



## DESENVOLVIMENTO DE NOVO MÉTODO PARA QUANTIFICAÇÃO DE POTÁSSIO EM FERTILIZANTES USANDO A TÉCNICA LIBS

B.S. Marangoni<sup>1</sup>, K.S.G. da Silva<sup>2</sup>, G. Nicolodelli<sup>2</sup>, J.S. Cabral<sup>3</sup>, P.R. Villas Boas<sup>2</sup>, V.M. Benites<sup>4</sup>, D.M.B.P. Milori<sup>2</sup>

(1) Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, DF/UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, marangoni@ufscar.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, ninloth@gmail.com, gunicolodelli@hotmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br

(3) Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Avenida João Naves de Ávila, 2121, 38408-100, Uberlândia, MG, jadersc@gmail.com

(4) Embrapa Solos, Rua Jardim botânico, 1024, 22460-000, Rio de Janeiro, RJ, vinicius.benites@embrapa.br

**Resumo:** O desenvolvimento de equipamentos que caracterize fertilizantes de maneira rápida e a baixo custo é de interesse nacional, pois possibilita acompanhar o processo de produção de fertilizantes orgânicos nacionais, melhorando a sua qualidade. A presente proposta prevê a caracterização de pastilhas de fertilizante com diferentes composições utilizando um equipamento laboratorial de espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (conhecida pelo acrônimo LIBS). O desafio do projeto é quantificar a concentração do macronutriente potássio (K) usando LIBS e superar os efeitos de matriz decorrentes da diferente composição entre as amostras. Para isso, foi construído um software para identificar os picos com maior correlação para a modelagem. Também foi proposto um método de análise dos dados com correção de *offset* e normalização dos dados. Foi obtida uma correlação de  $R = 0,96$  entre a área do pico de emissão LIBS e a técnica de referência (ICP). Os resultados indicam a viabilidade de a técnica LIBS quantificar elementos em fertilizantes e, portanto, ser utilizada como método de certificação.

**Palavras-chave:** LIBS, fertilizantes, potássio, quantificação.

### DEVELOPMENT OF A NEW METHOD FOR THE POTASSIUM MEASUREMENT IN FERTILIZERS USING THE LIBS TECHNIQUE

**Abstract:** Development of equipment to quickly certify fertilizers at low cost is of utmost importance for Brazil. This work provides for the characterization of fertilizer pellets with different compositions using a laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) equipment. The challenge is to quantify the concentration of potassium (K) with this technique and overcome the matrix effects resulting from the sample composition. Software was built to identify the peaks with highest correlation for modeling. It was also proposed a method to correct spectral offset and to normalize data. The result was a correlation of  $R = 0.96$  between the peak emission area of LIBS and the reference technique. The results confirm the feasibility of the LIBS technique to quantify elements in fertilizers, therefore, to be used as a certification method.

**Keywords:** LIBS, fertilizer, potassium, quantification.

#### 1. Introdução

O mundo vive atualmente uma forte demanda por alimentos, necessitando de um aumento da produtividade agrícola. A aplicação otimizada dos fertilizantes é uma opção bastante atrativa para minimizar tal problema. Os fertilizantes podem ser de origem orgânica ou inorgânica e são responsáveis pela reposição dos principais nutrientes necessários às plantas, como o nitrogênio, o fósforo e o potássio, tríade denominada NPK.

Uma técnica bastante utilizada para realizar análises elementares em fertilizantes é a espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Técnica de análise química que faz uso de uma fonte de excitação de plasma de argônio à alta temperatura (~ 10.000K) para induzir a excitação dos átomos em uma amostra introduzida na forma de neblina.

Outra técnica que vem ganhando força no nicho de quantificação elementar é a espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (conhecida pelo acrônimo LIBS). Com o LIBS, é possível obter a concentração dos principais nutrientes e contaminantes encontrados em um determinado fertilizante, de maneira rápida e prática, necessitando de uma calibração prévia por meio de uma técnica de referência. Como o LIBS não tem etapa de preparação de amostras, os efeitos de matriz são importantes, fazendo com que os resultados dependam da ca-

racterística do material estudado. Um bom candidato para técnica de referência é o ICP-OES. Uma vez calibrado, o sistema LIBS pode medir e quantificar uma amostra em apenas alguns segundos.

O objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de um método de análise utilizando a técnica LIBS aplicado a fertilizantes, com diferentes composições de matriz, para a quantificação do macronutriente K. Para isso foi desenvolvida um método de análise dos espectros e desenvolvida uma rotina em plataforma *Matlab2012* que analisa automaticamente os espectros obtidos via LIBS.

O projeto foi desenvolvido em parceria com a rede *FertBrasil Embrapa*, que forneceu 26 amostras de fertilizantes orgânicos, minerais e organominerais. O (ICP-OES) foi escolhido como técnica de referência. Utilizamos um espectrômetro com resolução similar aos espectrômetros portáteis, possibilitando o uso da metodologia em tais equipamentos. A correlação encontrada entre a técnica LIBS e a técnicas de referência para o K foi de  $R = 0,96$ , corroborando com a implementação da técnica LIBS como método de quantificação alternativo para fertilizantes. A metodologia desenvolvida já foi aplicada com sucesso na quantificação do fósforo, cujos resultados foram:  $R = 0,95$  com um erro médio na determinação das amostras de 15% (MARANGONI et. al., 2014). Com uma técnica similar, conseguimos quantificar carbono em solo brasileiro, trabalho publicado recentemente (NICOLODELLI et. al., 2014).

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Fertilizantes utilizados e preparo de amostras

Foram avaliados fertilizantes minerais fosfatados (5 amostras), fertilizantes comerciais (3 amostras) e fertilizantes organominerais (18 amostras), totalizando 26 amostras. A composição dos fertilizantes organominerais teve as proporções determinadas na maioria das fórmulas como 60% de cama de frango in natura ou compostada, somada a 40% de fertilizantes minerais comerciais.

As amostras foram recebidas em sua forma natural, com estrutura esférica, de diâmetro de aproximadamente 2 mm. Para garantir a homogeneidade, a amostra foi moída e peneirada em uma peneira de 100 mesh. Depois de feito esse processo, foi obtido um material em forma de pó e homogêneo com partículas de tamanho limite de 150  $\mu\text{m}$ . Por fim, foi realizado o pastilhamento do material. Para isso, foi usada uma prensa manual, onde se aplicou uma pressão de aproximadamente  $6 \times 10^8 \text{ N/m}^2$  por aproximadamente 30 segundos até que fosse formada uma pastilha densa e coesa. As pastilhas foram feitas em duplicatas para cada amostra de fertilizante, totalizando 52 pastilhas.

### 2.2. Desenvolvimento do método de análise

Após a confecção das 52 pastilhas, foram realizadas as medidas em LIBS para a obtenção dos espectros. Para cada pastilha foram obtidos cerca de 100 espectros (50 tiros para cada face da pastilha).

Após a obtenção desses resultados, foi confeccionado um software que extraísse a informação necessária dos nossos espectros e realizasse a comparação com a técnica de referência. A primeira etapa consistia em eliminar espectros fora do padrão. Essa análise era feita de maneira simples: o espectro era tratado como um vetor unidimensional e era feito um produto escalar entre todos os espectros obtidos para uma determinada pastilha. Esse valor era normalizado pelo módulo dos dois espectros e um número entre 0 e 1 era obtido. Quanto mais próximo de 1 (um), mais similares (colineares) eram os espectros (KESHAVA, et. al, 2002). Assim, um valor limite era imposto que permitia a exclusão automática de espectros fora do padrão.

Ao todo, foram construídos dois programas. O primeiro realizava uma correlação ponto a ponto do espectro médio final para cada amostra em relação à técnica de referência. Ou seja, após obtido o espectro médio para cada amostra, um determinado ponto desses espectros era selecionado e correlacionado com a concentração de K obtida via ICP, permitindo a correta identificação dos picos com maior correlação. Esse processo era repetido para todos os pontos do espectro. O segundo programa realizava ajustes de determinadas funções aos picos encontrados no passo anterior. Assim, o valor da área desse pico de emissão era calculado e correlacionado com a concentração de K. Antes de obtermos a área do pico, uma rotina de “correção da linha de base” era executada. Nesse processo, eram escolhidos alguns pontos antes e depois da linha de emissão e realizado o ajuste de uma função linear, que era subtraída ponto a ponto da região da transição, como mostra a figura 1. A área dessa reta também era calculada e usada para efetuar a normalização do espectro.

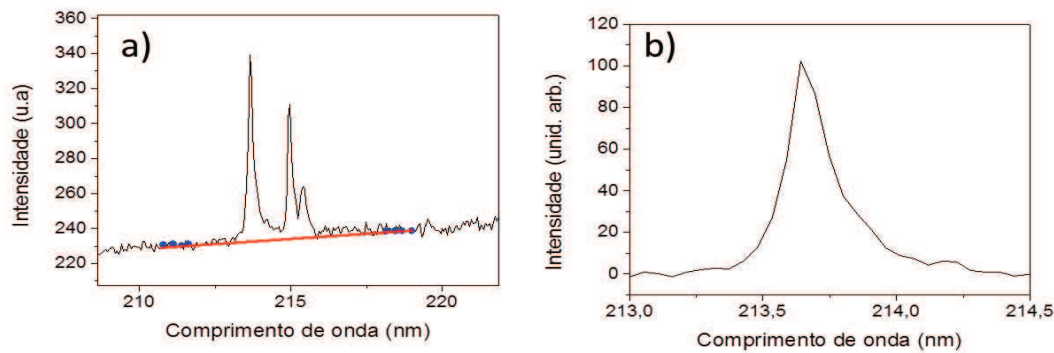


Figura 1. Correção de linha de base. Em a) selecionamos alguns pontos ao redor da região de interesse (pontos azuis) e o ajuste de uma função linear é realizado (reta vermelha). b) Em seguida a reta é subtraída ponto a ponto do espectro e o pico de interesse é selecionado.

### 3. Resultados e Discussão

Para as análises preliminares, escolhemos as linhas de transições fortes com comprimentos de onda de 766,49 nm e 769,90 nm. São linhas bem intensas e não interferidas por nenhum outro elemento. O primeiro modelo de calibração mostrou uma correlação muito baixa, de apenas  $R=0,6$ . Logo desconfiamos do fato de a transição sofrer de reabsorção. A reabsorção da radiação no plasma ocorre quando a transição é tão intensa que o fóton emitido é reabsorvido no seu caminho até a detecção.

Para verificar esse fenômeno, calculamos o valor da correlação ponto a ponto para todos os espectros, como exemplificado na figura 2a.

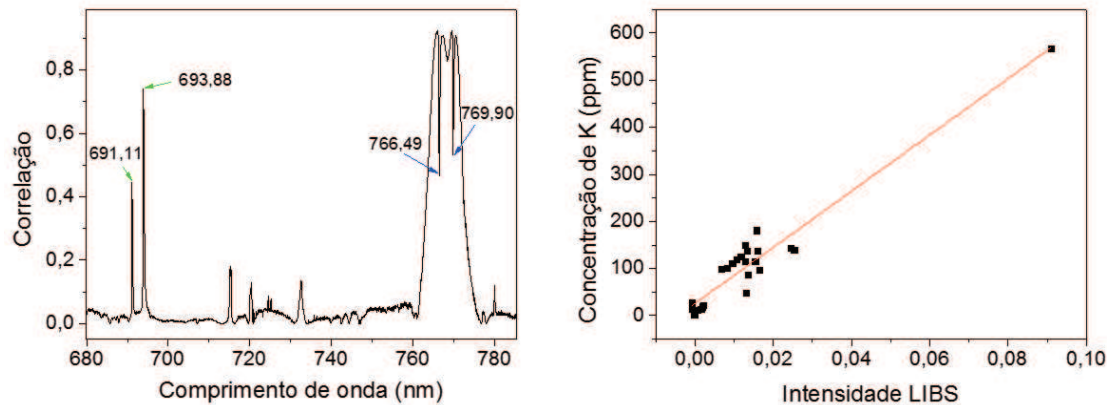


Figura 2. a) Correlação ponto a ponto do espectro LIBS em relação à concentração de potássio. b) Modelo de calibração para o potássio K.

Para a obtenção desse gráfico, foi escolhido um mesmo ponto em todos os espectros médios para cada pastilha. Esses pontos eram correlacionados linearmente à concentração de K obtida via ICP. Assim, um valor de R era obtido para cada um dos mais de 13 mil pontos do espectro. Claramente, vemos que os picos em 766 e 769 apresentam reabsorção e por isso não são adequados para as análises. Contudo, o pico em 693,88 nm aparenta ser um bom candidato para geração do modelo de calibração.

Aplicando o software de análise para esse pico de transição, obtivemos uma correlação de  $R = 0,96$ . A figura 3 mostra o modelo linear aplicado aos pontos. Podemos notar, que apesar do alto valor de R e da tendência linear, temos uma falta de fertilizantes com concentrações entre 200 e 600 ppm, deixando o gráfico com uma distribuição desigual de pontos. Assim, para montarmos um bom modelo de calibração, seria necessária a obtenção de mais pontos intermediários, porém, para início de análise, o modelo já se mostrou bastante eficiente. Se observarmos o gráfico da figura 2a, podemos notar que a correlação do pico do K para a linha 693,88 nm é de, no máximo,  $R=0,74$ . Já a correlação obtida com o software desenvolvido em nosso trabalho, para a mesma linha de transição, é de  $R = 0,96$ . Esse aumento se deve ao tratamento mais refinado, que leva em conta um processo de correção de offset e normalização do pico de emissão. Esse resultado corrobora com o fato de o modelo desenvolvido ter

aplicabilidade nas quantificações elementares utilizando fertilizantes. Esse exemplo da quantificação do potássio serve de alerta para estabelecermos alguns critérios antes de escolhermos as linhas de emissão. Um bom método pra verificar se a linha sofre ou não de reabsorção é utilizar o gráfico de correlação ponto a ponto, esquematizado na figura 2a.

#### 4. Conclusões

Nesse trabalho, concluímos que um estudo de correlação ponto a ponto dos dados se mostrou eficiente, fornecendo informações suficientes para evitar análises em picos de emissão com problemas de reabsorção ou interferência. Também verificamos que a correção da linha de base e o processo de normalização são necessários para eliminar os efeitos de matriz na nossa amostragem. Esse método de análise já se provou eficiente para quantificação do P nas mesmas amostras de fertilizantes. O intuito do trabalho é exportar essa plataforma de análise para equipamentos LIBS diversos, incluídos portáteis. Como meta futura, pretendemos analisar outros micro e macro nutrientes presentes nos fertilizantes, além de desenvolver uma rotina de análise para detecção de contaminantes.

#### Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp ( CEPOF - projeto nº 2013/07276-1; Processo: 2013/02165-7) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo suporte financeiro desse estudo.

#### Referências

- NICOLODELLI, G.; MARANGONI B.S.; CABRAL, J.S.; VILLAS-BOAS, P.R.; SENESI, G.S.; DOS SANTOS, C.H.; ROMANO, R.A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C.R.; MILORI, D.M.B.P. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. *Applied Optics*, v.53, n.10, p. 2170-2176, 2014.
- KESHAVA, N. Distance Metrics and Band Selection in Hyperspectral Processing With Applications to Material Identification and Spectral Libraries. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Society*, v. 42, p. 1552 - 1565. (2004).
- MARANGONI B. S. et al. Phosphorous quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). Artigo sendo confeccionado.