

IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas

Materia Orgânica Natural e Substâncias Húmicas:
Dos avanços das técnicas de caracterização ao sequestro de C



Realização



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Organização



Tel: (71) 3241-1537
conexa@obh-encontro.com

Apoio



CAPES



CNPq
60 ANOS



FAPITEC/SE
Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo



SELEÇÃO DE ATRIBUTOS EM ESPECTROS DE LIBS PARA AVALIAÇÃO DA PREDIÇÃO DO GRAU DE HUMIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Ferreira, Edilene C., Milori, Débora M. B. P., Ferreira, Ednaldo J., Martin-Neto, Ladislau, Wilson T. L. da Silva*
**débora@cnpdia.embrapa.br*

Palavras Chaves: matéria orgânica do solo, índice de humificação, seleção de variáveis, LIBS

Resumo

Métodos para mineração de dados foram aplicados a espectros LIBS com o objetivo de selecionar variáveis que apresentassem importantes correlações com a qualidade da matéria orgânica do solo, verificada através do índice de humificação (H_{FIL}). Após a seleção dos comprimentos de onda, a base de dados do NIST foi utilizada para averiguação dos elementos. As linhas de emissão selecionadas foram então utilizadas para a construção de um modelo para a predição da qualidade da matéria orgânica em solos de diferentes composições elementares e texturais.

Introdução

A matéria orgânica do solo (MOS) determina os principais atributos que definem a qualidade do solo. Os primeiros estudos da MOS foram impulsionados pela redução de seus estoques e a conseqüente degradação do solo, parâmetros diretamente afetados pelas práticas de manejo. Em solos sob vegetação nativa inalterada, os teores de MOS se mantêm estáveis no tempo, ou seja, as adições de C orgânico via resíduos de vegetais e a sua conversão em MOS são da mesma magnitude que as perdas de C orgânico pela mineralização da MOS. Quando o solo passa a ser cultivado, as taxas de acúmulo ou perdas de MOS variam de acordo com as características de cada tipo, dos sistemas de culturas, do sistema de preparo e das condições climáticas, que aceleram ou retardam os processos de decomposição dos resíduos e de síntese e decomposição da MOS [1]. Assim, as taxas de C são definidas com relação à adições por resíduos animais ou vegetais e perdas por mineralização da MOS [2].

O solo apresenta capacidade limitada para acumular C na forma de MOS. Bayer observou a existência de uma relação direta entre os teores de argila de um solo e os conteúdos de MOS, o que indica que solos argilosos apresentam maior capacidade de acumular carbono [3]. Outro importante fator que contribui para a estocagem do C no solo, especialmente para os de clima temperado é a presença de óxidos de Fe e Al, uma vez que esses minerais apresentam interação significativa com a MOS [4]. Portanto, outras propriedades físico-químicas do solo encontram-se estreitamente relacionadas à qualidade da MOS. Nesse contexto, metodologias que proporcionem correta avaliação da qualidade da MOS relacionando essa qualidade a outras variáveis podem contribuir significativamente



para adequação de manejos agrícolas propícios à manutenção e incorporação do carbono estável no solo.

Atualmente técnicas limpas, ou seja, que dispensam pré-tratamento químico das amostras, e com alto potencial de portabilidade constituem ferramentas interessantes para essa demanda. Espectrometria de emissão óptica induzida por laser - LIBS (do inglês: *Laser induced breakdown spectroscopy*) é uma técnica analítica emergente baseada na emissão óptica de constituintes elementares e fragmentos moleculares constituintes de uma amostra. Dessa forma, além da informação sobre constituintes elementares, também é possível extrair de um espectro LIBS informações a cerca da composição orgânica da amostra, ou até mesmo correlacionar esse tipo de informação a determinadas propriedades físico-químicas [5]. No presente estudo um método LIBS baseado na seleção de variáveis correlacionadas a qualidade da MOS foi avaliado.

Material e Métodos

Um conjunto de 60 amostras foi utilizado para o presente estudo e três pastilhas de cada amostra foram preparadas, aplicando-se oito toneladas de pressão sobre aproximadamente 0,5 g de solo durante 1 minuto.

Os teores de carbono nas amostras foram previamente determinados por análise elementar e espectros de fluorescência induzida por laser foram coletados em cada uma das pastilhas para o cálculo do índice de humificação (H_{FIL}), de acordo com a metodologia proposta por Milori e colaboradores [6]. O H_{FIL} foi utilizado como valor de referência na avaliação da nova proposta.

Para a obtenção de um espectro médio representativo de cada amostra, 20 espectros LIBS foram coletados em cada pastilha totalizando 60 espectros por amostra. Os espectros foram individualmente corrigidos para o *offset* antes do cálculo da média. Após a obtenção do espectro médio de cada uma das 60 amostras, o conjunto de amostras foi dividido aleatoriamente em duas partes: uma contendo 48 amostras, a qual foi utilizada para construção do modelo e outra contendo 12 amostras, a qual foi utilizada para validação.

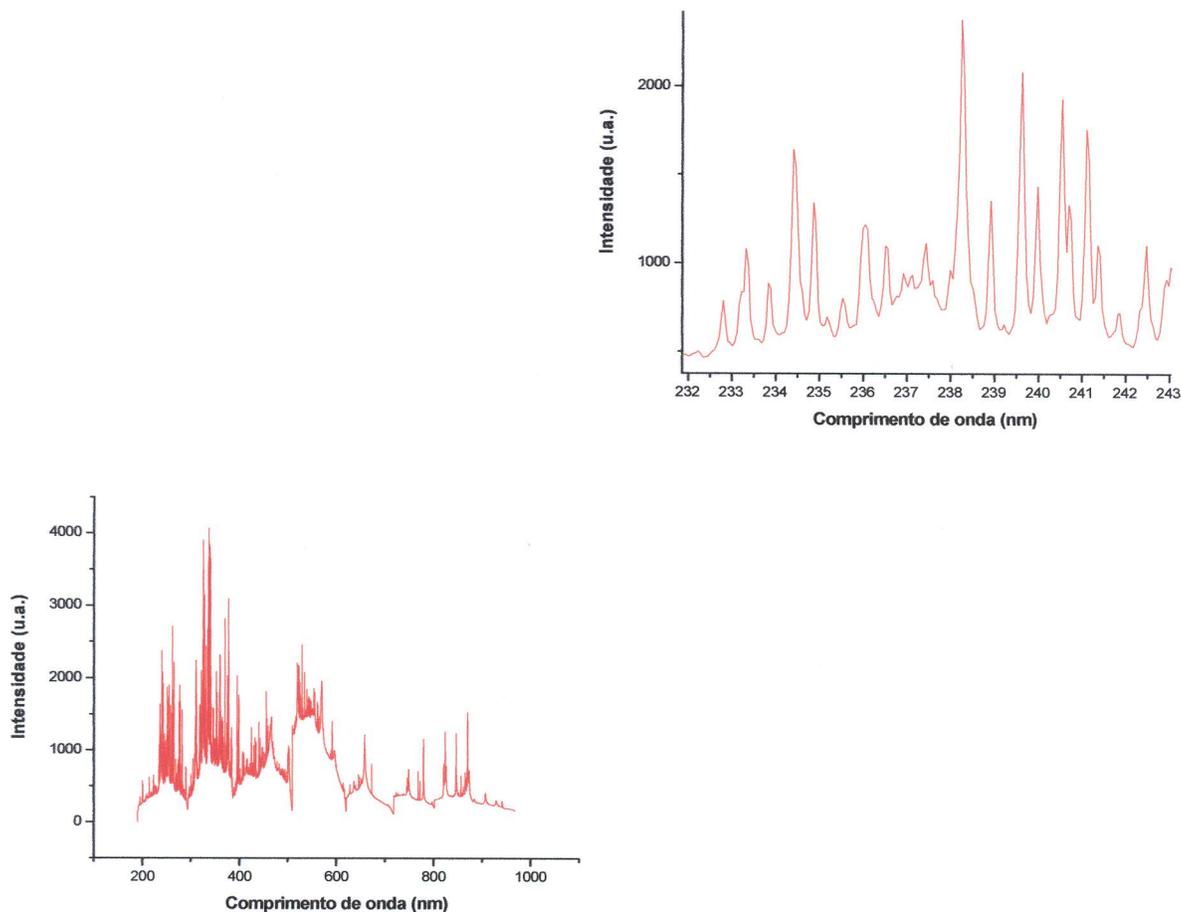
A seleção de variáveis foi aplicada no conjunto de amostras de modelagem. Para a seleção foram utilizadas regressão linear simples e abordagem *Wrapper*[6]. Após a seleção, as variáveis eleitas foram utilizadas para a construção de um modelo de predição da qualidade da MOS utilizando regressão linear múltipla. As variáveis selecionadas foram correlacionadas com possíveis elementos indicadores da qualidade da MOS e o modelo foi avaliado do ponto de vista da correlação com o H_{FIL} (método referência) e com os erros de predição.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 está representado o espectro LIBS médio de uma amostra. O espectro é composto de 13745 variáveis. Desse conjunto de variáveis, 53 foram selecionados utilizando a abordagem *Wrapper* por apresentarem algum tipo de correlação com a qualidade da MOS e outros trinta e cinco foram selecionados utilizando regressão linear simples. Uma nova seleção de atributos foi aplicada nas oitenta e oito variáveis inicialmente selecionadas, com o



intuito de reduzir a dimensionalidade para o modelo gerado. Tipicamente, um número elevado de dimensões pode prejudicar a acurácia do modelo uma vez que os dados tendem a se espalharem pelas dimensões. Após a aplicação do último método de seleção, seis variáveis foram destacadas: 256,4 nm, 259,3 nm, 260,6 nm, 376,2 nm, 777,1 nm e 867,9 nm. De acordo com a base de dados do NIST, essas variáveis correspondem às emissões de Fe, Mn, Si, S, Cl e O. A seleção de Fe e Si confirmam as observações de Bayer e Czyzca [3,4] de que



Fe e a textura argilosa influenciam diretamente a qualidade da MOS. O Ferro apresentou correlação positiva com qualidade, enquanto o Si, maior componente da areia, apresentou correlação negativa. Os demais elementos selecionados são provavelmente potenciais indicadores da qualidade e sugerem o desenvolvimento de estudos futuros para um melhor entendimento de suas relações com a MOS.

Figura 1: Espectro LIBS médio característico de uma amostra de solo: a) espectro completo (189-966nm) b) Ampliação da faixa espectral (232-243 nm).

As variáveis selecionadas foram utilizadas para a construção de um modelo de regressão linear múltipla para a predição da qualidade da MOS. O modelo obtido apresentou um coeficiente de correlação de Pearson de 0,95 entre o índice de humificação de referência e



o determinado por LIBS. Entretanto, erros relativamente altos de validação foram observados, sugerindo a continuidade dos estudos de modelagem e possivelmente o de seleção de variáveis relativas a bandas de emissões moleculares.

Conclusões

Os métodos utilizados para seleção dos comprimentos de onda de LIBS com importantes correlações com a qualidade da MOS atenderam a expectativa por mostrarem além de correlações já conhecidas a possibilidade de um melhor entendimento da sua dinâmica, através dos outros elementos selecionados. Trabalhos futuros serão realizados visando a minimização dos erros de predição.

Agradecimentos

Os autores agradecem o CNPq pelo financiamento e à Embrapa Instrumentação Agropecuária pela estrutura.

Referências

- ¹SANCHEZ P. A.; Soil organic matter. In: SANCHEZ, P.A. (Ed.) Properties and management of soils in the tropics. New York: John Wiley, 1976 p. 162-163.
 - ²BAYER C., MIELNICZUL J.; Conteúdo de nitrogênio total num solo submetido a diferentes métodos de preparo e sistemas de cultura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v.21 p. 235-239, 1997.
 - ³BAYER C. Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistemas de manejos de solos, **Tese de Doutorado** Rio Grande do Sul, 1996.
 - ⁴CZYCZA R. V.; Quantidade e qualidade da matéria orgânica do solo em sistemas de colheita com e sem queima da cana-de-açúcar, **Dissertação de mestrado** Piracicaba, 2009.
 - ⁵FERREIRA E. J., FERREIRA E. C., DELBEM A. C., MILORI D. M. B. P.; Ensemble of predictors and laser induced breakdown spectroscopy for certifying coffee. **IET - Electronics Letters no prelo**, 2011.
 - ⁶MILORI D. M. B. P., GALETI H. V. A., MARTIN-NETO L., DIECKOW J., GONZÁLEZ-PÉREZ M., BAYER C., SALTON J., Organic matter study of whole soil using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v.70 p.57-63, 2006.
- KOHAVI R., JOHN G. H.; Wrappers for feature subset selection. **Artif. Intell.** V.97 p.273-324, 1997.