



Avaliação de estratégias de calibração para a determinação direta de fósforo em rochas fosfatadas usando *laser-induced breakdown spectroscopy* e imagens digitais

Diego V. Babos* (PQ)^{1,2}; Vitor S. Freitas (PQ)²; Jéssica F. K. Ramos (PG)³; Vinícius M. Benites (PQ)³; Débora M. B. P. Milori (PQ)².

¹Universidade Federal de Uberlândia, campus Patos de Minas/MG, Instituto de Química; ²Embrapa Instrumentação, São Carlos/SP,

³Embrapa Solos, Rio de Janeiro/RJ. *diego.babos@ufu.br

RESUMO

Rochas fosfatadas são muito importantes para a agricultura, pois são usadas na obtenção de fertilizantes e são fontes do macronutriente fósforo (P), essencial para a agricultura. Contudo, os métodos convencionais de análise de rochas fosfatadas, para determinação de P total, requerem morosos preparos de amostra. Nesse contexto, avaliamos o uso da laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) e de imagens digitais para a determinação direta de P total em 26 amostras com teores entre 0,16 a 46,96% P_2O_5 . Estratégias de calibrações univariadas e multivariadas foram avaliadas na determinação de P total nas amostras sólidas pastilhadas. Dentre as calibrações univariadas, a padronização interna com regressão inversa possibilitou obter os menores valores de erros de calibração, validação e absoluto médio (EAM): 6,8; 4,7 e 3,5% P_2O_5 , respectivamente. A estratégia multivariada: fusão de dados LIBS e imagens digitais se destaca pelos menores erros de calibração (4,0%), validação (4,9%) e EAM (4,1%).

Palavras-chave: fertilizantes, análise direta de sólidos, modelagem, fusão de dados, quimiometria.

Introdução

Rochas fosfatadas são muito importantes para a agricultura, pois são usadas na obtenção de fertilizantes ou adicionadas diretamente nos solos como fontes do macronutriente fósforo (P). O P é um macronutriente, essencial para o bom desenvolvimento de uma cultura e obtenção de alta produtividade agrícola (1). O conhecimento do teor de P total em fertilizantes fosfatados é imprescindível para realizar a correta fertilização das plantas via aplicação no solo e/ou foliar. Contudo, os métodos convencionais de análise de rochas fosfatadas requerem o preparo de amostra moroso e laborioso. Nessa etapa, é necessário o uso de ácidos inorgânicos oxidantes e complexantes (HNO_3 , HCl , HF , entre outros) com aquecimento para a extração ou digestão total das amostras (2).

Técnicas espectroanalíticas que possibilitam a análise de amostras de forma rápida, com mínimo preparo, análise de amostras sólidas, sem geração de resíduos pós-análise e com determinação multielementar, podem ser uma alternativa aos métodos convencionais de análise. Assim, a laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) é uma técnica promissora para esse fim. Com um pulso de laser de alta potência, microgramas de amostra de rocha fosfatada sólida podem ser ablatados e analisados. A partir da interação laser-amostra, um microplasma é gerado na superfície da amostra, cuja temperatura no momento da coleta de dados pode estar próxima de 10000 C. Essa temperatura promove a excitação dos átomos, íons e moléculas diatômicas presentes no plasma intrínseco da amostra. As espécies excitadas ao retornarem ao estado fundamental emitem radiação característica, e a partir da análise do comprimento de onda de emissão e da intensidade de emissão é possível realizar a análise qualitativa e quantitativa, respectivamente (3).

Ademais, o uso de imagens digitais também pode contribuir na

aquisição de informações químicas e física de amostras sólidas. Os canais R (red), G (green) e B (blue) podem ser utilizados como sinais analíticos e correlacionar com a composição química das amostras sólidas analisadas (4).

Contudo, na LIBS, analitos e matriz são analisados integralmente na mesma porção de amostra ablada. E efeitos de matriz físico-químicos podem comprometer a determinação elementar, devido desvios de relação sinal analítico (intensidade de emissão) -concentração elementar. Desse modo a avaliação de estratégias de calibração univariadas e multivariadas são imprescindíveis em métodos de análise de amostras sólidas com LIBS. Cada estratégia de calibração do método, apresenta vantagens e limitações que podem contornar os efeitos de matriz e influenciar significativamente a magnitude dos erros de calibração e predição (3).

Avaliamos as estratégias de calibração: i) compatibilização de matriz com regressão direta (MMC-D), ii) compatibilização de matriz com regressão inversa (MMC-I), iii) padronização interna com regressão direta (IS-D), iv) padronização interna com regressão inversa (IS-I), v) regressão linear múltipla (MLR) e vi) fusão de dados (LIBS e imagens digitais via MLR) para a determinação de P total em rochas fosfatadas.

Experimental

Amostras e método de referência

Vinte e seis amostras de rochas fosfatadas com teores de P total no entre 0,16 a 46,96 % P_2O_5 foram obtidas de diferentes locais. Essas amostras foram analisadas pelo método colorimétrico convencional denominado Método Murphy & Riley (1962).

Análise direta das amostras usando LIBS e imagens digitais

As amostras de rochas (400 mg) foram pastilhadas (n=3) utilizando



uma prensa hidráulica. Um espectrômetro LIBS com laser Nd:YAG emitindo em 1064 nm, energia do pulso de 43,5 mJ, foi utilizado na análise das amostras pastilhadas. Foram utilizados um *delay time* do espectrômetro de 0,9 μ s, com *gate width* de 22 μ s. Para cada amostra foram obtidos 50 espectros, em diferentes regiões da pastilha, na janela espectral de 175 a 341 nm. A aquisição das imagens digitais (32x32 pixel spot) (n=3) foi feita das amostras pastilhadas utilizando um smartphone Xiaomi Redmi Note 8 smartphone (modelo M1908C3JH), câmera 48 MP (megapixels) com LED flash. As imagens foram processadas utilizando o software PhotoMetrix.

Estratégias de calibração univariadas e multivariadas

Foram selecionados dois conjuntos de amostras: 70% de amostras para calibração e 30% validação. Diferentes estratégias de calibração foram avaliadas: i) MMC-D, ii) MMC-I, iii) IS-D, iv) IS-I, v) MLR e vi) fusão de dados, para a determinação de P total em rochas fosfatadas. Parâmetros de desempenho foram calculados: coeficiente de determinação (R^2), erro quadrático médio de calibração (RMSEC), erro quadrático médio de predição (RMSEP) e erro absoluto médio (EAM), usando o Microsoft Excel.

Resultados e Discussão

Linhas de emissão para o P foram observadas na região espectral de 213,5 a 215,5 nm, Figura 1. A área e a altura dessas 4 linhas foram calculadas, após a correção da linha de base; e utilizadas como sinais analíticos nos modelos de calibração.

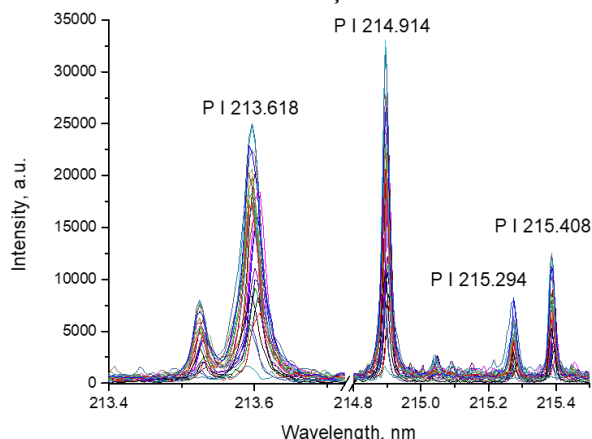


Figura 1. Espectro LIBS destacando as linhas de emissão atômica do fósforo (P).

As imagens digitais foram obtidas pela câmera do celular, Figura 2. Observe que as amostras apresentam diferentes colorações devido a sua composição e origem mineralógica intrínseca. Além da composição elementar, as imagens digitais podem ser fonte de informações relacionadas a granulometria das amostras, que podem ser utilizadas nos modelos de calibração a fim de contornar os efeitos de matriz físicos. Os modelos de calibração univariados apresentaram, de modo geral, os maiores valores de RMSEC, RMSEP e EAM, uma vez que não conseguiam contornar eficientemente os efeitos de matriz, Tabela 1. A estratégia multivariada: fusão de dados LIBS e imagens digitais se destaca pelos menores erros de calibração (4,0%), validação (4,9%) e EAM (4,1%) dentre as estratégias multivariadas.

A fusão de dados relacionados a composição elementar, obtidos pela LIBS, e de coloração da amostra/matriz, pelas imagens digitais, aumentou as informações analíticas e permitiram obter modelos ($R^2 > 0,86$) adequados e com menores erros na determinação direta de P total.



Figura 2. Imagem digital de 26 amostras de rochas fosfatadas pastilhadas que foram analisadas no estudo.

Tabela 1. Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de P total utilizando diferentes estratégias de calibração.

Calibração	R^2	RMSEC	RMSEP	EAM	Variável
MMC-D	0,4728	13,0	7,6	6,2	P 215,2 (Área)
MMC-I	0,5441	8,1	4,5	3,4	P 215,2
IS-D	0,7075	7,9	5,8	4,7	P215,2/ Mg 279,5
IS-I	0,7075	6,8	4,7	3,5	
MLR	0,8651	4,1	5,2	4,6	P 213,6, P 214,9, P 215,2, P 215,4
Data fusion	0,8700	4,0	4,9	4,1	P 213,6, P 214,9, P 215,2, P 215,4, RGB

Conclusões

A fusão de dados (LIBS e imagens digitais) permitiram contornar os efeitos de matriz e determinar o teor de P total em amostras de rochas fosfatadas usando a análise direta de amostras sólidas com satisfatória exatidão.

Agradecimentos

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq (440226/2021-0, 381503/2022-4); Embrapa Instrumentação, Laboratório Nacional de Agrofotônica (LANAF), Embrapa Solos, FAPEMIG e CAPES.

Referências

- S. Suh; S. Yee, *Chemosphere*. **2011**, 84 (6), 806-813.
- I. Aydin, F. Aydin, A. Saydut, E. G. Bakirdere, and C. Hamamci, *Microchem. J.* **2010**, 96, 247–251.
- D. V. Babos, J. F. K. Ramos, G. C. Francisco, V. M. Benites, D. M. B. P. Milori, *J. Optical Soc. Am. B.* **2023**, 40(3), 654-660.
- V. C. Costa, D. B. Babos, J. P. Castro, D. F. Andrade, R. R. Gamela, et al. *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**, 31(12), 2439-2451.