

Desenvolvimento de spot test para determinação do teor de fósforo em amostras de solo.

Development of a spot test to determine the phosphorus content in soil samples.

RESUMO

A análise de solo é feita para a avaliação da reação do solo e da disponibilidade de nutrientes para as plantas. Propôs-se neste trabalho o desenvolvimento de um spot test para determinação de fósforo em solo, com quantificação pelo aplicativo Photometrix® em ambiente com luminosidade controlada, utilizando para efeitos de comparação os resultados obtidos na metodologia clássica de análise. Obtendo excelente exatidão, erro de 1,2%, quando comparado com o valor certificado e, desvio padrão relativo de 1%, uma linearidade de 0,1-1 mg/L, limite de detecção de 0,01 mg/L e limite de quantificação de 0,03 mg/L. Assim, o uso do spot test associado com a detecção pelo aplicativo Photometrix®, em sistema de luminosidade controlada, mostrou ser uma alternativa promissora para medidas de absorvência tradicionais na determinação de fósforo em amostras de solo.

PALAVRAS-CHAVE: Photometrix. Teste quantitativo. Imagem digital.

ABSTRACT

Soil analysis is done to assess soil reaction and nutrient availability for plants. It was proposed in this work the development of a spot test for the determination of phosphorus in the soil, with quantification by the application Photometrix® in an environment with controlled luminosity, using for comparison purposes the results obtained in the classic analysis methodology. Obtaining excellent accuracy, an error of 1.2%, when compared to the certified value and, relative standard deviation of 1%, linearity of 0.1-1 mg / L, a detection limit of 0.013 mg / L, and a limit of quantification 0.034 mg / L. Thus, the use of the spot test associated with the detection by the Photometrix® application, in a controlled light system, proved to be a promising alternative for traditional absorbance measurements in the determination of phosphorus in soil samples.

KEYWORDS: Photometrix. Quantitative test. Digital image.

Carolina Madureira Castro de Paula
Carolinamc.paula@gmail.com
Colégio Estadual Marechal Arthur Costa e Silva, Medianeira, Paraná, Brasil.

Oldair Donizeti Leite
oldair.leite@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

Eduarda Aguita Severo
eduardaaguitasevero@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

Eder Lisandro de Moraes Flores
eder@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A análise química do solo é um dos métodos quantitativos mais utilizados para diagnosticar a fertilidade do solo (SILVA et al., 1998).

As análises químicas do solo para fins de avaliação de sua fertilidade tiveram grande desenvolvimento no Brasil a partir de 1965. O aumento significativo da quantidade de amostras a serem analisadas nas áreas ambientais e nos processos industriais impulsiona o desenvolvimento dos processos analíticos, de maneira que estes sejam mais rápidos e confiáveis (CLARA, LOPEZ, SANTOS, 2013).

Em função do número cada vez maior de amostras a serem analisadas em laboratório e da crescente necessidade de alguns sistemas em operar de forma ininterrupta, a automação de processos analíticos convencionais tem se tornado alvo do interesse de diversos pesquisadores em todo o mundo, dos quais são obtidos dados analíticos com intervenção mínima do operador (CLARA, LOPEZ, SANTOS, 2013). Os Spot test são os mais difundidos (JUNGREIS, 1997). O principal objetivo do Spot test, está no propósito do manuseio de mínimos de volumes, empregando reações químicas (um ou mais reagentes) que apresentam sensibilidade e seletividade adequadas a análise para a detecção de uma dada substância (JUNGREIS, 1997).

Atualmente métodos colorimétricos, baseados em análises de imagens digitais, vêm sendo reportados na literatura como uma alternativa para monitoramento de muitas espécies químicas (IQBAL, BJORKLUND, 2011; LAPRESTA-FERNANDEZ, CAPITAN-VALLVEY, 2011; ZAMORA et al., 2011; ANDRADE et al., 2012; JOKERST et al., 2012). A determinação do fósforo presente na amostra, por espectrofotometria, é baseada na transformação química dessa substância num complexo colorido (STRICKLAND, PARSONS, 1965, p.203).

O fósforo que é indispensável para o crescimento e produção vegetal, interfere nos processos de fotossíntese, respiração, armazenamento e transferência de energia, divisão celular, crescimento das células (GRANT, 2001). Por este motivo deve ser monitorado.

Nos trabalhos que utilizam spot test quantitativos associados a imagens digitais, os autores destacam que as vantagens de utilizar scanner ou câmera digital, em relação aos espectrofotômetros, é o baixo custo e a maior portabilidade. Embora as primeiras pesquisas acerca de spot test já terem atravessado séculos, o tema ainda é bastante atual e desperta na comunidade científica bastante interesse, principalmente, devido a sua simplicidade e o baixo consumo de reagentes.

Um aplicativo que tem sido comumente utilizado como forma de detecção por imagens digitais é o Photometrix®, uma ferramenta de análise colorimétrica móvel, a partir da qual são obtidos valores numéricos de acordo com a intensidade da cor, e estes são usados para os cálculos de concentração (HELPER, 2017).

Desta forma propôs-se neste trabalho o desenvolvimento de um spot test para determinação de fósforo em extrato de solo, com quantificação pelo aplicativo Photometrix® em ambiente com luminosidade controlada.

MATERIAL E MÉTODOS

Para realização das análises de fósforo foi utilizado o protocolo de análise proposto pela EMBRAPA (2011).

A solução extratora de Mehlich 1, também chamada de solução duplo-ácida ou de Carolina do Norte, é constituída por uma mistura de HCl 0,05M + H₂SO₄ 0,0125M. O emprego dessa solução como extratora de fósforo, potássio e micronutrientes do solo baseia-se na solubilização desses elementos pelo efeito de pH, entre 2 e 3, sendo o papel do Cl⁻ o de restringir o processo de reabsorção dos fosfatos recém-extraídos. Para os micronutrientes a relação solo: extrator sugerida é de 1:5, enquanto para os demais elementos é de 1:10 (SILVA et al., 1998). O fósforo extraído foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular do complexo fosfomolibdico produzido pela redução do molibdato com o ácido ascórbico, conforme protocolo estabelecido pela AOAC (1995) e NBR 12772 (NBR, 1992 p.18)

Na determinação de fósforo em amostras de solo em spot test, foi utilizada a metodologia descrita pela NBR 12772. Para esta metodologia proposta, foi desenvolvido um sistema (Figura 1) para que a luminosidade em contato com a amostra pudesse ser controlada, a este sistema foi acoplada uma micro câmera com saída USB, que foi então conectada a um aparelho smartphone com acesso ao aplicativo Photometrix® que foi utilizado para obtenção da curva de calibração, dos valores de RGB da amostra e quantificação das concentrações de fósforo nas amostras de solo. A metodologia descrita pela NBR 12772 (NBR, 1992 p.18), foi adaptada para o sistema proposto, reduzindo o uso de reagentes em 60%.

Figura 1 –sistema desenvolvido para análise das amostras

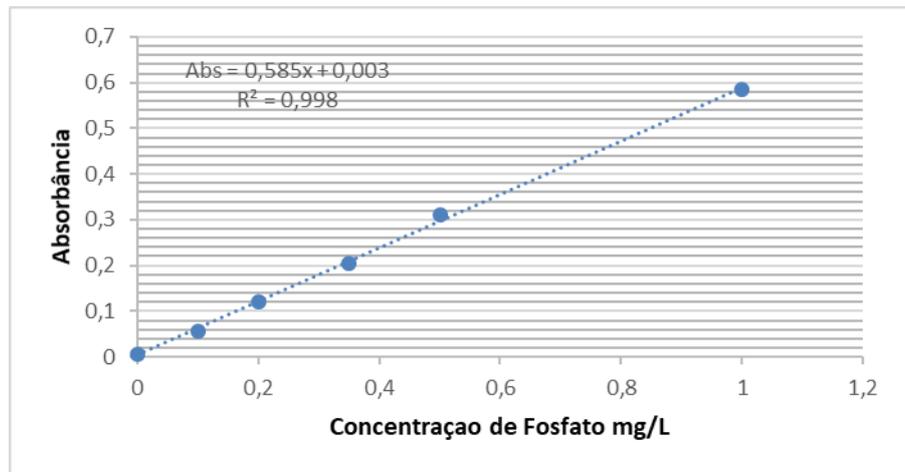


Fonte: autor, 2020

RESULTADOS E DISCUSSÕES

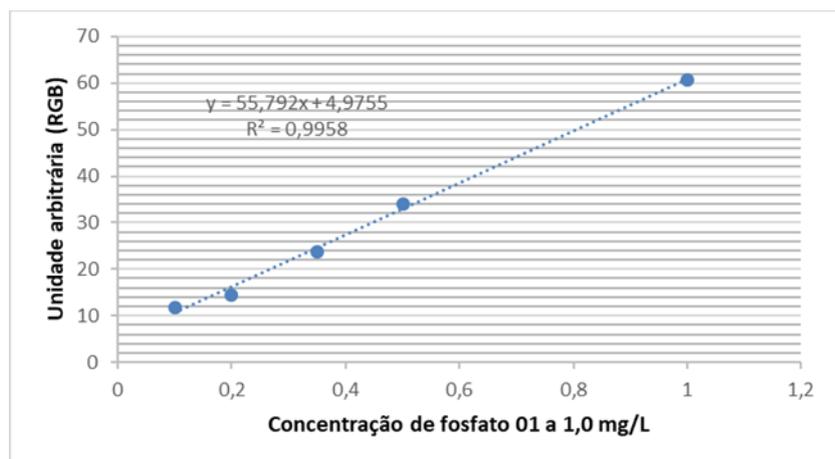
Nas figuras 2 e 3 são apresentadas curvas analíticas obtidas para determinação de fosfato no intervalo de concentração entre 0,1 a 1 mg/L empregando medidas espectrofotométricas (Fig. 2) e, empregando Spot Test com detecção por imagens digitais (procedimento proposto).

Figura 2. Curva de calibração de PO_4^{3-} (0,1 – 1 mg/L) construída a partir de concentrações conhecidas, medidas realizadas com espectrofotômetro.



Fonte: Autor, 2020

Figura 3. Curva de calibração de PO_4^{3-} (0,1 – 1 mg/L) construída a partir de concentrações conhecidas, medidas realizadas empregando spot test com detecção via aplicativo Photometrix®.



Fonte: Autor, 2020

Avaliando as curvas de calibração, foram obtidos excelentes coeficientes de correlação ($R^2 = 0,998$ e $R^2 = 0,995$) para ambas as determinações espectrofotométricas e por imagem digital, respectivamente.

Para avaliar a exatidão e precisão do procedimento proposto, foram realizadas determinações ($n=6$) de uma amostra certificada de solo (Embrapa Solo) contendo $16,4 \pm 0,2$ mg/dm³ de fósforo. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – resultados obtidos na determinação de P em solo certificado contendo $16,4 \pm 0,2$ P mg/dm³, empregando a metodologia padrão AOAC (1995) e protocolo proposto Spot Test/Imagem digital.

Solo Cert. $16,4 \pm 0,2$ P mg/dm ³	Met. Referencia AOAC (1995) P mg/dm ³	Prot. Proposto Spot Test/Imag. Dig. P mg/dm ³
Determ. 1	16,8	16,2
Determ. 2	16,6	16,1
Determ. 3	16,3	16,5
Determ. 4	15,6	16,0
Determ. 5	15,2	16,1
Determ. 6	15,6	16,5
<u>Média±SD</u>	16,0±0,6	16,2±0,2

Fonte: Autor, 2020

Analisando os resultados médios obtidos (aplicação do teste t pareado) empregando os procedimentos analíticos na Tabela 1 ($16,0 \pm 0,6$ e $16,2 \pm 0,2$ mg/dm³) não foi observada diferença significativa entre os mesmos a um nível de confiança de 95%. O valor obtido com o procedimento proposto apresentou excelente exatidão, erro de 1,2%, quando comparado com o valor certificado e, preciso, desvio padrão relativo de 1%.

As figuras de mérito do procedimento com o Spot Test com detecção por imagem digital são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Figuras de mérito obtidas com o Spot Test/Imagem digital para determinação de P mg/dm³.

Figuras de mérito	
Linearidade	0,1 – 1 mg/L
Limite de detecção (L.D)	0,01 mg/L
Limite de quantificação (L.Q.)	0,03 mg/L

Fonte: Autor, 2020

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises com o sistema proposto ficaram em acordo com os obtidos por detecção espectrofotométrica com um nível de confiança de 95%. O uso do spot test associado com a detecção pelo aplicativo Photometrix®, em sistema de luminosidade controlada, mostrou ser uma alternativa promissora para medidas de absorbância tradicionais na determinação de fósforo em amostras.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos aos órgãos de fomento: UTFPR – Campus Medianeira, Fundação Araucária, CAPES, CNPQ e ao Laboratório de Análise Instrumental e Tecnologia Química.

REFERÊNCIAS

ANDRADE S. I. E., LIMA M. B., BARRETO I. S., LYRA W. S., ALMEIDA L. F., ARAÚJO M. C. U. e SILVA E. C. A digital image-based flow-batch analyzer for determining Al (III) and Cr (VI) in water. *Microchemical Journal*, v. n. 0, p., 2012.

AOAC. Official methods of analysis of AOAC international., 16ª ed. Cap. 2 e 3. CUNNIFF P. (Ed.). Arlington. AOAC International, p.984, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 12772: Determinação de fósforo, Rio de Janeiro, 1992. p.18.

CLARA, Adriana. LOPEZ, Camila. SANTOS, David dos. ANÁLISE EM FLUXO: COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS POR MULTICOMUTAÇÃO UTILIZANDO VÁLVULAS SOLENÓIDES E ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO (FIA) APLICADOS À DETERMINAÇÃO DE FERRO. Universidade Federal da Bahia – Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável. 2013.

GRANT, C. A.; FLATEN, D. N.; TOMASIEWICZ, D. J.; SHEPPARD, S. C. A IMPORTÂNCIA DO FÓSFORO NO DESENVOLVIMENTO INICIAL DA PLANTA. 2001. POTÁFIOS. Disponível em: [http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/43C5E32F5587415C83257AA30063E620/\\$FILE/Page1-5-95.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/43C5E32F5587415C83257AA30063E620/$FILE/Page1-5-95.pdf) . Acesso em: novembro, 2019.

HELPER, Gilson A. et al. PhotoMetrix: An Application for Univariate Calibration and Principal Components Analysis Using Colorimetry on Mobile Devices. *J. Braz. Chem. Soc.* São Paulo. v.28. n.2. p.328-335. 2017. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532017000200328&lng=en&nrm=iso . Acesso em agosto, 2020.

IQBAL Z. e BJORKLUND R. B. Assessment of a mobile phone for use as a spectroscopic analytical tool for foods and beverages. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 46, n. 11, p. 2428-2436, 2011.

JOKERST J. C., ADKINS J. A., BISHA B., MENTELE M. M., GOODRIDGE L. D. e HENRY C. S. Development of a Paper-Based Analytical Device for Colorimetric Detection of Select Foodborne Pathogens. *Analytical Chemistry*, v. 84, n. 6, p. 2900-2907, 2012.

JUNGREIS E. Spot test analysis: Clinical, environmental, forensic, and geochemical applications. New York: Wiley 1997 377 p. ESPINOLA A. Fritz Feigl: sua obra e novos campos tecno-científicos por ela originados. *Química Nova*, v. 27, n. p. 169-176, 2004.

LAPRESTA-FERNANDEZ A. e CAPITAN-VALLVEY L. F. Environmental monitoring using a conventional photographic digital camera for multianalyte disposable optical sensors. *Analytica Chimica Acta*, v. 706, n. 2, p. 328-337, 2011.

SILVA, F. C. da; EIRA, P. A. da; BARRETO, W. de O.; PEREZ, D. V.; SILVA, C. A. Manual de métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo. 1998. Embrapa Solos. Disponível em: <https://www.embrapa.br/solos/busca-de-publicacoes/-/publicacao/335210/manual-de-metodos-de-analises-quimicas-para-avaliacao-da-fertilidade-do-solo> . Acesso em: agosto, 2018

STRICKLAND, J. D. H. PARSONS, T.R. A manual of sea water analysis, with special reference to the more common micronutrientes and to particulate organic material. Fisheries Research Board of Canada, Bull n.125, second edition, 1965, 203.

ZAMORA L. L., LOPEZ P. A., FOS G. M. A., ALGARRA R. M., ROMERO A. M. M. e CALATAYUD J. M. Quantitative colorimetric-imaging analysis of nickel in iron meteorites. *Talanta*, v. 83, n. 5, p. 1575-1579, 2011.