

TRANSFERÊNCIA DE CALIBRAÇÃO PARA CORREÇÃO DO EFEITO DA UMIDADE NA DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DO SOLO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Larissa O. de Giuseppe* (IC), Felipe B. de Santana (PG), André M. de Souza (PQ), Ronei J. Poppi (PQ).

Resumo

A espectroscopia do infravermelho próximo é uma técnica muito utilizada para a análise de matéria orgânica do solo porém, os resultados podem variar devido a fatores externos, como a umidade, diminuindo assim a sua exatidão. Esse projeto visa a utilização de um método de transferência de calibração para amenizar a influência da umidade fazendo com que espectros úmidos sejam corrigidos para os valores de espectros secos.

Palavras-chave:

infravermelho próximo, umidade, solo.

Introdução

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) é uma das técnicas alternativas mais promissoras para a substituição parcial ou total dos métodos tradicionais na análise de solos nos laboratórios de rotina, principalmente na determinação da matéria orgânica do solo (MOS) pelo método de via úmida. Entretanto, os espectros do solo são influenciados por parâmetros externos não relacionados ao teor de MOS, tal como a umidade, reduzindo a exatidão das análises. Neste sentido, este trabalho visa a utilização da técnica de ortogonalização dos parâmetros externos, do inglês *external parameter orthogonalization* (EPO) para minimizar o efeito da umidade nos espectros NIR de solo¹.

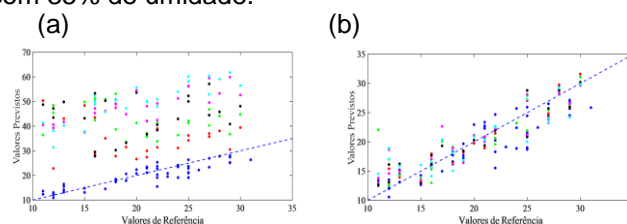
Resultados e Discussão

Para a utilização da técnica de EPO foi construído inicialmente o modelo de calibração multivariada por mínimos quadrados parciais, do inglês *Partial least squares* (PLS) utilizando somente as amostras secas. Foram utilizadas 105 amostras no conjunto de calibração e 53 amostras no conjunto de validação. O modelo PLS foi construído utilizando 9 variáveis latentes (VL).

Após a construção desse modelo, foram selecionadas aleatoriamente 60 amostras que cobrissem toda a faixa de teor de MOS com diferentes teores de umidade (5 a 35%). Destas, 20 amostras foram utilizadas para construir o modelo EPO, 15 para definir o número ótimo de componentes do EPO e o restante para avaliar o modelo. O modelo EPO consiste em decompor a matriz de espectros originais em 3 matrizes sendo a primeira relacionada a propriedade de interesse, a segunda relacionada a variações de fatores externos e a terceira devido a resíduos independentes². Durante esta decomposição o número de fatores deve ser otimizado. A otimização do número de fatores foi realizada da seguinte maneira: variou-se o número de fatores do EPO de 1 a 15 e, para cada número de fator, foram construídos modelos PLS de 1 a 15 VL. Em seguida, analisando os erros de predição das 15 amostras de validação interna do EPO, o número ótimo de

componentes foi escolhido. Neste caso, foram escolhidos 8 fatores para o EPO e 9 VL para o PLS. A Fig. 1a apresenta o gráfico dos valores previstos contra os de referência, onde é possível comprovar a baixa exatidão do modelo PLS antes do uso do EPO ao prever amostras com diferentes teores de umidade. Por outro lado, a Fig. 1b mostra a melhora significativa da exatidão após o uso do EPO para prever amostras com diferentes teores de umidade.

Figura 1. Valores previstos vs Valores de referência antes (a) e após o uso do EPO (b), onde — é a reta ideal, ● são as amostras secas, ● amostras com 5% de umidade, ● amostras com 11% de umidade, ● amostras com 18% de umidade, ● amostras com 25% de umidade, e ● amostras com 35% de umidade.



Conclusões

Conclui-se que a ferramenta quimiométrica EPO aliada ao método de regressão multivariada PLS pode ser utilizada para determinar os valores de MOS em espectros NIR de amostras secas ou úmidas (5 a 35% m/m), contribuindo para aumentar a exatidão e robustez da metodologia.

Agradecimentos

CNPq; Instituto de Química Unicamp; SpecLab

¹ Roger JM, Chauchard F, Bellon-Maurel V, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 66, 2003, 191-204

² Roudier P, Hedley C B, Lobsey C R, Viscarra Rossel R A, Leroux C, *Geoderma*, 296, 2017, 98-107