
PREDIÇÃO DE CARBONO TOTAL POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO EM SOLOS DE TOMÉ-ÀÇU (NORDESTE PARAENSE)

ISBN 978-85-85905-19-4

Área

Química Analítica

Autores

Costa, F.F. (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ) ; Felizzola, J.F. (EMBRAPA AMAZONIA ORIENTAL) ; Souza, D.M. (EMBRAPA ARROZ E FEIJÃO) ; Morais, P.A.O. (UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIAS) ; Vasconcelos, S.S. (EMBRAPA AMAZONIA ORIENTAL)

Resumo

Os métodos analíticos de carbono total para amostras de solos, em geral, são onerosos e/ou geram grande quantidade de resíduos. Com isso, uma alternativa de análise é a espectroscopia de infravermelho médio (MIR), visto que é um método preciso, não- destrutivo e de baixo custo. Assim, o objetivo deste estudo foi selecionar o modelo de calibração mais eficaz para prever a concentração de carbono total em solos de sistemas agroflorestais de Tomé-Àçu. As análises de carbono total e de MIR foram realizadas com o CNS 2000, Leco® e FTIR Cary 630, Agilent®, respectivamente. Os modelos de calibração foram o PLS e o LS-SVM. Para os modelos de calibração avaliados, o pré- tratamento SNV e método LS-SVM foram os mais eficientes para prever as concentrações de carbono total das amostras.

Palavras chaves

Solo; Carbono; Quimiometria

Introdução

O Nordeste do Pará constitui uma das mais antigas zonas de colonização da Amazônia Oriental e por isso, atualmente, parte da paisagem se caracteriza por extensas áreas de vegetação secundária (capoeiras), pastagens, cultivos da agricultura familiar e conservacionista, além da agricultura empresarial (WATRIN et al., 2009). Reconhecidamente, nesta região, a comunidade científica tem investigado sobre a ciclagem de carbono em diferentes sistemas, tanto os conservacionistas (agroflorestais), quanto nos menos sustentáveis (pecuária e roça com queima, por exemplo) e isso pode ser justificado pelo fato do carbono ser um nutriente essencial à produtividade e à sustentabilidade destes ecossistemas (KATO et al., 1999; DENICH et al., 2005; LOPES et al., 2011; COSTA, 2012; COSTA, 2014). Neste contexto, uma demanda crescente à quantificação de carbono em solos agrícolas representa um desafio operacional (MADARI et al., 2006), uma vez que os métodos analíticos vigentes são onerosos e/ou geram grande quantidade de resíduos. Por isto, empregar métodos que consigam unir precisão, pequena geração de resíduos e custo acessível, como é o caso da espectroscopia de infravermelho médio (MIR), se faz necessário (MADARI et al., 2006; BELLON-MARUEL; McBRATNEY, 2011). A estatística multivariada considera a correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo obter mais informações dos dados químicos, a esta técnica denomina-se quimiometria (SENA et al., 2000). Logo, o método quimiométrico associado à espectroscopia de infravermelho é apropriado à construção de modelos que estimem as variáveis de interesse a partir dos dados (ZIMMERMANN et al., 2007; BELLON-MARUEL; McBRATNEY, 2011, GONTIJO NETO et al., 2012). O objetivo deste estudo foi analisar a eficiência preditiva da espectroscopia no infravermelho médio em associação com parâmetros quimiométricos e dessa forma, selecionar o modelo de calibração mais eficaz para prever a concentração de carbono total em solos de sistemas agroflorestais de Tomé-Açu.

Material e métodos

A área de estudo contempla dois sistemas agroflorestais (SAF 2000 e 2015) localizados em Tomé-Açu (Nordeste do Pará). As amostras de solos foram coletadas nas profundidades de 0-5, 5-10, 10-20 e 20-30 cm, totalizando 48 amostras de textura arenosa a média. As amostras foram secas ao ar e peneiradas a 2,0 mm; posteriormente, uma alíquota de cada amostra foi pulverizada em gral de ágata e peneirada a 0,15 mm. Para as análises instrumentais, estas alíquotas foram secas em estufa a 40 °C por 24 h (SILVA, 2009; DONAGEMA et al., 2011). No método de referência, análise de carbono total, foi utilizado o analisador elementar CNS 2000 (Leco®) via combustão seca. As análises de infravermelho médio foram realizadas com FTIR Cary 630 (Agilent®), no intervalo espectral de 4000-650 cm^{-1} , resolução em 16 cm^{-1} , background scans 16 e módulo de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram expressos em absorvância (A). Na análise quimiométrica foi utilizado o software MATLAB®, versão 7.12., com as ferramentas PLS Toolbox 522 e LS-SVM Toolbox lab1.8. Os dados experimentais foram organizados como matrizes, para as variáveis independentes (X) e dependentes (elementos de referência) (Y). Uma vez que estes dados foram organizados como matrizes, o passo seguinte foi o pré- tratamento, que teve a finalidade de reduzir variações indesejáveis que poderiam influenciar no resultado final (FERREIRA, 2015). Neste estudo, os tratamentos selecionados, a princípio, foram a correção multiplicativa de espalhamento (MSC) e a padronização normal de sinal (SNV). Para o conjunto de 48 amostras padronizou-se utilizar 80% para o modelo de calibração (38 amostras) e 20% para validação (10 amostras). Esta divisão foi realizada pelo algoritmo Kennard-Stone (1969). A calibração consiste em duas etapas: Modelagem, que é uma relação matemática entre X e Y no conjunto de calibração e a Validação, que melhora a descrição do analito de interesse. Neste trabalho, os modelos de calibração empregados para comparação foram o linear (Regressão em Mínimos Quadrados Parciais-PLS) e o não linear (Máquinas de Vetor de Suporte com Mínimos Quadrados - LS-SVM). O PLS utiliza a análise de componentes principais (PCA)

para redução do conjunto de dados (GELADI; KOWALSKI, 1986 apud SOUZA, 2014). Já o LS-SVM, conforme a literatura, é uma excelente alternativa aos já consagrados métodos de regressão multivariada, com atenção na sua capacidade de generalização e elevada robustez (FERRÃO et al., 2007). Os parâmetros de validação aplicados neste estudo foram o erro de calibração (raiz do erro médio quadrático de calibração-RMSEC), o erro de predição (raiz do erro médio quadrático de predição-RMSEP), raiz do erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV) e o coeficiente de determinação (R2). Um critério para avaliar a qualidade do modelo é verificar se o R2 está próximo de 1 e se os valores RMSEP estão próximos de zero (FERREIRA, 2014).

Resultado e discussão

Na análise de MIR, os espectros obtidos foram referentes a cada amostra, o que totalizou 48 espectros. Na identificação dos compostos orgânicos observou-se uma tendência na quantidade de bandas detectadas, o que mostrou uma característica química bem similar desses solos. As bandas identificadas foram dos grupos C-H de aromáticos (810-690 cm^{-1}), C=C (790- 770 cm^{-1}), estiramento Si-O (1033-1029 cm^{-1}), C-O de alcoóis e fenóis (1200-1050 cm^{-1}), O-H associado (3600-3200 cm^{-1}), O-H livre (3670-3580 cm^{-1}) (SILVERSTEIN, 2005). Inicialmente, para a modelagem, a matriz X foi composta pela reflectância (em diferentes números de onda) de cada amostra e como variável dependente, a matriz Y, com as concentrações de carbono total (método de referência). Os modelos de calibração selecionados foram MSC-PLS, SNV-PLS, MSC-LS-SVM e SNV-LS- SVM, ver tabela 1. Após esta seleção, as análises dos erros de calibração (RMSEC) e de predição (RMSEP) foram realizadas. Assim, a razão RMSEP/RMSEC pode ser considerada um parâmetro da qualidade do modelo, ou seja, quanto mais próximo de 1, o modelo é mais ideal (SOUZA, 2014). No grupo 1, o modelo menos eficaz foi o MSC-PLS, com o RMSEC (0,31), RMSEP (0,18), R2 (0,83), visto que tais erros foram superiores quando comparados com os do modelo SNV-PLS observa-se que com o aumento das variáveis ocorreu uma diminuição no RMSEP (0,13) e isso pode ser explicado uma vez que os fatores e os escores foram definidos para incorporar mais informação do carbono total na construção do modelo PLS (FERREIRA, 2015). Para o grupo 2, o melhor modelo foi o SNV-LS-SVM com o RMSEC (0,16) e RMSEP (0,17). Essa qualidade no modelo pode ser interpretada em duas situações: (i) valores próximos de RMSEC e RMSEP e (ii) Ajustes na curva de calibração que são validados pelos R2 (0,95). Neste contexto, esta ferramenta demonstrou maior capacidade de predição do carbono, já que a otimização dos parâmetros por validação cruzada aperfeiçoa este modelo, ver figura 1. No modelo PLS ocorre diversos fenômenos que podem causar um desvio na linearidade na região do infravermelho, por exemplo, a alta concentração do analito. Logo, justifica-se a utilização de modelos não lineares, como o LS-SVM (FERRÃO et al., 2007; SOUZA, 2012). O surgimento de erros sistemáticos associados à textura do solo, à preparação das amostras, ao acondicionamento e à análise instrumental, seja no analisador elementar ou no MIR, podem ocasionar, em princípio, deficiências na qualidade dos modelos propostos (PANSU et al., 2003 apud SOUZA, 2012).

Tabela_FFC

Grupo	Modelos	Carbono Total (%)						
		¹ RMSEC	² (R ² _{cal})	³ RMSEP	⁴ (R ² _{val})	⁵ RMSECV	⁶ n ^o _var	RMSEP/RMSEC
1	MSC-PLS	0,31	0,83	0,18	0,80	0,41	4	0,60
	SNV-PLS	0,18	0,94	0,13	0,83	0,39	8	0,71
2	MSC-LS-SVM	0,07	0,99	0,15	0,81	0,15	7191	2,28
	SNV-LS-SVM	0,16	0,95	0,17	0,77	0,14	7191	1,03

¹RMSEC: erro de calibração; ²R²_{CAL}: Coeficiente de determinação; ³RMSEP: erro de predição; ⁴R²_{VAL}: Coeficiente de determinação; ⁵RMSECV: Validação das amostras de calibração; ⁶n^o_var: Número de variáveis.

Tabela 1 - Parâmetros quimiométricos para os modelos de calibração.

Modelos de calibracao_FFC

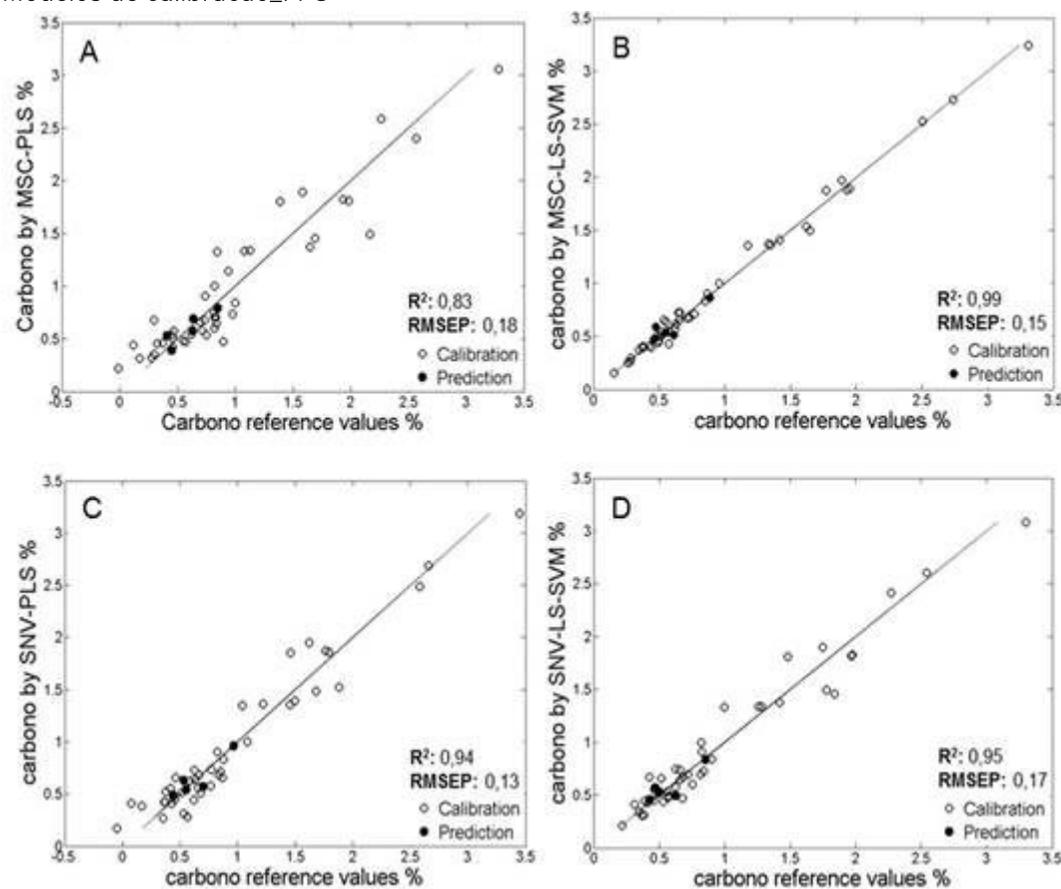


Figura 1 - Modelos de calibração para MIR, (A) MSC-PLS; (B) MSC-LS-SVM; (C) SNV-PLS e (D) SNV-LS-SVM.

Conclusões

Para os quatro modelos de calibração avaliados, o pré-tratamento SNV e método LS-SVM foram o mais eficientes para prever as concentrações de carbono total (coeficiente de determinação: 0,95). É necessário destacar que será realizada uma análise multivariada em um conjunto maior de amostras, a fim de averiguar a qualidade deste modelo. Entretanto, os resultados observados neste estudo foram bem satisfatórios, o que corrobora as eficiências na análise elementar (referência) e na espectroscopia de MIR. O modelo de predição de carbono será uma ferramenta útil para a otimização das análises de rotina no laboratório. Essa tecnologia vem como uma possibilidade de análise rápida e precisa, de baixo custo e sustentável, pois não gera resíduos poluentes.

Agradecimentos

À Embrapa Amazônia Oriental, por meio do Projeto “Transição Produtiva e Serviços Ambientais” e pelo Laboratório de Análises de Sistemas Sustentáveis (LASS).

Referências

- BELLON-MAUREL, V.; McBRATNEY, A. Near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopic techniques for assessing the amount of carbon stock in soils: Critical review and research perspectives. *Soil Biology & Biochemistry*, n. 43, p. 1398-1410, 2011.
- COSTA, M. C. G. Soil and crop responses to lime and fertilizers in a fire-free land use system for smallholdings in the northern Brazilian Amazon. *Soil & Tillage Research*, n. 121, p. 27-37, 2012.
- COSTA, F. F. Matéria Orgânica do Solo - Carbono e Nitrogênio: Uma abordagem química sob os diferentes usos da terra no Nordeste do Pará. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém, p. 116, 2014.
- DENICH, M. et al. A concept for the development of fire-free fallow management in the Eastern Amazon, Brazil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 110, p. 43-58, 2005.
- DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. Manual de métodos de análise de solos - Dados eletrônicos - Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 230 p., 2011 (ISSN 1517-2627).
- FERRÃO, M. F.; MELLO, C.; BORIN, A.; MARETTO, D. A.; POPPI, R. J. LS-SVM: Uma nova ferramenta quiométrica para regressão multivariada. Comparação de modelos de regressão LS-SVM e PLS na quantificação de adulterantes em leite em pó empregando NIR. *Química Nova*, v. 30, nº 4, 852-859, 2007.
- FERREIRA, D. S.; GALÃO, O. F.; PALLONE, J. A. L.; POPPI, R. J. Comparison and application of near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy for determination of quality parameters in soybean samples. *Food Control*, 35, p. 227-232, 2014.
- FERREIRA, M. M. C. Quimiometria - Conceitos, métodos e aplicações. Editora Unicamp, Campinas, SP, 493 p., 2015.
- GE, Y.; THOMASSON, J. A.; MORGAN, C. L. S. Mid-infrared attenuated total reflectance spectroscopy for soil carbon and particle size determination. *Geoderma*, 213, p. 57-63, 2014.
- GELADI, P., KOWALSKI, B.R. Partial least-squares regression: a tutorial. *Anal. Chim. Acta* 186, 1-17, 1986.

- GONTIJO NETO, M. M.; SIMEONE, M. L. F.; GUIMARÃES, C. de c.; ANDRADE, H. M.; QUEIROZ, L. R.; SIMÃO, E. de P. Predição do teor de carbono total em solos de áreas experimentais de integração Lavoura-Pecuária por meio da espectroscopia NIR. Comunicado Técnico 201, Embrapa, Sete Lagoas-MG, p.6, 2012.
- KATO, M. S. A. et al. Fire-free alternatives to slash-and-burn for shifting cultivation in the eastern Amazon region: the role of fertilizers. *Field Crops Research*, 62, p. 225-237, 1999.
- KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. *Technometrics*, v. 11, issue 1, 137-148, 1969.
- LOPES, E. L. N. et al. Microbial biomass and soil chemical properties under different land use systems in Northeastern Pará. *Revista Brasileira de Ciência do Solo - RBCS*, 35, p. 1127-1139, 2011.
- MADARI, B. E.; REEVES III, J. B.; MACHADO, P. L. O. A.; GUIMARÃES, C. M.; TORRES, E.; McCARTY, G. W. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. *Geoderma*, 136, p. 245-259, 2006.
- SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. *Química Nova*. 23(4), p. 547-556, 2000.
- SILVA, F. C. D. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2ª Edição revisada e ampliada. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627 p.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 502 p.
- SOUZA, D. M.; MADARI, B. E.; GUIMARÃES, F. F. Aplicação de técnicas multivariadas e inteligência artificial na análise de espectros de infravermelho para determinação de matéria orgânica em amostras de solos. *Química Nova*, v. 35, n. 9, 1738-1745, 2012.
- SOUZA, A. M de Avaliação do potencial da espectroscopia no infravermelho próximo como método de rotina para a determinação de carbono orgânico do solo. Tese (Doutorado em Ciências), 158 f., Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), São Paulo, 2014.
- WATRIN, O. D. S.; GERHARD, P.; MACIEL, M. D. N. M. Dinâmica do uso da terra e configuração da paisagem em antigas áreas de colonização de base econômica familiar, no Nordeste do Estado do Pará. *Geografia*, v. 3, n. 3, p. 455-472, 2009.
- ZIMMERMANN, M.; LEIFELD, J.; FUHRER, J. Quantifying soil organic carbon fractions by infrared-spectroscopy. *Soil Biology & Biochemistry*, n. 39, p. 224-231, 2007.

Patrocinadores



(<http://www.capes.gov.br/>)



(<http://cnpq.br/>)



(<http://www.fapespa.pa.gov.br/>)

Apoio



(<http://www.ifpa.edu.br/>)



(<https://www.portal.ufpa.br/>)



(<http://www.uepa.br/>)



(<http://www.crq6.org.br/>)



(<http://www.iec.pa.gov.br/>)



(<http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/ufs/pa?codUf=15>)



(<http://www.museu-goeldi.br/portal/>)

Realização



(<http://www.abq.org.br/>)



(<https://abqpa.wordpress.com/>)

SOBRE O CBQ

Todos os anos, este evento é organizado e realizado em um Estado. O evento tem por objetivo congrega a comunidade química, incentivando o estudo, a difusão e o conhecimento da química entre profissionais e estudantes. Realizado em diferentes Estados, facilita a participação das comunidades locais para apresentar os

CONTATO



ABQ - ASSOCIAÇÃO
BRASILEIRA DE QUÍMICA |
Av. Presidente Vargas, 633

resultados da pesquisa e do desenvolvimento tecnológico específicos daquela região às comunidades das outras regiões do país. O evento engloba cursos, palestras, mesas redondas (debates ou painéis), além da apresentação de trabalhos. A cada ano são convidados vários pesquisadores do Brasil e do exterior.

Sala 2208 Centro Rio de Janeiro/RJ 20071-004



(21) 2224-4480



abqeventos@abq.org.br