



ANÁLISE DE CARBONO EM SOLOS UTILIZANDO DUAS DIFERENTES TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER

I.L.O. Perazzoli¹, G. Nicolodelli¹, R.A. Romano¹, D.M.B.P. Milori¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, ivanperazzoli@hotmail.com, gunicolodelli@hotmail.com, renan.romano@gmail.com, debora.milori@embrapa.br

Resumo: A determinação do teor de carbono presente em solos é importante, pois nos ajuda a entender a dinâmica do ciclo de carbono e nutrientes presentes no solo, e conseqüentemente, no processo de mudanças climáticas e no uso correto do solo. É possível utilizando um sistema espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido do laser, do acrônimo LIBS em inglês, realizar uma análise simultânea, multielementar e semiquantitativa em poucos segundos, permitindo assim o monitoramento e uma análise detalhada do solo *in situ*. Este trabalho teve como objetivo utilizar e comparar a técnica LIBS convencional (único pulso) e LIBS pulso duplo (PD), analisando amostras de solo providas de Mata Atlântica e de pecuária. A partir dos resultados utilizando LIBS-PD, observamos um aumento das intensidades das linhas de emissão das amostras, quando comparadas com LIBS-SP e, conseqüentemente, um aumento do seu limite de detecção óptico para a avaliações de teores de carbono em solos.

Palavras-chave: LIBS, carbono, solos.

ANALYSIS OF CARBON IN SOILS USING TWO DIFFERENT LIBS TECHNIQUE

Abstract: Determine the concentration of carbon present in soils is important, because assist us understand the dynamics of the carbon cycle and nutrients present in the soil, which is important in the climate change process and the proper use of ground. It is possible using an Laser induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technique perform a simultaneous, multielement and semiquantitative analysis in seconds, allowing monitoring and a detailed analysis of the soil *in situ*. This study aimed to compare the conventional (single pulse) and double-pulse (DP) LIBS for analysis of soil samples stemmed Atlantic Forest and livestock. The results using DP-LIBS increase the intensities of the emission lines of samples when compared to SP-LIBS and thus obtained an increase its limit of optical detection for the measurement of carbon.

Keywords: LIBS, carbon, soil.

1. Introdução

O estudo da concentração de carbono em solos tem sido importante tanto para avaliar o sequestro de carbono no solo como na definição da qualidade dos sistemas agrícolas e também na avaliação da sua vulnerabilidade às mudanças climática. O estoque de carbono em áreas de floresta é constituído essencialmente pela biomassa viva e pela matéria orgânica dos solos. Desta forma, as florestas tropicais são consideradas importantes, pois contribuem com o ecossistema, pela biodiversidade, regulação dos recursos hídricos e ciclos de nutrientes. A maioria destes contribuem para sustentar a vida humana a nível local, regional e mesmo em escala global. (Metzger et al., 2006).

A busca de novos equipamentos e novas metodologias mais rápidas, com custos mais acessíveis, faz com que as técnicas a laser sejam mais vantajosas para fazer análises qualitativas e quantitativas. Além disso, muitas das metodologias utilizadas atualmente demandam pré-tratamento da amostra antes da análise e geram resíduos químicos, os quais necessitam tratamento antes da disposição no meio ambiente (Kimble et al., 2001). Esse tipo de processo analítico envolve altos custos e contrastam com os objetivos das pesquisas que buscam sustentabilidade. Nesse contexto técnicas “limpas”, as quais demandam um mínimo procedimento para o preparo da amostra, e que apresentam potencial para análise direta e *in situ* têm ganhado destaque no cenário analítico mundial. A técnica espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS, do inglês, “Laser Induced Breakdown Spectroscopy”) apresenta um potencial de avaliar teores de carbono do solo, além de fornecer informações bastante importantes sobre outros elementos presentes nas amostras. Esta técnica utiliza um plasma gerado por pulsos de laser de alta energia para preparar a amostra e excitar os analitos em um único passo. A radiação emitida é detectada através de um espectrômetro acoplado a uma câmera.

Obter uma melhora no limite de detecção da técnica é uma das principais linhas de pesquisa estudadas. Uma das formas de melhorar esse limite de detecção é utilizando um sistema LIBS pulso duplo-PD. O sistema LIBS-PD é constituído de dois lasers, o primeiro laser é utilizado para gerar o plasma e um segundo laser é aplicado após um tempo de atraso do primeiro pulso do laser, chamado “interpulse” de separação, re-excitando à região onde o plasma foi gerado pelo primeiro pulso e, em alguns casos, também a superfície da amostra (Scuderi et al., 2005).

O objetivo deste trabalho foi utilizar um sistema LIBS-PD para analisar a concentração de carbono presentes em solos com intuito de melhorar o limite de detecção óptico da técnica em relação à técnica LIBS-PS (pulso-único). Para essa análise foi realizado um estudo comparativo entre os sistemas LIBS-PD e LIBS-PS.

2. Materiais e Métodos

2.1. Coleta e Preparo das amostras de solo

Foram coletadas amostras de solo da Embrapa Pecuária Sudeste, situada em São Carlos/SP, onde serão avaliados dois sistemas diferentes, um sistema de pastagens destinadas à pecuária bovina e outro de vegetação natural de Mata Atlântica. Os solos de sistemas de pastagens foram coletados em duas regiões diferentes com profundidades (0-5, 20-30, 40-60, 80-100 cm), enquanto que para os solos de Mata Atlântica foram coletados apenas em uma região com profundidades (20-30, 40-60, 80-100 cm). Após coleta das amostras, secagem, retirada das pedras e restos vegetais, foram passadas em peneira de 2 mm. Em seguida parte dessa amostra de solo foi moída e passada em peneira de 0,150 mm (100mesh). E por fim, para facilitar na análise LIBS, cerca de 300 mg de cada amostra foram submetidas a aproximadamente 7 ton de pressão para formar pastilhas.

2.2. Técnicas Utilizadas

2.2.1. Análise Elementar - CHNS

Utilizamos um analisador elementar (CHNS), da marca Perkin Elmer modelo 2400, pertencente a Embrapa instrumentação para determinar a concentração de carbono das amostras de solos.

2.2.2. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Esse experimento foi realizado utilizando um sistema LIBS-PD desenvolvido na Embrapa Instrumentação (processo Fapesp: 2012/24349-0).

Os principais componentes utilizados na análise dos espectros de emissão das amostras foram obtidos utilizando um sistema constituído de dois diferentes sistemas laser. Um laser de Nd:YAG pulsado (Quantel – Ultra 50) com comprimento de onda centrado em 1064 nm (IV), energia máxima por pulso 50 mJ, duração de pulso 8 ns, e taxa de repetição de até 10 Hz. O outro laser foi um Nd:YAG pulsado (Quantel – Brilliant) com comprimento de onda centrado em 532 nm (Verde), energia máxima por pulso 180 mJ, duração de pulso 4 ns, e taxa de repetição de até 10 Hz. Para detecção do sistema é composta de um espectrômetro com fibras ópticas (EPP2000-HR, StellarNet Inc). Este sistema possui uma CCD altamente sensível de 2048 pixels, com uma faixa espectral de detecção de 190 nm – 400 nm e com resolução óptica em torno de 0.4 nm.

Na aquisição dos espectros LIBS-PD, utilizamos os dois feixes de lasers incidindo colinearmente na amostra de solo, com um atraso entre pulsos de 800 ns e com 40 mJ cada laser. Para o sistema LIBS-PS utilizamos um laser Verde com energia fixa em 80 mJ de energia. Após o preparo das amostras, utilizando um equipamento LIBS foram obtidos 30 espectros de emissão LIBS para cada pastilha de solo, sendo 15 espectros para LIBS-PS e 15 espectros utilizando LIBS-PD, em seguida foi calculada a média dos espectros.

3. Resultados e Discussão

Figura 1a apresenta dois típicos espectros LIBS para amostras de solo, sendo um para LIBS-SP e outro para LIBS-PD. A partir da análise dos espectros médios (Figura 1a) foi realizado um estudo comparativo entre as duas configurações LIBS, no qual observamos na figura 1(b) maior área do pico de emissão do Carbono (193,03 nm) utilizando um sistema LIBS-PD para todas as amostras.

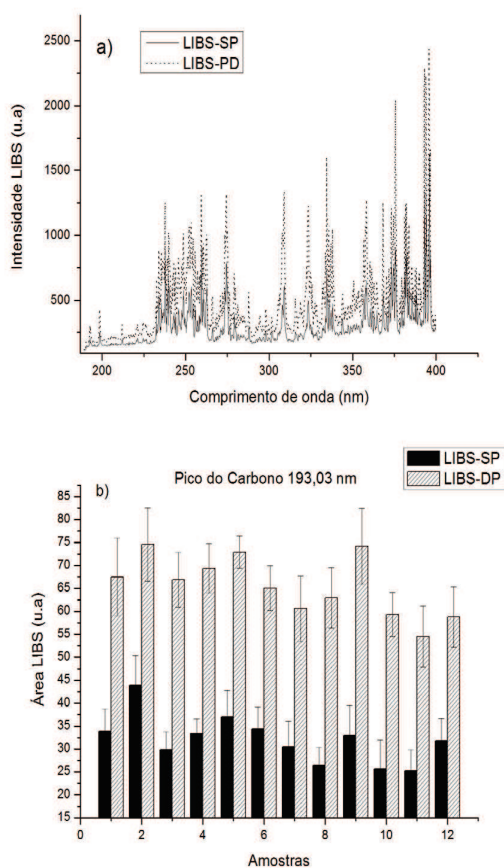


Figura 1. (a) Espectro LIBS de uma amostra de solo e (b) Área das amostras analisadas.

O aumento obtido de até três vezes nas áreas LIBS-PD comparado ao LIBS-PS é devido ao reaquecimento do plasma gerado pelo segundo pulso de laser, levando a uma produção mais eficiente de átomos do analito no estado excitado.

A partir dos resultados das medidas da concentração de Carbono utilizando o analisador elementar CHNS como referência, e as medidas de Carbono obtidas utilizando as técnicas LIBS, foi realizada a correlação para as amostras de solo onde obtivemos um valor $R=0,80$ (Coeficiente de Pearson) para as duas técnicas. Não foi possível obter uma melhora deste resultado devido à baixa resolução do espectrômetro utilizado e também devido à interferência do alumínio na linha do carbono analisado (Nicolodelli et al., 2014).

Também realizamos um estudo para calcular o limite de detecção (LOD) do carbono utilizando pastilhas de ácido bórico dopadas com Grafite, com porcentagem em massa de carbono variadas. A Figura 2 apresenta o gráfico da área LIBS da linha de Carbono (229,69 nm) versus a concentração de Carbono em massa da pastilha, utilizando as técnicas LIBS-PS e LIBS-PD.

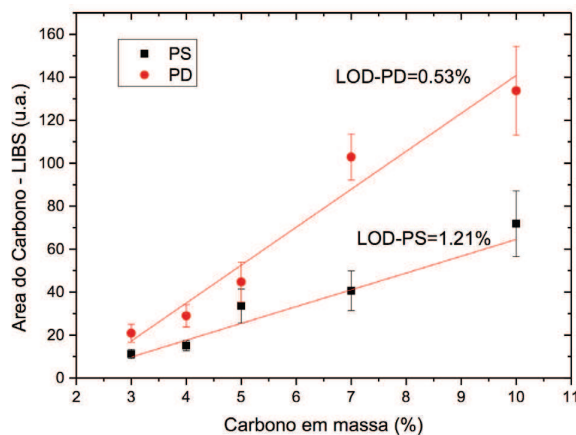


Figura 2. Sinal LIBS para linha do C versus % de C em massa.

O LOD pode ser determinado pela equação:

$$\text{LOD}=3\sigma/s \quad (1)$$

onde σ é o desvio padrão do branco da amostra e s é o coeficiente angular de calibração. Através do gráfico da figura 2 e da equação (1) obtemos os valores de limite de detecção: 1,21% para o LIBS-PS e 0,53 % para o LIBS-PD. Assim, verificamos uma melhora na sensibilidade da técnica LIBS-PD, pois o LOD diminui pela metade. Vários possíveis mecanismos tem sido propostos para tentar explicar essa melhora no sinal de emissão e consequentemente no LOD, dentre elas: i) efeito de aquecimento da amostra (interação do segundo pulso com a superfície modificada onde o primeiro pulso aquece a amostra) e ii) efeito de acoplamento pulso-plasma (interação do segundo pulso com o início da formação do plasma formado pelo primeiro pulso).

4. Conclusões

Concluímos que utilizando a técnica LIBS-PD, é possível obter uma melhora no LOD quando comparado com o LIBS convencional, no qual é muito importante devido as suas limitações. Mais estudos serão realizados futuramente com um espectrômetro de alta resolução espacial e temporal para resolver problema de interferências de linhas. Pretendemos com mais estudos alcançarmos limites de detecção ainda menores, de modo que possamos obter valores aceitáveis na literatura, quando comparado com técnicas de referência, mesmo trabalhando com amostras de solo que não requerem preparos com reagentes químicos.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 134649/2014-1, 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CE-POF - projeto nº Processo: 2012/24349-0 e 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro. Agradecemos também a Aline Segnini e Alfredo Augusto Pereira Xavier pelo fornecimento das amostras.

Referências

- METZGER, M.J.; ROUNSEVELL, M.D.A.; ACOSTA-MICHLIK, L.; LEEMANS, R.; SCHROTERE, D. The vulnerabilly of ecosystem services to land use change. *Agriculture, ecosystems and Environment*, v. 114, n. 1, p. 69-85, 2006.
- 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.
- SCUDERI, D.; ALBERT, O.; MOREAU, D.; PRONKO, P.P.; ETCHEPARE, J. Interaction of a laser-produced plume with a second time delayed femtosecond pulse, *Applied Physics Letters*, v.86, n. 7, p. 1-3, 2005.
- Kimble, J.M.; Lal, R.; Follett, R.F. Methods for assessing soil C pools, in R. Lal, J.M. Kimble, R.F. Follett and B.A. Stewart (ed.) *Assessment methods for soil carbon*, Lewis Publ, Boca Raton, FL., 2001.