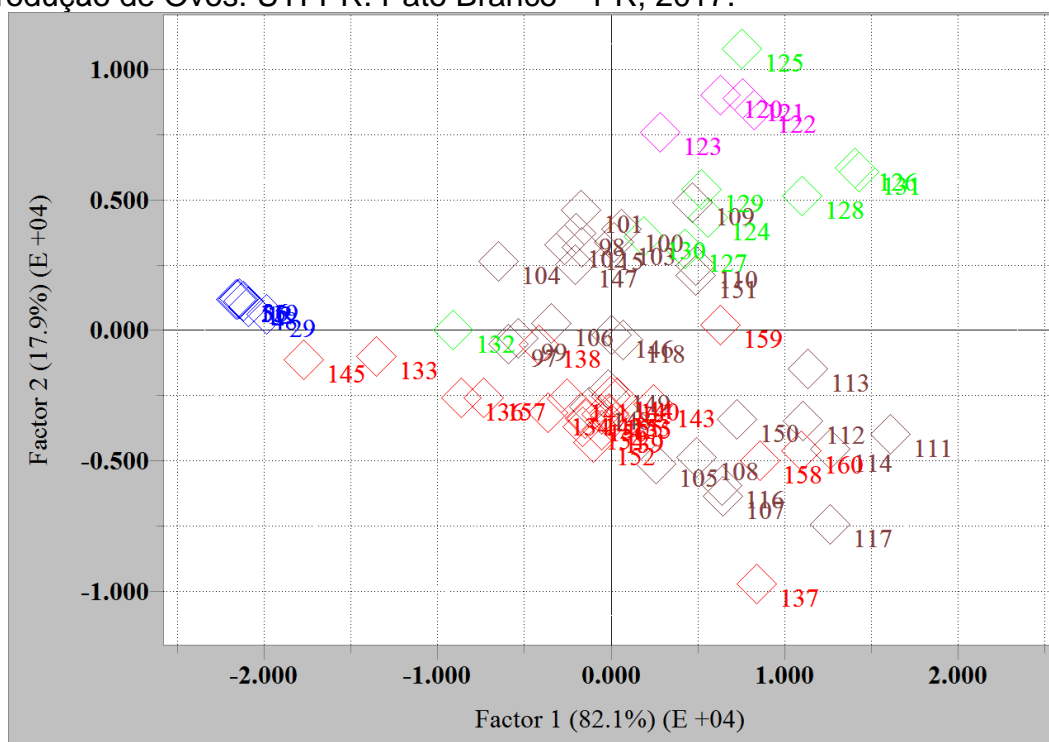
A partir dos gráficos é possível inferir que o emprego de apenas duas PC explica 100% da variabilidade amostral, sendo que as amostras caracterizadas como Maravalha Nova (em vermelho) se agrupam a esquerda do gráfico e as demais amostras estão dispersas no mesmo. A sobreposição do gráfico de scores (2.1a) e loadings (2.1b) indica que o que diferencia as amostras localizadas à esquerda do mesmo são os teores de N e C e, as amostras que se agrupam na parte superior direita do gráfico são diferenciadas pelo teor de P. Da mesma forma, as que se agrupam na parte inferior direita do mesmo apresentam teores de K diferenciados das demais.

Segundo Maragno et al. (2007) os resíduos palhosos como os vegetais secos, são fontes de C e, resíduos fecais se caracterizam por serem fontes de N. O que explica a diferenciação das amostras de Maravalha Nova que apresentam teores elevados de C e baixas concentrações de N. Pois são basicamente constituídas por material vegetal seco e, devido ao fato de não terem recebido alojamento de aves ou, as mesmas estarem sobre este material há pouco tempo, não receberam a quantidade necessária de excreta para se caracterizarem como as demais amostras.

Já a PCA dos dados oriundos das amostras coletadas na região sudoeste do Paraná, por conhecer o número de lotes criados em cada material e os tipos de

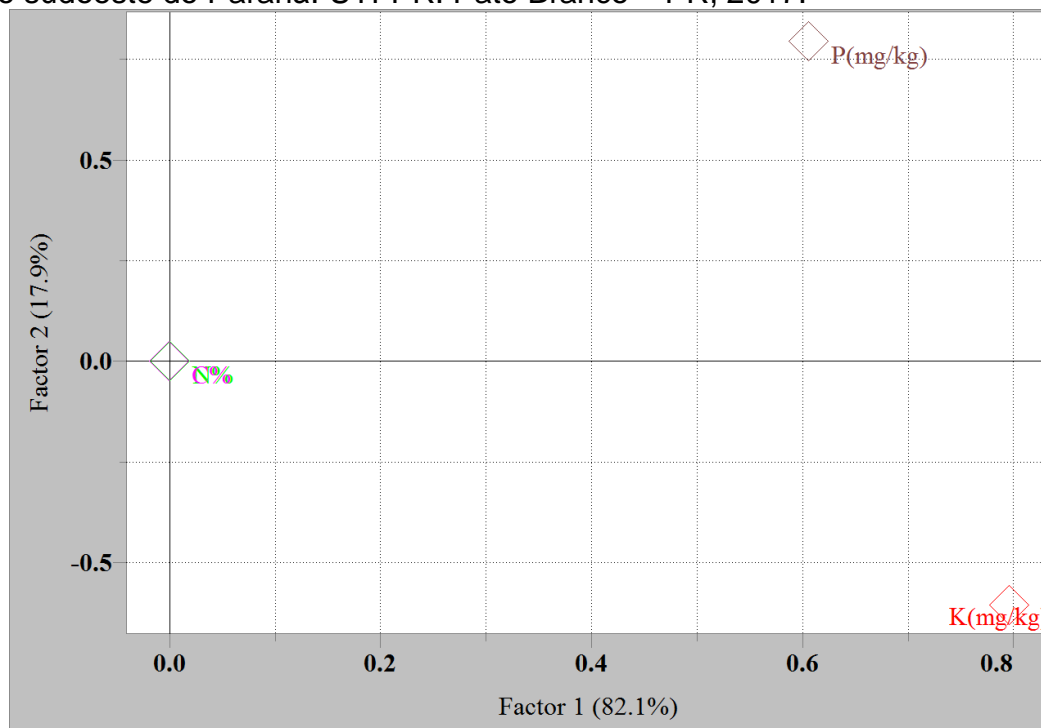
criação e, assim poder adotar estes parâmetros como classes. É apresentada nas figuras 2.2a e 2.2b. Os resultados mostraram que o número de lotes apresentou variação, porém, não sendo suficiente para agrupar as amostras na PCA. Por este motivo, são apresentados os gráficos supracitados com destaque a classe tipo de criação.

Figura 2.2a - Gráfico de Scores das amostras de cama de aviário coletadas na região sudoeste do Paraná, classificadas em função do tipo de criação: (-) Maravilha Nova, (-) Frango Griller, (-) Frango Broiler, (-) Matriz de Recria e (-) Matriz de Produção de Ovos. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.



Fonte: Da autora (Programa Pirouette)

Figura 2.2b - Gráfico de Loadings das amostras de cama de aviário coletadas na região sudoeste do Paraná. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.



Fonte: Da autora (Programa Pirouette)

Analisando as figuras 2.2a e 2.2b, é possível observar que há uma diferenciação na composição química da cama em função do tipo de criação empregado. Observa-se que as amostras de cama de aviários dos dois sistemas de criação de matrizes (Recria e Produção de ovos) apresentaram teores de P que as diferenciaram das demais. Isso se deve ao fato de que, cuidados especiais nos níveis de Ca e P são tomados na formulação de ração para estas aves, devido à necessidade da manutenção da qualidade de estrutura óssea além de cuidados com a qualidade de casca de ovo.

Segundo Brandão et al. (2007), o P e o Ca são os minerais de maior importância na nutrição de aves, por serem necessários não apenas para ótima taxa de crescimento, mas também para a mineralização óssea e qualidade de casca de ovo. Sendo que o P participa nos processos metabólicos e na absorção de nutrientes, além de ser o mineral que mais onera o custo das rações.

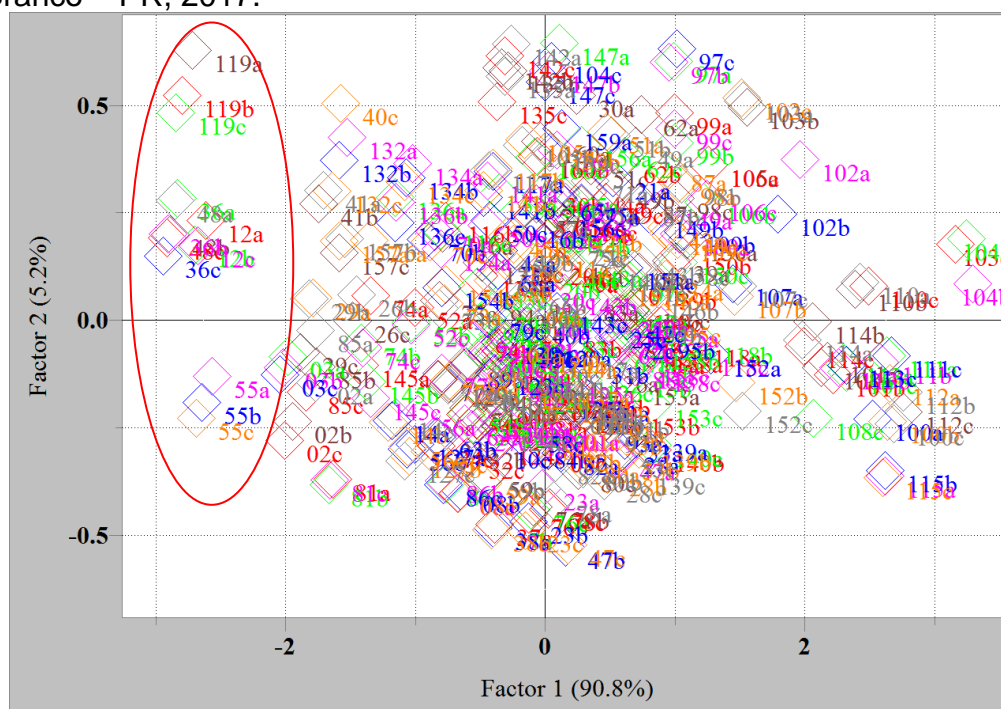
Em função da sanidade animal, a nutrição de aves baseia-se em alimentos de origem vegetal, nos quais aproximadamente 65% do P está na forma de fitato (hexa-fosfato de inositol) (ROSTAGNO et al., 2005). Por isso é também feita a suplementação com a enzima exógena fitase (BARBOSA et al., 2008). Assim, o alto índice de P nas excretas das aves matrizeiras é uma consequência da sua

alimentação.

Observa-se também que os sistemas de criação de frango (Griller e Broiler) apresentaram maior diferenciação quanto aos níveis de K, isso se deve ao fato de os mesmos receberem maiores níveis de K na ração, em função da pouca digestibilidade e maiores perdas deste nutriente quando sob estresse calórico (muito recorrente em aviários pouco tecnificados). Segundo Borges (1997), o estresse calórico é um dos principais problemas na avicultura. Existem algumas alternativas para a minimização deste problema, sendo a utilização de sais via água de bebida ou ração, com o intuito de manipular quimicamente o equilíbrio ácido base das aves, uma alternativa frequentemente empregada pelos produtores. Dentre os aditivos mais usados está o Cloreto de Potássio (KCl).

A figura 2.3 apresenta o gráfico de Scores das amostras a partir dos dados espectrais com a utilização do pré-tratamento apenas de centrar os dados na média.

Figura 2.3 - Gráfico Scores das amostras a partir dos dados espectrais. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.



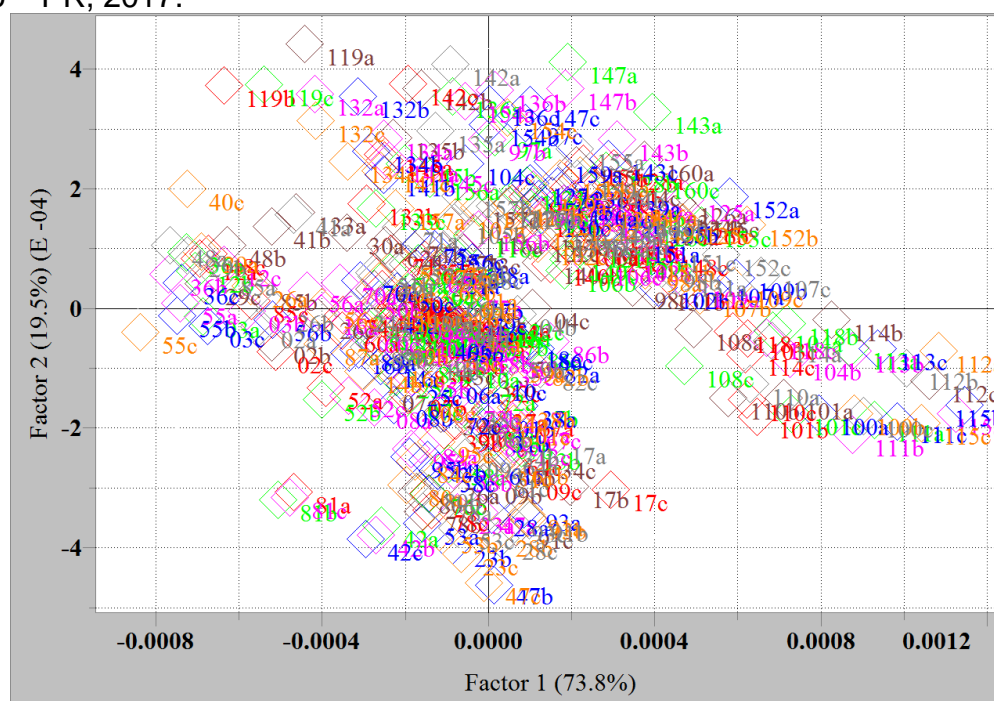
Fonte: Da autora (Programa Pirouette)

Analisando a figura 2.3, observa-se que duas PC explicam 96% dos dados espectrais, sendo a PC1 responsável por agrupar as amostras de maravalha nova na parte esquerda do mesmo, pois são os materiais que mais diferem dos demais em função do já citado anteriormente (Figura 2.1a e 2.1b). Esta análise estatística

não apresenta uma diferenciação significativa para as demais amostras pois a mesma foi feita apenas com o pré-tratamento de centrar os dados na média.

A figura 2.4 apresenta o gráfico de *scores* das amostras a partir dos dados espectrais utilizando o pré-tratamento de centrar os dados na média e a segunda derivada.

Figura 2.4 – Gráficos Scores das amostras a partir dos dados espectrais empregado os pré-tratamentos: centrar os dados na média e segunda derivada. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.



Fonte: Da autora (Programa Pirouette)

A figura 2.4 mostra que o emprego de duas PC explica 93,3% dos dados. De acordo com Askari et al. (2014), técnicas de pré-tratamento em dados espectrais tem sido amplamente utilizada a fim de melhorar a construção dos modelos. Porém, a investigação de qual pré-tratamento melhor se adapta ao conjunto de dados, deve sempre ser priorizada.

Por isso, foram testados neste caso os pré-tratamentos: primeira derivada, segunda derivada, MSC (do inglês, *Multiplicative Scatter Correction*) e SNV (do inglês, *Standard Normal Variate*). Contudo, optou-se apenas pelo pré-tratamento de segunda derivada, pois, foi o que apresentou uma melhor dispersão entre as amostras.

3.4 CONCLUSÃO

Constatou-se elevada variabilidade da composição das camas de aviário. Portanto, caso continue sendo feita a utilização deste material na agricultura sem sua devida caracterização química, o risco de contaminação ambiental e deficiência nutricional de plantas em decorrência da aplicação com taxas nutricionais abaixo do exigido pelas mesmas é eminente.

4 CARACTERIZAÇÃO E CONSTRUÇÃO DE MODELOS PELA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA PREDIÇÃO DOS TEORES DE N, P, K E C EM CAMA DE AVIÁRIO

RESUMO

BEDIN, Flavia Chiamulera Borsatti. **Espectroscopia no infravermelho próximo para avaliação dos teores de N, P, K, e C em cama de aviário: Caracterização e construção de modelos pela espectroscopia de infravermelho próximo para predição dos teores de N, P, K e C em cama de aviário.** 80 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Área de Concentração: Produção vegetal), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017

A espectroscopia de NIR é uma técnica simples, rápida e não destrutiva. Seu emprego baseia-se na aquisição de espectros, resultado da absorção de energia, por ligações das moléculas em que participam o H, o que torna a técnica útil para a determinação de compostos orgânicos, especialmente as que possuem ligações do tipo C-N, N-H e O-H. Com o objetivo de avaliar a potencialidade da NIR e PLS como um método rápido e não destrutivo para a determinação de N, P, K e C em amostras de cama de aviário, foram construídos modelos de calibração multivariada para determinação destes teores em 160 amostras de cama de aviário. A aquisição dos espectros foi realizada em triplicata na região de 4000 a 12000 cm^{-1} no modo de reflectância difusa com o emprego de um acessório de rotação, o qual assegura alta reprodutibilidade para amostras heterogêneas. Os pré-tratamentos utilizados foram centrar os dados na média e segunda derivada e o equipamento utilizado para a coleta dos espectros foi um espectrômetro modelo FT-NIR modelo MPA. Para a construção dos modelos foram realizados os métodos *Cross Validation* (validação interna) e *Test Set* (validação externa) analisando como parâmetros estatísticos determinantes na avaliação dos modelos os erros RMSEE, RMSECV e RMSEP, o R^2 e o RPD. Baseado nos valores obtidos para estes parâmetros pode-se inferir que os modelos desenvolvidos para N e C, tanto empregando a metodologia *Cross Validation* quanto o *Test Set*, correspondem a bons modelos. Porém, considera-se que a utilização destes modelos de espectroscopia de NIR em cama de aviário, possibilita apenas uma distinção entre concentrações baixas e altas de P e K, já que apresentou erros muito elevados. Os resultados demonstraram que a tal análise pode ser economicamente e ambientalmente viável para a caracterização de amostras de cama de aviário. Sendo os melhores resultados obtidos para os teores de N e C. São necessários mais esforços com conjuntos de dados apresentando menores coeficientes de variação (CV) para a construção dos modelos de P e K, a fim de determinar melhor a viabilidade, limitações e requisitos para o desenvolvimento de calibrações precisas e robustas destes elementos.

Palavras-chave: Análise multivariada, Cama de Aviário; Espectroscopia de NIR; PLS.

ABSTRACT

BEDIN, Flavia Chiamulera Borsatti. **Infrared near Spectroscopy for evaluation of N, P, K and C levels in avian litter: Characterization and construction of models by near infrared spectroscopy to predict the contents of N, P, K and C in avian litter.** 80 f. Dissertation (Masters in Agronomy) – Postgraduate Program in Agronomy (Area of Concentration: Plant Production), Federal University of Technology – Paraná. Pato Branco, 2017.

NIR spectroscopy is a simple, rapid and non-destructive technique. Its use is based on the acquisition of spectra, the result of the absorption of energy, by the bonds of the molecules in which H is involved, which makes the technique useful for the determination of organic compounds, especially those with CN, NH and OH. In order to evaluate the potential of NIR and PLS as a fast and nondestructive method for the determination of N, P, K and C in avian bed samples, multivariate calibration models were constructed to determine these levels in 160 samples of Bed of aviary. The spectra acquisition was performed in triplicate in the region of 4000 to 12000 cm^{-1} in the diffuse reflectance mode with the use of a rotating accessory, which ensures high reproducibility for heterogeneous samples. The pre-treatments used were to center the data in the mean and second derivative and the equipment used for the collection of the spectra was an FT-NIR model MPA model spectrometer. In order to construct the models, we performed the *Cross Validation* (internal validation) and *Test Set* (external validation) methods, analyzing the RMSEE, RMSECV and RMSEP errors, the R^2 and the RPD as statistical parameters. Based on the values obtained for these parameters, it can be inferred that the models developed for N and C, both using the *Cross Validation* methodology and the *Test Set*, correspond to good models. However, it is considered that the use of these models of NIR spectroscopy in poultry bed allows only a distinction between low and high concentrations of P and K, since it presented very high errors. The results demonstrated that such an analysis may be economically and environmentally feasible for the characterization of avian bed samples. The best results are obtained for the N and C contents. Further efforts are required with data sets presenting lower coefficients of variation (CV) for the construction of the P and K models, in order to better determine the viability, limitations and requirements For the development of precise and robust calibrations of these elements.

Keywords: Multivariate analysis, Aviary bed; NIR spectroscopy; PLS.

4.1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia de NIR é uma técnica simples, rápida, não destrutiva, com alto poder de penetração do feixe de radiação eletromagnética na região de comprimento de onda, que varia de 750 a 2.500 nm (4000 a 13300 cm^{-1}), para se obter os espectros de absorbâncias (MUÑIZ et al., 2012), onde as vibrações moleculares que resultam em transições harmônicas (*overtones*) são responsáveis pela absorção nesta região (BURNS e CIURCZAK, 2008). Apresenta pouca necessidade no preparo da amostra e proporciona a análise de vários tipos de matrizes com níveis de exatidão e precisão que são comparáveis aos métodos de referência (BLANCO e VILLARROYA, 2002; PASQUINI, 2003), e ainda não gera resíduos.

Seu emprego baseia-se na aquisição de espectros, resultado da absorção de energia, por ligações das moléculas em que participam o H, o que torna a técnica útil para a determinação de compostos orgânicos, especialmente as que possuem ligações do tipo C-N, N-H e O-H (AMORIM, 1996; MARCHÃO, 2011, MUÑIZ et al., 2012).

Em busca na literatura, verifica-se uma ampla aplicabilidade da espectroscopia de NIR, principalmente nas indústrias agrícolas, alimentícias, farmacêuticas e petroquímicas (SKOOG et al., 2002). Vários trabalhos destacam o emprego da técnica para a análise de solos (CHANG et al., 2001; MADARI et al., 2006; ZORNOZA et al., 2008; FERRARESI et al., 2012; MARCHÃO et al., 2011; SATO et al., 2013; SANTOS 2011; DEISS, 2016; DUNN et al., 2002), e tecido foliar (ROSSA, 2013; SANTOS et al., 2010, SANTOS et al., 2012 e SEVERO, 2010). Contudo, muitos outros tipos de amostras veem sendo caracterizadas pela NIR (ALMEIDA, 2009; BRAGA e POPPI, 2004; RAMBO et al., 2015; SAEYS et al., 2005; ROQUE, 2015; MORGANO et al., 2005).

Porém, para amostras de cama de aviários, poucos trabalhos foram encontrados (SMITH et al., 2001; YE, 2003; YE et al., 2005; XING et al., 2008; CHEN et al., 2009), um deles avaliou a determinação quantitativa do teor de nutrientes no esterco de galinhas poedeiras utilizando NIR e redes neurais artificiais, Chen et al. (2009). Neste, os autores analisaram 91 amostras de esterco de aves, sendo três-quartos das amostras empregadas na calibração e o restante na validação. A partir dos resultados concluíram que o modelo de espectroscopia de

reflectância de NIR pode ser um instrumento adequado para prever o teor de nutrientes nos dejetos de aves.

Contudo, ainda são limitados os parâmetros avaliados pelo NIR. Assim, a expectativa é que esta técnica possa substituir grande parte das metodologias comumente empregadas nos laboratórios, proporcionando a redução no consumo de reagentes e de resíduos, potencialmente tóxicos a saúde humana e ao ambiente, no tempo de análise, no número de etapas do preparo da amostra, entre outros, que são potencialmente agravados quando há a necessidade de analisar um grande número de amostras. Neste contexto o maior desafio da presente pesquisa é gerar resultados que possam subsidiar uma revolução acerca da adoção da espectroscopia de NIR como metodologia de análise para a determinação dos teores de N, P, K e C em cama de aviário.

Assim, o objetivo deste estudo é desenvolver um modelo robusto para a quantificação de N, P, K e C em cama de aviário utilizando a espectroscopia de NIR e a aplicação do método de regressão por quadrados mínimos parciais (PLS).

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

A combinação da espectroscopia de NIR e a PLS para a determinação dos teores de N, P, K e C em amostras de cama de aviário, foi investigada.

4.2.1 Aquisição dos Espectros

A aquisição dos espectros de NIR foi realizada em triplicata, ou seja, repetindo 3 vezes a leitura de cada amostra, na região de 4000 a 12000 cm^{-1} no modo de reflectância difusa com o emprego de um acessório de rotação, o qual assegura alta reprodutibilidade para amostras heterogêneas, empregando 20 cm^3 de amostra, resolução de 32 cm^{-1} e 64 scans. A nomenclatura dos espectros foi feita com o número respectivo de cada amostra (de 1 ao 160). Para as repetições foi acrescido a este número a letra “a” para a primeira repetição e a letra “b” para a segunda repetição. O equipamento utilizado para a coleta dos espectros foi um espectrômetro modelo FT-NIR modelo MPA (*Multi Purpose Analyzer*) da Bruker.

4.2.2 Análise Estatística dos Dados

Após obtenção dos espectros de NIR, a criação dos modelos PLS foi realizado com apoio do programa computacional Opus versão 7.2. Os pré-tratamentos utilizados foram centrar os dados na média e segunda derivada.

4.2.3 Construção dos Modelos de Calibração e Validação

Para a construção dos modelos foram realizados os métodos validação interna) e *Test Set* (validação externa). Quando utilizado o método da validação interna, o grupo de amostras para calibração é o mesmo utilizado na validação. Segundo Almeida (2009) e o Manual da Bruker, (BRUKER OPTIK, 2006), antes de iniciar a calibração uma amostra é excluída de uma série de n amostras, em seguida $n-1$ amostras são usadas na calibração e realiza-se uma previsão da concentração da amostra que não foi usada na calibração. Prossegue-se este procedimento até que todas as amostras tenham sido excluídas uma vez. Posteriormente compara-se os valores previstos com os valores de referência e determina-se o erro, permanecendo o modelo que gerou com um menor erro. A vantagem deste método está na necessidade de um menor número de amostras.

Para a validação externa há a separação de amostras para a calibração e validação, neste caso com 70 e 30%, respectivamente. Cada conjunto deve cobrir toda a faixa de concentração do sistema. A vantagem deste método é a velocidade de cálculo quando se trata de um número muito grande de amostras.

4.2.4 Análise dos Parâmetros Estatísticos

Os modelos foram ajustados por PLS, analisando os parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Identificação dos parâmetros estatísticos utilizados na avaliação dos modelos. UTFPR, Pato Branco – PR.

Parâmetro Estatístico	Abreviatura
Erro quadrático médio da estimativa – calculado na calibração para as duas metodologias	RMSEE ou RMSEC
Erro quadrático médio da validação cruzada – validação da <i>Cross Validation</i>	RMSECV
Erro quadrático médio da previsão – validação da <i>Test Set</i>	RMSEP
Coefficiente de determinação	R ²
Indicativo de classificação - indica o número de componentes principais necessários para reconstruir exatamente a matriz de dados com erro zero	Rank
Erro de calibração sistemática – definido como a diferença entre o valor de uma medida (NIR) e o valor de referência	Bias
Desvio residual de previsão, é a razão entre o desvio padrão e o erro (RMSECV/RMSEP) avalia a qualidade do modelo	RPD

Fonte: Da autora

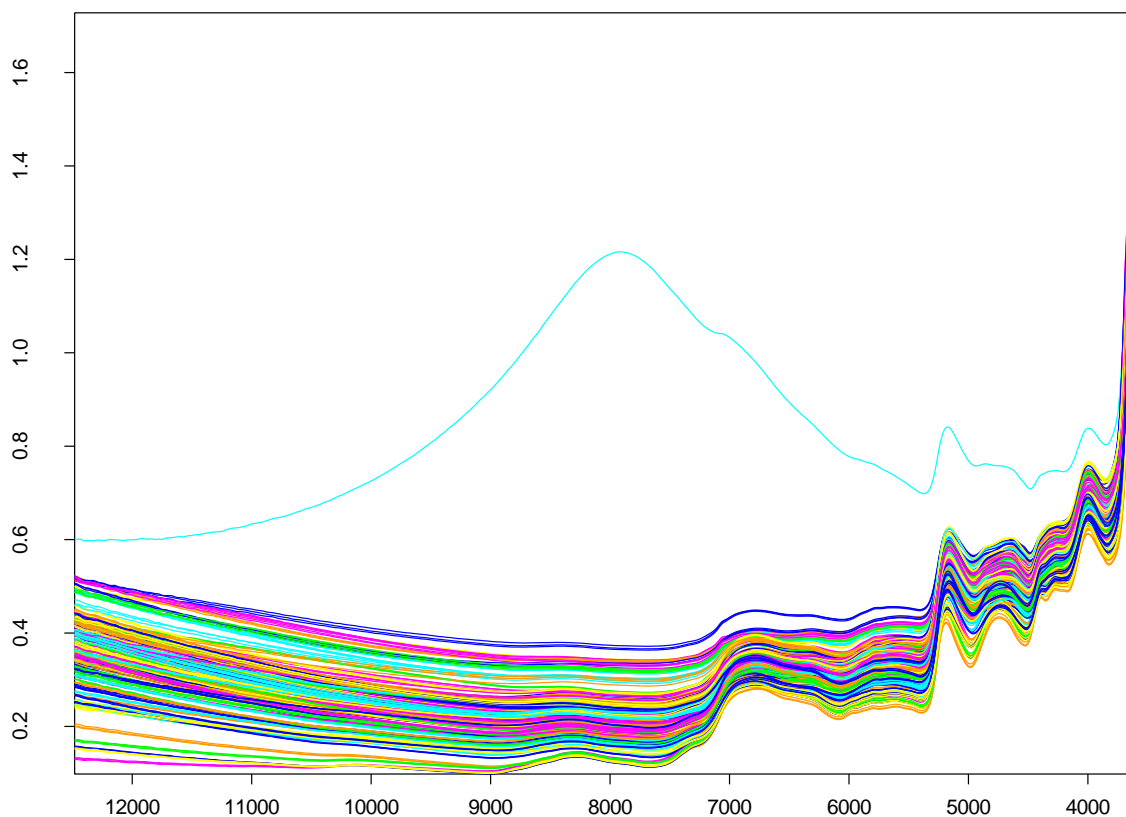
Portanto, no *Cross Validation*, foram avaliados os parâmetros estatísticos: RMSEE, R², Rank e RPD para Calibração e RMSECV, R², Rank, RPD e Bias na Validação. Para o *Test Set* os parâmetros estatísticos avaliados foram: RMSEE, R², Rank e RPD na Calibração, e RMSEP, R², Rank, RPD e Bias na Validação.

Assim, os resultados apresentados neste trabalho referem-se ao modelo escolhido após as otimizações feitas pelo *software*. Na listagem com vários modelos em várias regiões espectrais, ordenando-a pelos que apresentam menores erros de validação, calibração, Rank e Bias e maiores RPD e R².

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se na Figura 3.1, onde 160 amostras de cama em triplicata foram representadas e, de modo geral, os espectros apresentam-se muito similares, exceto a amostra número 108a que apresentou acentuada discrepância dos demais espectros. Acredita-se que seja devido a uma falha do equipamento apresentada durante a leitura da mesma. Pois, as leituras “108.” e “108b” desta mesma amostra não apresentam tal discrepância e a amostra não é considerada *outlier* para a geração do modelo.

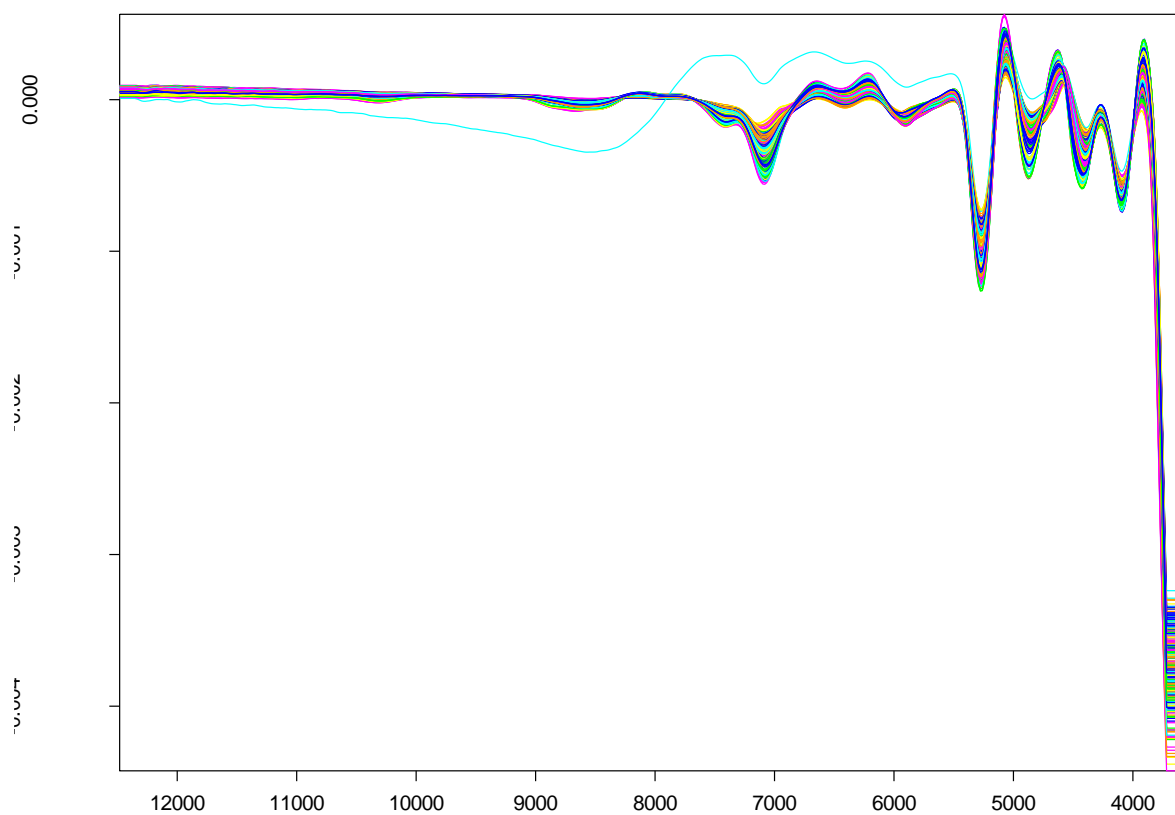
Figura 3.1 – Espectros sem pré-tratamento, com eixos X em número de ondas (cm^{-1}) e Y em unidades de absorbância. UTFPR, Pato Branco – PR, 2017.



Fonte: Da autora (Programa OpusLab Bruker).

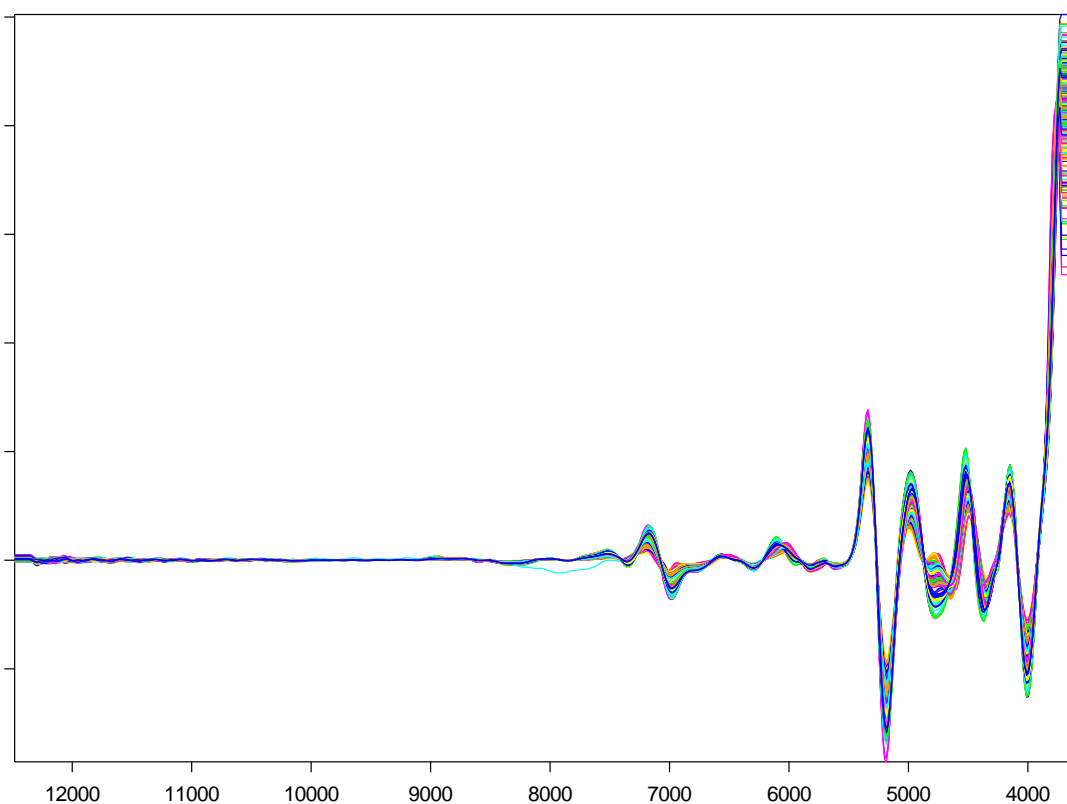
A partir da Figura 3.1, observa-se variações sistemáticas da linha de base, devido a isso, aplicou-se aos espectros os pré-tratamentos. Buscando reduzir as fontes de variação que mascarem uma variação de interesse foram aplicados os pré-tratamentos de primeira derivada (Figura 3.2) e segunda derivada (Figura 3.3).

Figura 3.2 – Espectros com pré-tratamento de 1ª-derivada, com eixos X em Número de Ondas (cm^{-1}) e Y em Unidades de Absorbância, fonte: Programa OpusLab Bruker. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.



Fonte: Da autora (Programa OpusLab Bruker).

Figura 3.3 – Espectros com pré-tratamento de segunda derivada com eixos X em Número de Ondas (cm^{-1}) e Y em Unidades de Absorbância. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.



Fonte: Da autora (Programa OpusLab Bruker).

Uma comparação entre a Figura 3.1 e as Figuras 3.2 e 3.3, permite observar as diferenças entre os espectros derivados dos espectros primários. Segundo Savitzky e Golay (1964) de modo geral, o pré-tratamento reduz as diferenças e tende a remover seu caráter sistemático. Eles reforçam a importância e a necessidade de se aplicar pré-tratamentos a dados espectrais. A primeira derivada remove deslocamentos sistemáticos da linha de base (“*offsets*”) e a segunda derivada, elimina uma variação linear da linha de base, normalmente devida a efeitos de espalhamento.

A partir dos resultados, observou-se que a segunda derivada apresentou resultados mais satisfatórios que a primeira para os dados estudados. Deste modo, optou-se pelo pré-tratamento com segunda derivada, em virtude também dos resultados obtidos por PCA apresentadas no capítulo anterior.

A região espectral entre os 12000 e 7500 cm^{-1} não apresentou nenhuma informação importante (Figuras 3.1, 3.2 e 3.3), ou seja, não houve absorção

significativa, já que não são observadas variações da absorbância neste intervalo de onda. Contudo, vibrações foram observadas a partir de 7500 cm^{-1} . As regiões espectrais as quais foram empregadas na construção dos modelos segundo as metodologias, *Cross Validation* e *Test Set*, para cada elemento são apresentadas na tabela 3.2.

Observa-se na tabela 3.2 que a metodologia de *Cross Validation* utilizou duas regiões de frequência espectral para construção dos modelos, com exceção do C. Já a metodologia de *Test Set* utilizou duas regiões de leitura apenas para a construção do modelo de N.

Tabela 3.2 – Regiões do NIR empregadas na construção dos modelos de cada elemento. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.

Elemento	Regiões de frequência (cm^{-1})	
	<i>Cross Validation</i>	<i>Test Set</i>
C	7513,9 – 5446,4	7513,9 – 6094,5
N	7513,9 – 6804,2	7513,9 – 5446,4
	5461,9 - 4243	4613,3 – 4428,1
P	8455,1 – 7498,5	9411,7 – 4243
	6109,9 - 4243	
K	9411,7 – 8455,1	nd*
	6109,9 – 5770,5	

Fonte: Da autora. *nd – não determinado.

Nos modelos gerados além do pré-tratamento (segunda derivada) adotou-se também a ferramenta quimiométrica PLS. Sendo este método de análise multivariada muito importante na construção dos modelos de calibração e validação, pelo fato de possibilitar a utilização de todos os dados presentes na matriz X e Y. O desenvolvimento de um modelo PLS envolve usualmente duas fases. Na primeira fase, a de calibração, são estimados os parâmetros do modelo de regressão multivariada a partir das matrizes conhecidas X e Y. Na segunda fase, a de previsão, o modelo estabelecido é usado num novo conjunto de dados, X' com o objetivo de prever novos valores, Y' (sem recurso aos métodos analíticos de referência) (SANTOS, 2007).

Segundo Ranzan (2014), são necessários parâmetros estatísticos para a quantificação da qualidade preditiva dos modelos. Deste modo, neste trabalho, foram utilizados os seguintes parâmetros: RMSEE, R^2 , Rank e RPD para Calibração

e RMSECV, R^2 , Rank, RPD e Bias na Validação empregando a metodologia *Cross Validation* e, RMSEE, R^2 , Rank e RPD na Calibração, e RMSEP, R^2 , Rank, RPD e Bias na Validação empregando a metodologia *Test Set* (Tabela 3.3).

Este mesmo autor, cita que os parâmetros mais determinantes da qualidade dos modelos são os Erros de Validação (RMSECV e RMSEP) e o R^2 . Para Clemente (2012), um bom modelo apresenta erro da calibração (RMSEC) menor que o erro de validação (RMSECV ou RMSEP), mas os três tendem a ser semelhantes. Parisotto et al. (2009) em estudos envolvendo formulações farmacêuticas, concluíram que quando o valor do erro de previsão (RMSEP) é muito superior ao erro de calibração (RMSEC), o modelo tende a superestimar os resultados.

Tabela 3.3 - Parâmetros estatísticos (RMSEE, R², Rank, RPD, RMSECV, Bias RMSEP) obtidos a partir da construção dos modelos empregando a espectroscopia de NIR e as metodologias *Cross Validation* e *Test Set*, para a determinação de N, P, K e C em cama de aviário. UTFPR. Pato Branco – PR, 2017.

Parameter	Cross Validation									
	Calibration					Validation				
	RMSEE	R	Rank	RPD	RMSECV	R	Rank	Bias	RPD	
N (%)	0,207	91,33	9	3,4	0,239	88,13	9	-0,000509	2,9	
C (%)	1,5	93,97	10	4,07	1,88	90,2	10	-0,0371	3,2	
P (mg.kg ⁻¹)	1,36E+003	92,81	9	3,73	1,59E+003	89,81	9	-8,09	3,13	
K (mg.kg ⁻¹)	3E+003	76,87	5	2,08	3,22E+003	72,96	5	14,8	1,92	
	Test Set									
	Calibration					Validation				
	RMSEE	R	Rank	RPD	RMSEP	R	Rank	Bias	RPD	RMSEP/RMSECV
N (%)	0,222	89,04	9	3,02	0,237	90,83	9	-0,0301	3,33	0,9916
C (%)	1,79	87,78	10	2,86	1,63	90,53	10	0,0737	3,25	0,8670
P (mg.kg ⁻¹)	1,81E+003	87,39	9	2,82	1,68E+003	90,73	9	119	3,29	1,0566
K (mg.kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Fonte: Da autora. *n.d. = não determinado

Ranzan (2014), observa que o parâmetro estatístico RMSE (do inglês, *Root Mean Squares Error*) Erro Quadrático Médio. É denominado diferenciadamente quando calculado na fase de calibração ou validação e, de acordo com a metodologia de construção do modelo, sendo RMSEE (ou RMSEC em alguns casos) para calibração nas duas metodologias e RMSECV ou RMSEP para validação no *Cross Validation* e *Test Set* respectivamente.

Baseado nos fundamentos supracitadas e nos valores obtidos para o RMSEE, frequentemente utilizado para avaliar a precisão do modelo. Pode-se inferir que os modelos desenvolvidos para N e C, tanto empregando a metodologia *Cross Validation* quanto o *Test Set*, correspondem a bons modelos. Uma vez que apresentaram baixos valores deste parâmetro. Segundo Almeida (2009), um baixo valor traduz um bom modelo. Portanto, consideramos que o método é aplicável para avaliação de N e C. Porém, pelos mesmos motivos, consideramos que o método não é indicado para a determinação de P e K, já que apresentou erros muito elevados. Contudo, não se pode afirmar que estes elementos (P e K) não possam ser avaliados por NIR, uma vez que são encontrados na literatura, trabalhos considerando o método como satisfatório para tal análise (XING et al., 2008; CHEN et al., 2009). O resultado obtido no presente trabalho, pode ser atribuído ao fato de que o P e o K não apresentam absorção espectral no intervalo NIR. Além disso, a variabilidade destes elementos evidenciada pelos elevados coeficientes de variação apresentados já nas metodologias de referência, somada ao conjunto amostral utilizado podem ser os responsáveis pela dificuldade na construção de bons modelos para estes elementos.

Segundo Pasquini (2003), a validação é a etapa final do desenvolvimento de um modelo quantitativo. Onde a exatidão deste, é dada pelo RMSEP ou RMSECV, expressando o grau de concordância entre o valor medido e o valor de referência (BRAGA e POPPI, 2004). Foi observado comportamento similar ao do RMSEE do N e C para o RMSECV e para o RMSEP dos mesmos elementos, nos modelos de validação empregando *Cross Validation* e *Test Set*, respectivamente. Nestes o RMSECV apresentou-se menor que 1,88 e o RMSEP menor que 1,63 (Tabela 3.3). Sunoj et al. (2016) consideraram aceitáveis os valores de RMSECV entre 0,6 e 1,06 em modelos para avaliar a qualidade de grãos de cacau. Mazur et al. (2014) obtiveram RMSECV de 0,2, na caracterização de erva mate e, a partir deste valor, concluíram que o modelo apresenta uma boa capacidade de predição. Enquanto

Almeida (2009), utilizando NIR na caracterização de farinhas para alimentação pueril, obteve RMSEP baixos no desenvolvimento de modelos avaliando umidade, matéria gorda, N e cinzas nas farinhas. Encontrando valores que variam de 0,027 para N e 0,3 para matéria gorda, considerando como bons modelos desenvolvidos.

Morgano (2005), usando a espectroscopia de NIR e PLS na determinação do teor de açúcares totais, proteínas e umidade em amostras de café cru, encontrou erros no conjunto de validação de 0,471 na determinação de proteína. O autor considera baixo o erro apresentado, o que é ideal para a construção de um bom modelo. Porém, em virtude da avaliação de outros parâmetros estatísticos, os modelos não foram considerados bons. Já Xing et al. (2008) obtiveram resultados de RMSEP de 1,13, na utilização de espectroscopia de NIR e PLS para predição dos teores de N total em cama de aviários de galinhas poedeiras. Considerando-a como uma tecnologia capaz de prever com precisão os teores de N em amostras de cama de aviários. Segundo o Manual da Bruker (2006), o coeficiente de determinação (R^2) dá a porcentagem de variância presente nos valores dos componentes verdadeiros, que é reproduzida na previsão. Utilizado como um indicador de ajuste do modelo, portanto, quanto maior o valor melhor o modelo pois, à medida que os valores de concentração previstos se aproximam dos valores verdadeiros, R^2 aproxima-se de 100%.

Considerando a validação interna, os modelos desenvolvidos para N, C e P apresentam todos elevados coeficientes de determinação, 91,3; 93,9 e 92,8%, respectivamente. Os resultados obtidos neste parâmetro estatístico, evidenciam que são modelos capazes de quantificar os parâmetros em estudo. Conforme citado anteriormente, este é um parâmetro tido como determinante para a avaliação da qualidade preditiva dos modelos, entretanto, outros parâmetros devem ser analisados em conjunto para tal avaliação.

O modelo para o K apresentou R^2 igual a 76,8% não sendo considerado muito elevado, contudo, ainda é um valor aceitável. Segundo Almeida (2009) que, avaliando a espectroscopia de NIR na caracterização de farinhas para alimentação pueril, encontrou um R^2 de 74,3%, na determinação de vitamina C. Entretanto, o mesmo autor sugere que, para melhorar este coeficiente, é necessário realizar amostragens em triplicata pelo método de referência, a fim de obter valores mais precisos para a construção do modelo. Por isso, considera-se que a utilização destes modelos para espectroscopia de NIR em cama de aviário, possibilita apenas

uma distinção entre concentrações baixas e altas do elemento K. E com base nos dados de RMSEE, RMSECV e RMSEP consideração similar também pode ser adotada para o P.

Comportamento semelhante foi observado para os valores de R^2 na validação empregando a metodologia *Cross Validation* (Tabela 3.3). Para o *Test Set*, foram encontrados valores de R^2 igual a 89,0; 87,7 e 87,3% na calibração de N, C e P respectivamente e, na validação os R^2 apresentados foram de 90,8; 90,5 e 90,7% para os mesmos parâmetros. A partir dos resultados dos erros e do R^2 é possível inferir que os melhores modelos gerados foram para quantificação de C e N. Resultados estes, consistentes com estudos anteriores utilizando cama de aviários (REEVES, 2001; XING et al., 2008; CHEN et al., 2009). Onde, Chen et al. (2009) considera que a má previsão do teor de K poderia ser esperada porque este elemento não apresenta absorção espectral no intervalo NIR e não está correlacionado com outros constituintes. Estes mesmos autores em um estudo anterior (XING et al., 2008), apresentaram a matriz de correlação entre os constituintes químicos, onde mostram que o melhor coeficiente de correlação entre K total e outros constituintes foi de apenas 0,57, justificando tal consideração.

Sendo o RPD a razão entre o desvio padrão e RMSECV, utilizada para verificar a eficiência do modelo em relação à variação natural das amostras. Saeys et al. (2005), classificou 5 níveis de precisão de predições. Onde, valores de RPD abaixo de 1,5 indicam que a calibração não é considerável. Um valor de RPD entre 1,5 e 2,0 apresenta a possibilidade de distinguir entre valores altos e baixos, enquanto que um valor entre 2,0 e 2,5 torna possíveis as previsões quantitativas aproximadas. Para um valor de RPD entre 2,5 e 3,0, a predição é classificada como boa, enquanto que para um valor de RPD acima de 3,0, a predição é classificada como excelente.

Chen et al. (2009), utilizando a espectroscopia de NIR para avaliação de teores de nutrientes em cama de aviário, encontrou valores de RPD de 2,6 para N amoniacal, 1,5 para K total, 2,7 para N total e 2,0 para P total com o modelo PLS. Chang et al. (2001) cita que valores acima de 2,0 podem ser considerados como modelos excelentes, de 1,4 a 2,0 modelos aceitáveis e menor que 1,4 não são modelos confiáveis.

Adotando esse mesmo critério, verificamos bons resultados apresentados pelos modelos gerados, uma vez que, no *Cross Validation* observou-se que o menor

valor apresentado é o de K, sendo 2,1 para calibração e 1,9 para validação, atribui-se isso ao fato de que o K não tem absorção espectral no intervalo NIR, ainda assim, pelo modelo ter sido gerado com um número relativamente amplo de amostras observa-se um resultado adequado, o que não foi possível no modelo *Test Set*, já que este trabalha com 70% das amostras na calibração e 30% na validação, não sendo possível alcançar uma representatividade satisfatória para o modelo, por isso, não foi dada sequência à geração deste modelo algoritmo.

O número de PC usados na regressão PLS é o 'Rank', também usado como um indicativo da qualidade do modelo. Como citado anteriormente, indica o número de PC necessários para reconstruir a matriz de dados com erro zero. O próprio *software* designa o Rank, neste caso optou-se pela limitação de 1 a 10. Observamos valores de Rank de 5 para o modelo de K no *Cross Validation* e de 9 e 10 para os modelos de N e P, e C respectivamente. O mesmo resultado é observado para os modelos gerados no *Test Set*, exceto para o K que não foi considerado neste estudo.

O Erro sistemático, também denominado de 'Bias', representa o valor médio do desvio. Sendo a diferença entre o valor médio real e o valor médio medido das amostras do conjunto de validação. Verifica-se que nos modelos construídos seguindo a metodologia de *Cross Validation* foram obtidos valores de -0,000509, -0,0371, -8,09 e 14,8 para N, C, P e K respectivamente. Já na metodologia *Test Set* os valores obtidos foram -0,0301, 0,0737 e 119 para os modelos de N, C e P respectivamente, uma vez que a validação do modelo para o K seguindo essa metodologia não foi levada em consideração nesse estudo.

4.4 CONCLUSÃO

Em conclusão, foi possível a partir do conjunto amostral desenvolver modelos robustos para a quantificação de N e C em amostras de cama de aviário. Acredita-se que são necessários mais esforços com conjuntos de dados apresentando menores CV para a construção dos modelos de P e K, a fim de determinar melhor a viabilidade, limitações e requisitos para o desenvolvimento de calibrações precisas e robustas destes elementos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A necessidade de estudos para padronização da amostragem, análise química e aplicação de cama de aviários é evidente. Sendo necessária também a padronização dos métodos de avaliação dos parâmetros estatísticos empregados e sua nomenclatura.

Este é um dos primeiros estudos a utilizar o NIR para prever a composição química de uma ampla faixa de adubo orgânico oriundo de aviários. Os resultados demonstraram que a tal análise pode ser economicamente e ambientalmente viável para a caracterização de amostras de cama de aviário. Deste modo, a divulgação e a adoção desta metodologia por produtores e laboratórios é sem dúvida o maior desafio futuro.

A inserção de novas amostras a fim de melhorar a diversidade do material empregado na construção de modelos para a predição dos teores de N, P, K e C em cama de aviário, possibilitará o emprego desta técnica para uma ampla faixa deste material.

REFERÊNCIAS

ABISOLO. **Associação Brasileira das Indústrias de Fertilizantes Orgânicos, Organominerais, Foliares, Biofertilizantes, Condicionadores de Solo e Substratos para Plantas**. Plano Nacional de Preservação da Biomassa dos Solos Brasileiros. São Paulo, 2009. 28 p.

ABPA 2014– **Associação Brasileira de Proteína Animal**. Disponível em <<http://www.ubabef.com.br>>. Acesso em Junho de 2015.

ABPA 2015 – **Associação Brasileira de Proteína Animal**. Disponível em <<http://www.ubabef.com.br>>. Acesso em Junho de 2015.

ABPA 2016– **Associação Brasileira de Proteína Animal**. Disponível em <<http://www.ubabef.com.br>>. Acesso em Junho de 2015.

ADAMI, P. F. **Intensidades de pastejo e níveis de cama de aviário em sistema de integração lavoura-pecuária**. 2012. 111 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

ADAPAR – Agência de Defesa Agropecuária do Paraná. **Avicultura: Produtores devem fazer registros de aviários de corte**. Disponível em: <<http://www.adapar.pr.gov.br>> Acesso em: Março/2017.

ALMEIDA, Filipa Margarida Neves. **Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril**. 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Biológica, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

AMORIM, H. V. **Manual de Métodos Analíticos para o Controle da Produção de Álcool e Açúcar**. 2ª Ed. Piracicaba: Editora Fermentec/Fealq/Esalq-USP, 1996. 230p.

ANDREAZZI, Márcia Aparecida et al. **Comercialização da Cama de Frango: Vantagens Ambientais e Econômicas**. In: XII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS. Poços de Caldas, 2015. p. 1 - 7.

ANDREOLLA, F. et al. A cobertura vegetal de inverno e a adubação orgânica e, ou, mineral influenciando a sucessão feijão/milho. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, n. 24, p.867-874, 2000.

ASKARI, M. S.; O'ROURKE, S. M.; HOLDEN, N. M. Evaluation of soil quality for agricultural production using visible–near-infrared spectroscopy. **Elsevier: Geoderma**. Holanda, p. 80-91. dez. 2014.

AVILA, V. S.; ABREU, V. M. N.; FIGUEIREDO, E. A. P.; OLIVEIRA, U.; BRUM, P. A.. **Valor agrônomo da cama de frango após reutilização por vários lotes**

consecutivos. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2007. (Embrapa Suínos e Aves. Comunicado técnico, 46).

BARBOSA, N. A. A.; SAKOMURA, N. K.; FERNANDES, J. B. K.; DOURADO, L. R. B. Enzimas exógenas no desempenho e na digestibilidade ileal de nutrientes em frangos de corte. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v. 43, n. 6, p.755-762, 2008.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: A Practical Guide.** New York: Wiley, 1998. 360 p.

BELTRAME, Karla Karine. **Avaliação dos métodos Walkley & Black e CHN como métodos de referência para calibração multivariada na determinação de carbono orgânico em solos brasileiros.** 2014. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Licenciatura em Química, Departamento Acadêmico de Química – Daqui, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Campo Mourão, 2014.

BLANCO, M.; VILLARROYA, I.. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. **Science**, Barcelona, v. 21, n. 4, p.240-250, 2002.

BOEIRA, R. C. et al. Comparação de métodos para determinação de cálcio, magnésio e potássio em resíduos agropecuários. **ICTR 2004 – Congresso Brasileiro de ciência e tecnologia em resíduos e desenvolvimento sustentável.** Florianópolis: Ictr, 2004. v. 1, p. 2081 - 2087.

BONAMIGO, A.. **Pontos críticos selecionados de bem-estar de frango de corte.** 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Veterinárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

BORGES, Sebastião Aparecido. **Suplementação de Cloreto de Potássio e Bicarbonato de Sódio para frangos de corte durante o verão.** 1997. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Zootecnia, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1997.

BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J.. Validação de modelos de calibração multivariada: Uma aplicação na determinação de pureza polimórfica de carbamazepina por espectroscopia no infravermelho próximo. **Quim. Nova**, Campinas, v. 27, n. 6, p.1004-1011, 2004.

BRANDÃO, P. A.; COSTA, F. G. P.; BRANDÃO, J. S.; SILVA, J. H. V. Efeito da adição de Fitase em rações de frangos de corte, durante as fases de crescimento e final. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v. 31, n. 2, p.492-498, 2007.

BRATTI, F. C. **Uso da cama de aviário como fertilizante orgânico na produção de aveia preta e milho.** 2013. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Zootecnia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, 2013.

BREMNER, J.M. & MULVANEY, C.S. Nitrogen total. In: PAGE, A.L., ed. **Methods of soil analysis, part 2.** 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1982. p.595-

624.

BRUKER OPTIK GmbH. **OPUS Spectroscopy Software**: User Manual QUANT. 6. ed. Karlsruhe: Bruker, 2006.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3th ed. Boca Raton: CRC, 2008. 808 p.

CAMPESTRINI, E. Utilização de equipamento nirs (near infrared reflectance spectroscopy) nos estudos de valores nutricionais (composição química e digestibilidade) de alimentos para não ruminantes. **Revista Eletrônica Nutritime**, Maringá, v. 2, n. 5, p.240-251, out. 2005.

CHANG, C. W.; LAIRD, D.; MAUSBACH, M.; HURBURGH, C. R. Jr. Cheng-wen et al. Near-Infrared Reflectance Spectroscopy–Principal Components Regression Analyses of Soil Properties. **Soil Sci. Soc. Am. J**, Madison, v. 65, p.480-490, 2001.

CHEN, L. J.; XING, L.; HAN, L. J.. Quantitative determination of nutrient content in poultry manure by near infrared spectroscopy based on artificial neural networks. **Poultry Science Association Inc.**, Pequim, v. 88, n. 210, p.2496-2503, set. 2009.

CLEMENTE, Hélio F. B.. **Development of a data acquisition system for the non-destructive determination of fruit internal quality in an automated calibration line equipped with a visible/near infrared spectrometer**. 2012. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Integrado em Engenharia Electrónica e Telecomunicações, Departamento de Engenharia Electrónica e Informática, Universidade do Algarve, Faro, 2012.

COELHO, A. M.; FRANÇA, G. E. de; PITTA, G. V. E. **Fertilidade de solos**. 2010. Disponível em: <http://www.cnpms.embrapa.br/publicacoes/milho_6_ed/feramostra.htm>. Acesso em: 26 jul. 2015.

CORRÊA, A. G.; SCHULZ, A. T. **Cama de aviário submetida à compostagem e lodo da Estação de Tratamento de Esgoto da adubação da cultura do milho**. Trabalho de Conclusão de Curso. UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira 2011.

CQFS-RS/SC, Comissão de Química e Fertilidade do Solo. **Manual de Adubação e de Calagem**: Para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 10. ed. Porto Alegre: Marino J. Tedesco Et Al., 2004. 400 p.

DA LUZ, Eliane Rocha. **Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais**. 2003. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

DA SILVA, Wandeklébio Kennedy. **Monitoramento em linha e em tempo real do diâmetro médio das partículas e dos teores de não voláteis e monômero durante a polimerização em emulsão usando espectroscopia NIR.** 2009 106 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

DAI PRA, Marcos Antonio et al., Uso de cal virgem para o controle de Salmonella spp. e Clostridium spp. em camas de aviário. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 4, p.1189-1194, jul. 2009.

DEISS, Leonardo. **Soil Organic Phosphorus and Carbon on agricultural and natural ecosystems.** 2016. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Agronomia, Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. **Fertilizantes: uma visão global sintética.** n.24. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2006. 138 p.

DUNN, B. W. et al. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy for soil analysis — a case study from the Riverine Plain of south-eastern Australia. **Australian Journal Of Experimental Agriculture**, [s.l.], v. 42, n. 5, p.607-614, 2002. CSIRO Publishing. <http://dx.doi.org/10.1071/ea01172>.

ENDALE, Dinku M. et al. No-Till Corn Productivity in a Southeastern United States Ultisol Amended with Poultry Litter. **Agronomy Journal**, [s.l.], v. 100, n. 5, p.1401-1408, 2008. American Society of Agronomy. <http://dx.doi.org/10.2134/agronj2007.0401>.

FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura. **World Food and Agriculture.** Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/018/i3107e/i3107e.PDF>>. Acesso em: 22 mai. 2015.

FERRARESI, T. M. et al. Espectroscopia de infravermelho na determinação da textura do solo. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v. 36, p.1769-1777, 2012.

FREIRE, F.. **Solos: Fundamentos e Fertilidade.** 1ªed. Editora moderna. São Paulo, 1997.

GIASSON, Elvio. Introdução ao estudo dos solos. In: MEURER, Egon José; CASTILHOS, Danilo Dufech; TEDESCO, Marino J.. **Fundamentos de Química do Solo.** 5ª. ed. Porto Alegre: Egon José Meurer, 2012. Cap. 1. p. 11-34.

HART, J. R.; NORRIS, K.H.; GOLUMBIC, C. Determination of the moisture content of seeds by near-infrared spectrophotometry of their methanos extracts. **Cereal Chemistry**, Manhattan, v. 39, p. 94-99, 1962.

KONZEN, E. A. **Fertilização de lavoura e pastagem com dejetos de suínos e cama de aves.** EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. V

Seminário técnico da cultura de milho, Videira, 2003.

LAVRAS. UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS. **Fertilizantes orgânicos: Usos, legislação e métodos de análise.** Lavras: Ufla, 2014. 90 p.

LEITE, D. O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Cuiabá, v. 34, n. 2, p.1-9, jun. 2012.

LELIS, G. R., et al. SUPLEMENTAÇÃO DIETÉTICA DE FITASE EM DIETAS PARA FRANGOS DE CORTE. **Nutritime**, Viçosa, v. 6, n. 2, p.875-889, abr. 2009. Bimestral. Disponível em: <http://www.nutritime.com.br/arquivos_internos/artigos/083V6N2P876_889_MAR2009_.pdf> . Acesso em: 02 mar. 2017.

LOPES, J. C. O. **Avicultura.** Florianópolis: Edufpi, 2011. 94 p.

MADARI, B. E. et al. **Espectroscopia infravermelha para a determinação de carbono do solo: Perspectiva de um método economicamente viável e ambientalmente seguro.** 126. ed. Santo Antônio de Goiás: Embrapa, 2006. 6 p.

MARAGNO, E. S.; TROMBIN, D. F.; VIANA, E. **O uso da serragem no processo de minicompостagem.** Criciúma: Unesc, 2007. 5 p. 4 v.

MARCHÃO, R. L.; BECQUER, T.; BRUNET, D. **Predição dos Teores de Carbono e Nitrogênio do Solo Utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo.** Planaltina: Embrapa Cerrados, 2011. 20 p.

MARÍN, O. L. Z. **Caracterização e avaliação do potencial fertilizantes e poluente de distintas camas de frango submetidas a reusos sequenciais na zona da mata do estado de Minas Gerais.** 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

MAZUR, Larize et al. Application of multivariate calibration and NIR spectroscopy for the quantification of methylxanthines in yerba mate (*Ilex paraguariensis*). **Journal Of Food Composition And Analysis**, [s.l.], v. 35, n. 2, p.55-60, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2014.04.005>.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Programa Nacional de Sanidade Avícola-PNSA.** Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/animal/sanidade-animal/programas/prog-nacional-sanidade-avicola-PNSA>. Acesso em: Set. 2014.

MORGANO, Marcelo Antônio. **Aplicação de métodos quimiométricos em análise de alimentos.** 2005. 127 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MUÑIZ, G. I. B. et al. Fundamentos e Estado da Arte da Espectroscopia no Infravermelho Próximo no Setor de Base Florestal. **Ciência Florestal**, Santa Maria,

v. 22, n. 4, p.865-875, dez. 2012.

NOVAKOWISKI, Jaqueline H. et al. Adubação com cama de aviário na produção de milho orgânico em sistema de integração lavoura-pecuária. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 34, n. 4, p.1663-1672, ago. 2013.

NYAKATAWA, Ermson Z.; REDDY, K. Chandra; MAYS, David A.. Tillage, Cover Cropping, and Poultry Litter Effects on Cotton. **Agronomy Journal**, [s.l.], v. 92, n. 5, p.1000-1007, 2000. American Society of Agronomy. <http://dx.doi.org/10.2134/agronj2000.9251000x>

OLIVEIRA, F.L.; GUERRA, J.G.M.; ALMEIDA, D.L.; RIBEIRO, R.L.D.; SILVA, E.D.; SILVA, V.V.; ESPINDOLA, J.A.A. 2008. Desempenho de taro em função de doses de cama de aviário, sob sistema orgânico de produção. **Horticultura Brasileira** 26: 149-153.

OTTO, M. **Chemometrics**. Weinheim: Wiley, 1999. 197 p.

PARISOTTO, G. et al. Desenvolvimento de metodologias no infravermelho aplicadas para a quantificação de cloridrato de metformina em formulações farmacêuticas. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, [s.i.], v. 1, n. 1, p.38-48, 2009.

PARREIRA, Thais Fernanda. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada**. 2003. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Físico-química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

PASQUINI, Celio. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **J. Braz. Chem. Soc.**, Campinas, v. 14, n. 2, p.198-219, 2003.

RAMBO, M. K. D.; MACÊDO, L. P. R.; SILVA, M. M.; RAMBO, M. C. D. PREDIÇÃO POR CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DE BIOMASSAS DE CAFÉ. **Ciência e Natura**, [s.l.], v. 37, n. 2, p.374-380, 30 maio 2015. Universidade Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/2179460x17124>.

RANZAN, Cassiano. **Desenvolvimento de Modelos Quimiométricos Utilizando o Algoritmo de Otimização Colônia de Formigas**. 2014. 150 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

REEVES, James B.. Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy for the Analysis of Poultry Manures. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.], v. 49, n. 5, p.2193-2197, maio 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf0013961>.

ROPPA, Alex et al. **Análise dos teores de Nitrogênio, Fósforo e Potássio em camas de aviário para adubação orgânica.** In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 24., 2012, Porto Alegre. Pôster. Porto Alegre: UFRGS, 2012. p. 1 - 5.

ROQUE, Jussara Valente. **Desenvolvimento de Modelos de Regressão Multivariada para determinação de Ésteres de Forbol em sementes de *Jatropha Curcas L.* usando Espectroscopia e Quimiometria.** 2015. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015

ROSSA, Überson Boaretto. **Produtividade e compostos foliares de Erva-Mate sob efeitos de luminosidade e fertilização.** 2013. 207 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

ROSTAGNO, H. S. et al. **Tabelas Brasileiras para Aves e Suínos: Composição de Alimentos e Exigências Nutricionais.** 2. ed. Viçosa: Horacio Santiago Rostagno, 2005. 186 p.

SAEYS, W.; MOUAZEN, A.m.; RAMON, H.. Potential for Onsite and Online Analysis of Pig Manure using Visible and Near Infrared Reflectance Spectroscopy. **Biosystems Engineering**, [s.l.], v. 91, n. 4, p.393-402, ago. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2005.05.001>.

SANTOS, Ana Paula dos. **Espectroscopia de infravermelho próximo em análises de solos e plantas.** 2011. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SANTOS, Dayane Aparecida dos. **Desenvolvimento de modelo de calibração multivariada multiproduto para quantificação de acidez e vitamina C em néctar de frutas e bebidas industrializadas a base de soja.** 2015. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.

SANTOS, G. A.; PEREIRA, A. B.; KORNDÖRFER, G. H. Uso do sistema de análises por infravermelho próximo (nir) para análises de matéria orgânica e fração argila em solos e teores foliares de silício e nitrogênio em cana-de-açúcar. **Biosci. J.**, Uberlândia, v. 26, n. 1, p. 100-108, Jan./Feb. 2010

SANTOS, G. A.; SANTOS, A. P.; KORNDÖRFER, G. H. Sistema por infravermelho próximo (nir) para análise de nitrogênio foliar. **Biosci. J.**, Uberlândia, v. 28, Supplement 1, p. 83-90, Mar. 2012.

SANTOS, Maria de Fátima da Paixão. **Desenvolvimento e Validação de Métodos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Médio para Caracterização de Lamas de ETAR para Uso Agrícola.** 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Biológica, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.

SATO, Juliana Hiromi; FIGUEIREDO, Cícero Célio de; MARCHÃO, Robélio Leandro. Potencial da espectroscopia NIR na predição de carbono em solos do Cerrado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Florianópolis. **Proceedings**. Florianópolis: Cbcs, 2013. p. 1 - 4.

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

SEGNINI, Aline et al. Estudo comparativo de métodos para determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latosolos). **Quim. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p.94-97, jan. 2008.

SEVERO, Rosane Beatriz Oliveira. **Identificação de Planta Medicinal baseada em Espectroscopia e Lógica Fuzzy**. 2010. 164 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Elétrica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SILVA, T. R. Cultivo do milho e disponibilidade de P sob adubação com cama-de-frango. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 9, p.903-910, jun. 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. **Princípios de análises Instrumental**. 5º Ed., São Paulo, 2002.

SMITH, T. N.; PESTI, G. M.; BAKALLI, R. I.; KILBURN, J.; EDWARDS Jr, H. M. The Use of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy to Predict the Moisture, Nitrogen, Calcium, Total Phosphorus, Gross Energy, and Phytate Phosphorus Contents of Broiler Excreta. **Poultry Science**, Athens, v 80, n. 30602, p.314-319, 2001.

SNA, Sociedade Nacional de Agricultura. **Brasil está mais dependente da importação de fertilizantes**. 2015. Disponível em: <<http://sna.agr.br/brasil-esta-mais-dependente-da-importacao-de-fertilizantes/>>. Acesso em: 28 nov. 2016.

SOUZA, A. M. et al. **Proposta de tutorial de Quimiometria utilizando técnicas modernas para análise de solos**. In: VI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE EDUCAÇÃO EM SOLOS, 6., 2012, Sobral. Resumos Expandidos. Sobral: Lappegeo, 2012. p. 1 - 15.

SUNOJ, S.; IGATHINATHANE, C.; VISVANATHAN, R.. Nondestructive determination of cocoa bean quality using FT-NIR spectroscopy. **Computers And Electronics In Agriculture**, [s.l.], v. 124, p.234-242, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compag.2016.04.012>.

TABOLKA, Cleiton Luiz. **Características químicas do solo e desempenho de culturas após quatro anos de aplicações de cama de aviário em diferentes épocas e níveis**. 2016. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Agronomia, PPGAG, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, planta e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1995. 174p. (Boletim Técnico de Solos, 5)

TRANI, P. E.; TERRA, M.M.; TECCHIO, M.A.; TEIXEIRA, L.A.J.; HANASIRO, J. Adubação Orgânica de Hortaliças e Frutíferas. **Instituto Agrônomo de Campinas**, SP, 2013

WESTAD, Frank; MARINI, Federico. Validation of chemometric models - A tutorial. **Elsevier**. Holanda, p. 14-24. Fev. 2015.

XING, L.; CHEN, L. J.; HAN, L. J.. Rapid Analysis of Layer Manure Using Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. **Poultry Science**, [s.l.], v. 87, n. 7, p.1281-1286, 1 jul. 2008. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.3382/ps.2007-00464>.

YE, Wenyu. **Application of near-infrared spectroscopy for determination of nutrient contents in manure**. 2003. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agricultural Engineering, Iowa State University, Ames, 2003.

YE, W.; LORIMOR, J. C.; ZHANG, H.; HATTEY, J. Application of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy for Determination of Nutrient Contents in Liquid and Solid Manures. **Agricultural And Biosystems Engineering**, Iowa, v. 48, n. 5, p.1911-1918, 2005.

ZORNOZA, R. et al. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. **Elsevier**. Holanda, p. 1923-1930. Maio 2008.