



CARACTERIZAÇÃO DE CÁLCIO EM SOLO POR TÉCNICA LIBS

N.O.S. Thiago¹, B.S. Marangoni², A. Segnini¹, P.P.A. Oliveira³, D.M.B.P. Milori¹

- (1) Embrapa Instrumentação Agropecuária, XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, nayreohana99@hotmail.com, alinesegnini@hotmail.com, debora.milori@embrapa.br
(2) Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil, marangoni@ufscar.br
(3) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, Km 234 s/n, Fazenda Canchim, 13560-970, São Carlos, SP, patricia.anchao-oliveira@embrapa.br

Resumo: A importância de analisar o teor de cálcio no solo é grande, visto que este elemento é essencial para o desenvolvimento das plantas e para a fertilidade do solo, além de corrigir a acidez do solo. Com o uso e a ocupação do solo cada vez maior, dependendo das práticas de agricultura e pecuária que é aplicada para este solo, ocorre a eliminação de certos elementos essenciais, sendo então necessária uma correção e reposição desses elementos para obter um solo apropriado para práticas agropecuárias. Assim, o objetivo desse estudo foi obter a concentração de cálcio presente em solo. A área experimental utilizada neste estudo localiza-se na Embrapa Pecuária Sudeste e abrange 4 sistemas de pastagens e mata nativa. As amostras foram coletadas em 6 replicatas de campo e em 1 metro de profundidade. Para a obtenção do teor de cálcio, foram utilizadas as espectrometria de absorção atômica, considerada como técnica de referência, e a espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS). Com o LIBS é possível obter a concentração dos principais elementos presentes no solo, de maneira rápida e prática, necessitando de uma calibração prévia por meio de uma técnica de referência. Os resultados indicaram que houve uma correlação de $R = 0,923$ de acordo com o modelo de calibração obtido, indicando que a técnica LIBS se mostrou eficaz para a caracterização de cálcio em solo.

Palavras-chave: metais essenciais, quantificação, laser.

CHARACTERIZATION OF CALCIUM IN SOIL BY LIBS TECHNIQUE

Abstract: The importance of analyzing the calcium content in the soil is large, since this element is essential to plant growth and soil fertility, besides correcting soil acidity. With the use and occupation of growing soil, depending on the practices of agriculture and livestock that is applied to this soil, the elimination of certain essential elements occurs, and then needed a fix and replacement of these elements for an appropriate ground for practices farming. Thus, the objective of this study was to obtain the concentration of calcium present in the soil. The experimental area used in this study is located at Embrapa Pecuária Sudeste and covers four systems of pasture and native forest. Samples were collected from six replicates of field and 1 meter deep. The atomic absorption spectrometry, considered as the reference technique, and optical emission spectrometry with laser-induced plasma (LIBS) were used to obtain the calcium content. LIBS is possible to obtain the concentration of the major elements present in the soil, quickly and practically, requiring a prior calibration by a reference technique. The results indicated that there was a correlation of $r = 0.923$ according to the calibration model obtained, indicating that the LIBS technique proved effective for the characterization of calcium in the soil.

Keywords: essential metals, quantification, laser.

1. Introdução

A necessidade de avaliar a composição elementar do solo é crescente, visto que com o crescimento da agricultura e pecuária torna-se indispensável a realização dessas análises, para verificar o grau de suficiência ou deficiência de certos elementos essenciais para o solo (BERNARDI et al., 2003).

O cálcio é considerado como um macronutriente secundário, mas apresenta uma importância relevante para o solo. Além da sua importância como nutriente, o cálcio corrige o pH do solo, diminuindo a acidez deste, promovendo melhorias no crescimento das plantas, aumentando a disponibilidade de outros nutrientes e ainda diminui a toxicidade de alguns elementos como o alumínio.

Com o uso de uma técnica rápida, confiável e barata como a espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) seria possível obter a concentração dos principais elementos encontrados em um determinado solo de maneira direta. A utilização dessa técnica também é interessante pelo fato que o preparo de amostra é totalmente dispensável ou simplificado (PASQUINI ET AL., 2007).

Segundo Nicolodelli et al. (2014) a técnica LIBS mostrou um potencial promissor para a quantificação de carbono em solo ($R > 0,91$), verificando assim a versatilidade que essa técnica apresenta, podendo complementar técnicas já consolidadas para a quantificação de carbono como o analisador elementar de carbono (CHN).

Com isso, o objetivo desse estudo foi avaliar a concentração de Ca em solo de sistemas produtivos de pastagens utilizando a técnica LIBS, com o auxílio de uma técnica de referência.

2. Materiais e Métodos

2.1 Local de amostragem

As amostras foram coletadas de solos de sistemas produtivos de pastagens, localizado na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos-SP (latitude 22°1' sul e longitude 47°53' oeste), com média de altitude de 856 m.

2.2 Preparo das amostras

As amostras foram coletadas em 6 replicatas de campo nas profundidades 0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm. A amostragem foi realizada em 5 áreas dentro da localização citada acima, sendo que no total obteve-se 240 amostras. As amostras de solo foram secas em estufa à 30°C, e passadas em peneira de 2 mm. Após o peneiramento, as amostras foram previamente moídas, prensadas em pastilhas, a aproximadamente 8 toneladas, com dimensões de 1 cm de diâmetro, 2 mm de espessura e 0,5 g de massa, a fim de facilitar a colocação das mesmas no sistema utilizado para a análise, padronizando a forma física das amostras.

2.2 Determinação de Ca por LIBS

As amostras foram submetidas a um sistema LIBS da Ocean Optics, modelo LIBS2500plus (figura 1) equipado com um *laser* de Nd:YAG pulsado (Q-switched) de 50 mJ com duração de pulso de 20 ns, diâmetro do feixe do *laser* (*laser spot*) de 0,5 mm aproximadamente, taxa de repetição de até 500Hz; detector CCD (Charge-Coupled Device) de 14.336 pixels; cobertura da faixa espectral de 188-980 nm e resolução óptica próxima de 0,1 nm, com tempo de atraso (delay time) de 2 μ s entre o pulso do *laser* e a aquisição do espectro. Para cada espectro adquirido foram dados 3 tiros acumulados (um tiro de limpeza da superfície e outros dois gerando uma média para a aquisição do espectro). Para as análises foram utilizadas 2 pastilhas para cada amostra, sendo adquiridos 20 espectros por face, totalizando 60 espectros por amostra.

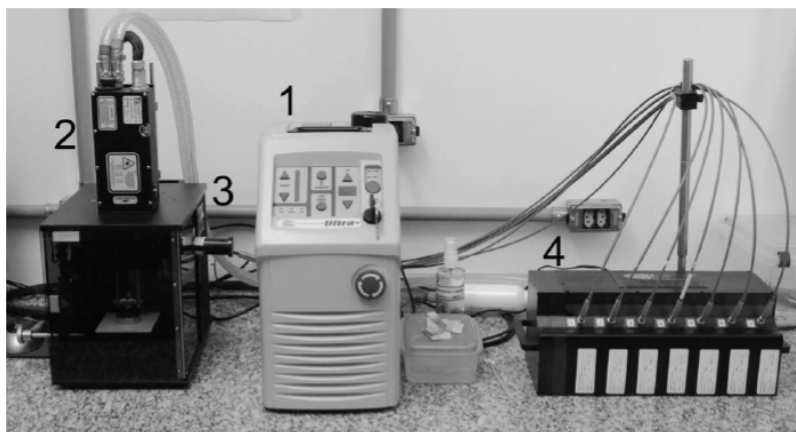


Figura 1. Sistema LIBS de bancada da Ocean Optics, modelo LIBS 2500 plus: (1) fonte de energia; (2) *laser*; (3) câmara de ablação; (4) conjunto de espectrômetros.

2.3 Determinação de Ca por Espectrometria de absorção atômica com chama

O cálcio foi extraído do solo por extração com resina de troca iônica e depois foi quantificado pela técnica de espectrometria de absorção atômica com chama. As análises seguiram o método proposto por Raij et al. (2001).

2.4 Metodologia de análise

Os espectros obtidos pela técnica LIBS foram tratados por meio de um software de análises, onde foi realizada a correlação ponto a ponto para todos os pontos dos espectros de LIBS em relação à concentração de

cálcio, com a finalidade de encontrar a melhor linha de transição para o cálcio, definindo assim um modelo de calibração. Foi escolhido um mesmo ponto em todos os espectros médios para cada pastilha. Esses pontos eram então correlacionados à concentração de Ca através de um modelo linear e assim, um valor de R era obtido. O processo foi repetido para todos os mais de 13 mil pontos do espectro.

Após essa correlação, para esse pico de transição aplicou-se o software de análise, obtendo assim um modelo de calibração para o Ca, onde utilizou-se a área do pico de cálcio obtida por LIBS versus a concentração de Ca fornecida pela técnica de referência.

3. Resultados e Discussão

A figura 2 fornece a correlação ponto a ponto do espectro LIBS em relação à concentração do cálcio. A seta indica o pico escolhido para realizar as análises. A transição corresponde ao cálcio iônico, com comprimento de onda de 854,20 nm.

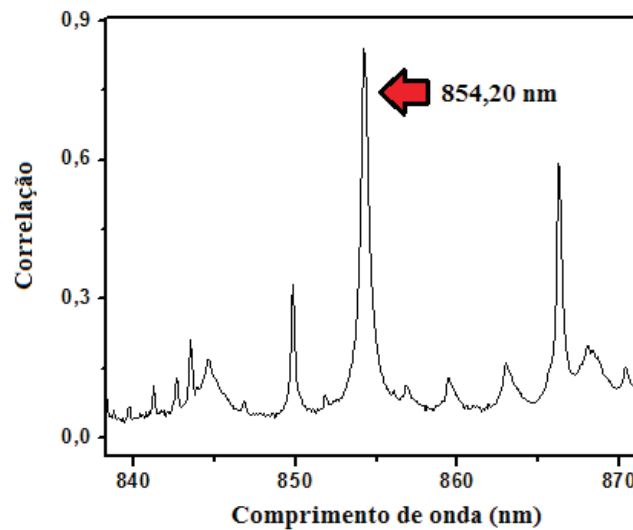


Figura 2. Correlação ponto a ponto do espectro LIBS em relação à concentração de cálcio.

Após a escolha do pico de transição de cálcio, realizou-se a análise utilizando o software desenvolvido. Com os valores das áreas dos picos de Ca e com os valores das concentrações obtidas pela técnica de referência, foi montado um gráfico da concentração de Ca pela intensidade dos picos de emissão calculados pelo LIBS. A correlação teve um valor de $R=0,923$ (Figura 3).

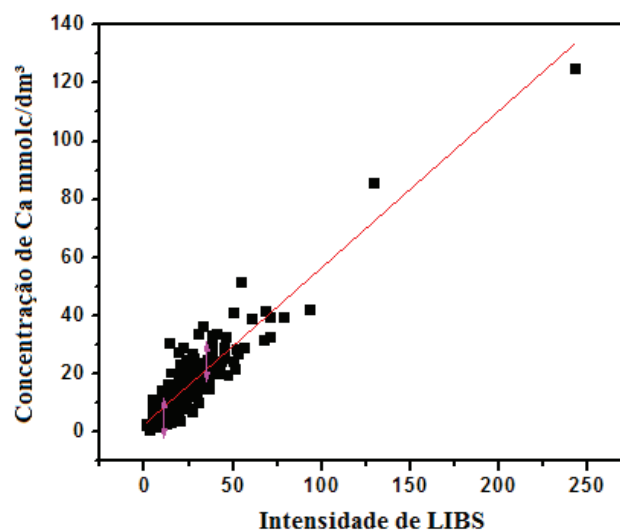


Figura 3. Modelo de calibração para cálcio.

4. Conclusões

A partir dos resultados pode-se concluir que é possível realizar a quantificação de cálcio, a partir da técnica LIBS.

Agradecimentos

Agradecemos a Capes/Embrapa (Projeto nº 23038004099201158), ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1), à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro e ao Alfredo Augusto Pereira Xavier pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho.

Referências

- BERNARDI, C. C. A.; SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; Comparação de Técnicas Analíticas para a Determinação de Cálcio, Magnésio e Alumínio Trocáveis em amostras de solo. Embrapa Solos, 2003. 6 p. (Embrapa Solos.) Disponível em:
<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPS/11581/1/circtec21_2003_comparacao.pdf>. Acesso em 24 ago. 2014.
- 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 carbon 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., *J. Braz. Chem. Soc.*, 18, 463, 2007.
- RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO J. A.; *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Instituto Agronômico de Campinas IAC, 285 p, 2001.