



QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO, ALUMÍNIO E FERRO EM SOLOS ARENOSOS AMAZÔNICOS UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

C.H. dos Santos^{1,2}, G. Nicolodelli², R.A. Romano^{2,3}, C.M. Carvalho^{2,3}, C.R. Montes⁴, S. Mounier⁵,
P.R. Villas-Boas², L. Martin-Neto², D.M.B.P. Milori²

- (1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, cleberhilario@gmail.com
- (2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, gunicolodelli@hotmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, ladislau.martin@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br
- (3) Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, renan.romano@gmail.com, camilamc.mila@gmail.com
- (4) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, NUPEGEL/CENA/USP, Avenida Centenário, 303, 13418-900, Piracicaba, SP, crmlauar@usp.br
- (5) Université de Toulon, PROTEE, EA 3819, 83957 La Garde, França mounier@univ-tln.fr; stephane.mounier4@gmail.com

Resumo: O ciclo do carbono nas florestas do Brasil é muito importante, principalmente para questões abordadas às mudanças climáticas. Avaliar e compreender a dinâmica do carbono e outros elementos no solo da Amazônia pode ajudar os cientistas a melhorar os modelos e antecipar cenários. Novos métodos, que permitem medições de carbono do solo *in situ*, são uma abordagem fundamental para este tipo de região. A espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica espectroscópica de emissão atômica multielementar que emprega um laser pulsado de alta energia para a produção do plasma e não requer a preparação de amostras, e nem o uso de reagentes. Com o LIBS leva-se menos de 10 s para medir a amostra, sendo considerada uma técnica promissora para a análise do solo *in situ*. Portanto, este estudo teve como objetivo avaliar LIBS como ferramenta para quantificação de carbono, alumínio e ferro em solos amazônicos. A partir dos resultados de LIBS, uma forte correlação foi encontrada e os coeficientes de correlação de Pearson's obtidos foi $R = 0,98$ e $R = 0,99$ para o carbono e o alumínio, respectivamente, entre os valores obtidos por LIBS e as técnicas de referências (CHNS e ICP OES) para o Espodosolo Humilúvico. Nenhuma relação foi observada para o ferro, provavelmente devido aos teores estarem abaixo do limite de detecção.

Palavras-chave: espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser, análise de solos, quantificação de carbono, quantificação de alumínio.

QUANTIFICATION OF CARBON, ALUMINUM AND IRON IN AMAZONIAN SANDY SOIL USING THE LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)

Abstract: The C cycle in the Brazilian forests is very important, mainly for issues addressed to climate changes and soil management. To evaluate and to understand the carbon and other elements cycles in Amazonian soil can help scientists to improve models and foresee scenarios. New methods, allowing carbon measurements on site, are a crucial approach for this kind of region. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a multielemental atomic emission spectroscopy technique that employs a highly energetic laser pulse for plasma production and requires neither sample preparation nor the use of reagents. As LIBS takes less than 10 s per sample measurement, it is considered a promising technique for *in situ* soil analyses. Therefore, this study aimed to evaluate LIBS as a tool for quantification of carbon, aluminum and iron in Amazonian soils. Regarding the carbon and aluminum content results for the Spodosol samples, a strong correlation was found between the LIBS values and the standard techniques (CHNS and ICP OES). The Pearson's coefficients obtained were $R = 0.98$ and $R = 0.99$ for carbon and aluminum, respectively. It was not observed any differences for the iron contents from the analyzed samples, probably due to the low content observed regarding the detection limit this element presents.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, soil analysis, carbon content, aluminum content.

1. Introdução

As florestas tropicais desempenham um papel fundamental no ciclo do carbono devido à sua elevada produção de fitomassas e de sua sensibilidade às pressões antropogênicas (REEVES, 1997). As florestas são importantes prestadores de serviços ambientais, tais como a biodiversidade, sequestro de carbono, regulação dos recursos hídricos e ciclos de nutrientes. A floresta Amazônica é a maior floresta tropical do mundo, com cerca de 60% da área de floresta tropical do mundo, abrangendo um amplo e dinâmico reservatório de carbono, mas este carbono pode ser liberado para a atmosfera por causa do desmatamento, manejo inadequado do solo e impacto das mudanças climáticas (MALHI et al., 2006).

Mais de 18% da região Amazônica é coberta por sistemas Latossolos-Espodosolos, que são caracterizados pela justaposição de Espodosolos e Latossolos sobre as mesmas unidades de paisagem (LUCAS et al., 2012). A Amazônia apresenta uma extensa área de Espodosolos, caracterizados pela presença de horizontes arenosos espessos, recobrimo horizontes mais argilosos e frequentemente associados com sistemas Latossolos-Espodosolos (LUCAS et al., 2012).

Recentemente, os esforços de pesquisa se concentraram em medir carbono do solo *in situ* utilizando uma variedade de métodos. Estes métodos incluem o espalhamento inelástico de nêutrons (INS), espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) e outras técnicas. A técnica mais comumente utilizada para determinação de carbono no solo é a análise elementar. Para determinar a concentração de outros elementos, técnicas espectroscópicas de absorção ou de emissão atômica são geralmente utilizadas. Portanto, para a determinação de carbono e outros elementos em amostras de solo, como, por exemplo, alumínio e ferro são necessário pelo menos duas técnicas analíticas e requer vários aparatos que aumentam os custos analíticos (NICOLODELLI et al., 2014).

A espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica analítica baseada nas emissões atômicas e iônicas de constituintes elementares da amostra. Devido às suas características instrumentais, LIBS é capaz de realizar análise multielementar simultânea e direta, dispensando o pré-tratamento das amostras ou utilização de reagentes, além de mostrar o potencial para realizar análise *in situ* (SANTOS JUNIOR et al., 2006). Esta técnica baseia-se na análise espectral da radiação emitida pelo plasma gerado pela focalização do pulso de laser intenso na superfície da amostra, que provoca a evaporação, a atomização e ionização emitindo radiações características dos elementos presentes no material em estudo.

A análise qualitativa do espectro de emissão de LIBS proporciona uma impressão digital da amostra com respeito a sua composição elementar (PASQUINI et al., 2007). A técnica LIBS tem sido empregada com sucesso em análises qualitativas e quantitativas de amostras de diversas origens e natureza, incluindo solos, para determinar o teor de carbono, vários elementos e poluentes (NICOLODELLI et al., 2014).

Avaliar e compreender a dinâmica do carbono e de outros elementos no solo da Amazônia pode ajudar os cientistas a melhorar os modelos e antecipar cenários relativos às mudanças climáticas. Novos métodos, que permitem medições de carbono do solo *in situ*, são uma abordagem fundamental para este tipo de região, devido aos custos financeiros para a coleta e envio de amostras de solo da floresta para o laboratório, demandando tempo nesta atividade. Portanto, este estudo teve como objetivo avaliar LIBS como ferramenta para quantificação de carbono, alumínio e ferro em solos amazônicos.

2. Materiais e Métodos

As amostras de solo foram coletadas na cidade de São Gabriel da Cachoeira, estado do Amazonas, Brasil, entre as coordenadas geográficas 0°6'21" S and 66°54'22" W. As amostras do Espodosolo Humilúvico foram coletadas da floresta densa Amazônica e, apresenta a seguinte sucessão vertical de horizontes: A1 e A2 (superficial organo-mineral); E1 e E2 (álbicos); Bh e Bhs (espódicos); Tr (transição); K1 e K2 (conjunto inferior de camadas de caulim), resultando em um total de 9 amostras.

As amostras foram secas à temperatura ambiente, peneiradas para remover as raízes (2,0 mm), moídas e então peneiradas novamente para a obtenção de partículas menores que 0,15 mm. As amostras homogeneizadas foram submetidas a uma pressão de 10 toneladas durante 2 minutos para a confecção de pastilhas, resultantes da prensagem em moldes de aço (1 cm de diâmetro e 2 mm de espessura). Para cada amostra de solo foram preparadas duas pastilhas.

As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro LIBS 2500 (Ocean Optics, Dunedin, USA), equipado com um laser de Nd:YAG pulsado (Q-switched) emitindo em 1064 nm com energia máxima do pulso de 75 mJ, duração de pulso de 8 ns, tempo de integração de 2,1 ms, diâmetro do feixe do laser (laser spot) em torno de 0,5 mm, taxa de repetição de até 500 Hz; detector CCD (charge-coupled device) de 14336 pixels; sete espectrômetros cobrindo a faixa espectral de 190-980 nm e com resolução ótica em torno de 0,1 nm. Em cada amostra de solo foram realizadas, cada uma dessas em área diferente da pastilha, sendo que cada uma corresponde ao acúmulo de 1 tiro de limpeza e 2 tiros para aquisição. O offset dos espectros LIBS foi corrigido pela subtração da média da região de ruído aleatório próximo à linha de emissão do elemento C. Após a correção do offset, a relação sinal/ruído foi melhorada pela média dos 60 espectros.

Um espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com configuração radial (VISTA PRO-CCD, Varian, Mulgrave, Austrália), foi usado para as determinações de referência de Al e Fe. Antes das medidas de ICP OES, a etapa de digestão das amostras foi realizada em um sistema aberto, a uma temperatura de 110° C – 120° C, usando 1 g de amostra de solo e 20 mL de água régia (1HNO₃; 3HCl).

O teor de carbono total das amostras de solos foi medida por um analisador elementar CHNS/O da marca Perkin Elmer modelo 2400. As amostras de solos foram moídas em partículas menores do que 0,15 mm e, depois

pesadas diretamente em cápsulas de estanho, utilizando uma microbalança (Perkin Elmer AD-6 Auto Balance Controller), que foi conectada ao analisador elementar 2400 CHNS/O para aquisição direta das massas. Em seguida, as cápsulas de estanho foram fechadas e inseridas no interior do forno. Todos os resultados da análise elementar foram calculados com referência ao valor de C conhecido da acetanilida, um padrão orgânico de composição elementar conhecida, por meio do cálculo do fator de valor K.

3. Resultados e Discussão

Os valores obtidos para os teores totais de carbono, alumínio e ferro por análise elementar (CHNS) e ICP OES das amostras de solo do Espodosolo Humilúvico são mostrados na Tabela 1.

Foram observadas variações diferenciadas nos teores de carbono para as amostras do Espodosolo Humilúvico, ocorrendo uma diminuição nos teores de carbono dos horizontes superficiais orgânicos (A1 e A2) até os horizontes espódicos (Bh e Bhs) (Tabela 1). Os teores de alumínio foram mais elevados que os de ferro e, houve uma clara tendência de aumento em subsuperfície nos teores de alumínio até o horizonte de transição e para o ferro até os horizontes espódicos (Bh e Bhs) (Tabela 1).

Tabela 1. Teores totais de carbono, alumínio e ferro das amostras de solo do Espodosolo Humilúvico (EH) obtidos pelas técnicas de referência CHNS e ICPOES.

Amostras ⁽¹⁾	Horizonte/ Camada	Profundidade (cm)	% C	% Al (x10 ⁻⁴)	% Fe (x10 ⁻⁴)
EH	A1	0 – 5	3,0	25,0 ± 0,3	3,6 ± 0,4
EH	A2	5 – 30	0,8	10,8 ± 0,3	1,8 ± 0,4
EH	E1	30 – 180	< LOD	1,0 ± 0,3	0,4 ± 0,4
EH	E2	180 – 202,5	< LOD	2,4 ± 0,3	0,9 ± 0,4
EH	Bh	202,5 – 204	0,4	36,0 ± 0,3	5,1 ± 0,4
EH	Bhs	204 – 214	0,3	59,9 ± 0,3	8,9 ± 0,4
EH	Transição	214 – 245	3,2	610,1 ± 0,3	1,3 ± 0,4
EH	K1	245 – 290	0,7	326,4 ± 0,3	34,8 ± 0,4
EH	K2	290+	< LOD	273,3 ± 0,3	3,1 ± 0,4

< LOD (limite de detecção): abaixo do limite de detecção do analisador elementar (CHNS).

A Figura 2 (a) mostra um espectro típico de LIBS do horizonte de transição (Tr) do Espodosolo Humilúvico. Na Figura 2 (a) não foi possível observar linhas de Fe no espectro LIBS das patilhas do Espodosolo Humilúvico, provavelmente, porque a concentração de Fe presente está abaixo do limite de detecção ótica. Na Figura 2 (b) são mostradas as linhas de emissão de C e Al do horizonte espódico (Bhs), onde a linha de C em 193,03 nm sofre interferência pela linha de Al.

Em relação à quantificação de carbono, a linha de emissão de C (I) em 193,03 nm foi usada. As amostras de solo do Espodosolo Humilúvico foram consideradas na comparação entre as intensidades das linhas de C do LIBS e o teor de C determinado pela técnica de referência utilizada o CHNS. As amostras extraídas do horizonte de caulim (K1 e K2), não foram contabilizadas, porque esses horizontes de caulim formados a partir de rochas sedimentares são considerados minério e não solo (NICOLODELLI et al., 2014). A Figura 3 (a) apresenta a correlação entre as áreas LIBS da linha de C em 193,03 nm, corrigido pelas linhas de Al como uma função do teor de C determinado por CHNS e a Figura 3 (b) a correlação entre as áreas LIBS da linha de Al em 199,01 nm e os teores de Al determinado por ICP OES para as amostras do Espodosolo Humilúvico.

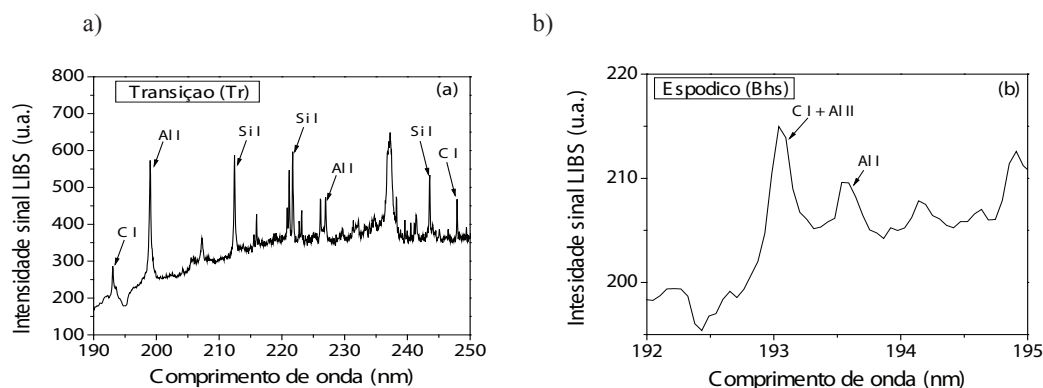


Figura 2. (a) Espectro LIBS da amostra do Espodosolo Humilúvico no horizonte de transição (Tr). Linha de emissão de C em 193,03 nm interferida por Al no horizonte espódico (Bhs).

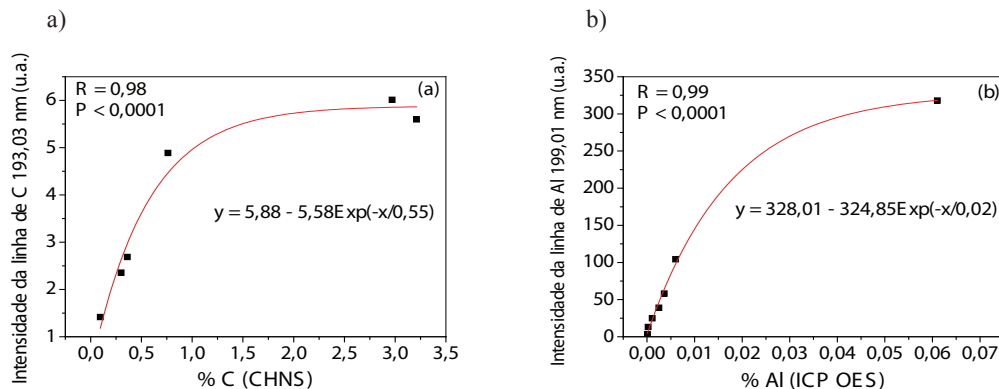


Figura 3. (a) Correlação entre o teor de C determinado por CHNS e as intensidades LIBS da linha de C em 193,03 nm. (b) Correlação entre o teor de Al determinado por ICP OES e as intensidades LIBS da linha de Al em 199,01 nm do Espodossolo Humilúvico.

Uma forte correlação entre estas medidas foi encontrada e os coeficientes de correlação de Pearson's obtidos para os ajustes logarítmicos para o C e o Al, respectivamente, foram $R = 0,98$ e $R = 0,99$ com baixa dispersão $P < 0,0001$ (Figura 3 (a), (b)), indicando que LIBS pode ser utilizado semi-quantitativamente para avaliar o teor de C e Al nos horizontes do Espodossolo Humilúvico. Nenhuma relação foi observada para o Fe, provavelmente devido aos teores estarem abaixo LOD.

4. Conclusões

A partir dos resultados de LIBS, uma forte correlação foi encontrada e os coeficientes de correlação de Pearson's obtidos para o ajuste logarítmico foi de $R = 0,98$ e $R = 0,99$ para o carbono e o alumínio, respectivamente, entre os valores obtidos por LIBS e as técnicas de referência (CHNS e ICP OES). A técnica LIBS pode ser utilizada para avaliação em campo, possibilitando os estudos da dinâmica de carbono e outros elementos no solo, sendo uma ferramenta alternativa para análise semi-quantitativa de carbono e alumínio em solos da região Amazônica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (CEPOF, proc. 2013/07276-1), CNPq (proc. 403405/2013 e 479994/2013-7), CAPES e EMBRAPA (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro deste estudo.

Referências

- LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MOUNIER, S.; CAZALET, M. L.; ISHIDA, D.; ACHARD, R.; GARNIER, C.; MELFI, A. J. Biogeochemistry of an Amazonian podzol-ferralsol soil system with white kaolin. *Biogeosciences*, v. 9, p. 3705-3720, 2012.
- MALHI, Y.; WOOD, D.; BAKER, T. R.; WRIGHT, J.; PHILLIPS, O. L.; COCHRANE, T.; MEIR, P.; CHAVE, J.; ALMEIDA, S.; ARROYO, L.; HIGUCHI, N.; KILLEEN, T.; LAURANCE, S. G.; LAURANCE, W. F.; LEWIS, S.L.; MONTEAGUDO, A.; NEILL, D. A.; VARGAS, P. N.; PITMAN, N. C. A.; QUESADA, C. A.; SALOMÃO, R.; SILVA, J. N. M.; LEZAMA, A. T.; TERBORGH, J.; MARTÍNEZ, R. V.; VINCETI, B. The regional variation of aboveground live biomass in old-growth Amazonian forests. *Global Change Biology*, v. 12, p. 1107-1138, 2006.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B. S.; CABRAL, J. S.; VILLAS-BOAS, P. R.; SENESI, G. S.; SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MILORI, D. M. B. P. Quantification of total carbono in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. *Applied Optics*, v. 53, n. 10, p. 2170 - 2176, 2014.
- PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L. M. C.; GONZAGA, F. B. Laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, p. 463-512, 2007.
- REEVES, D. W. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. *Soil & Tillage Research*, v. 43, p. 131- 67, 1997.
- SANTOS-JUNIOR, D.; TARELHO, L. V. G.; KRUG, F. J.; MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; VIEIRA-JUNIOR, N. D. Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) – fundamentos, aplicações e perspectivas. *Revista Analytica*, v. 24, p. 72- 81, 2006.