



## AVALIAÇÃO DO CARBONO TOTAL EM SOLOS DE CANA-DE-AÇÚCAR COM TRATAMENTO DE CINZA E TORTA DE FILTRO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE LIBS

C.M. Carvalho<sup>1</sup>, M. Campos<sup>2</sup>, P.R. Villas-Bôas<sup>2</sup>, C.H. dos Santos<sup>2,3</sup>, J.E. Corá<sup>4</sup>, D.M.B.P. Milori<sup>2</sup>

- (1) Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, camilamc.mila@gmail.com
- (2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, marcelobtu@gmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br
- (3) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, cleberhilario@gmail.com
- (4) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, FCAV/UNESP, Via de Acesso Prof. Carlos Donato Castellane, s/n, 14884-900, Jaboticabal, SP, cora@fcav.unesp.br

**Resumo:** Segundo o último relatório da ONU a população mundial aumentará em um bilhão em 12 anos e 33% em 2050. A crescente demanda por alimentos, fármacos, fibras e energia tem pressionado o aumento de produtividade do mundo com sustentabilidade. Compondo um dos principais sistemas agroindustriais do Brasil e do mundo, a cadeia produtiva da cana-de-açúcar vem se adaptando a uma produção sem queima, e busca formas alternativas de gestão dos resíduos de forma sustentável. Recentemente as cinzas do bagaço de cana (CBC) e a torta de filtro – subprodutos agroindustriais da cana – têm sido usadas como aditivo agrícola para tratamento do solo, porém sem normatização quanto ao uso desses resíduos no solo. O objetivo deste trabalho é observar o efeito da adição de cinzas e torta de filtro no solo para o teor de carbono do solo por LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) e por análise elementar (CHNS), queremos avaliar se o LIBS pode substituir o CHNS neste tipo de análise. Para essa finalidade, o CHNS é a técnica mais utilizada, apesar do alto custo analítico. Já o LIBS é uma técnica analítica emergente, rápida, barata, não destrutiva, que dispensa qualquer tipo de pré-tratamento químico da amostra, e há possibilidade de portabilidade para ser levada a campo. Nossos resultados mostram forte correlação entre as técnicas (com coeficiente de Pearson de  $\rho=0,99$  na CBC e  $\rho=0,96$  na torta). Observamos diferença estatística nas médias de C nos tratamentos de CBC com o LIBS e CHNS, portanto concluímos que o método LIBS é uma interessante alternativa para determinação do C total em amostras de solos.

**Palavras-chave:** Espectroscopia de Emissão Ótica Induzida por Laser, carbono, cana-de-açúcar, cinzas, torta de filtro.

### **TOTAL CARBON ASSESSMENT BY LIBS TO STUDY SUGARCANE SOILS UNDER FLY ASH AND FILTER CAKE TREATMENT**

**Abstract:** According to the last ONU report, the world population will increase one billion in 12 years and 33% in 2050. The increasing demand for food, medicine, fiber and energy supply has been pushing the agricultural sector to optimize crop production with sustainability. Being one of the most important agro-industrial system, the sugarcane supply chain is adapting the production to Green harvest and seeking alternative waste management practices. Nowadays sugarcane wastes such as fly ash and the cake filter have been used as agricultural additive to soil treatment, without any standard regulation. The aim of this work is to observe the fly ash and cake filter disposal on soil for carbon teor using LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) and Elemental Analysis (CHNS), seeking for answer if LIBS would be a good substitute for CHNS in that case. The Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and the CHNS Elemental Analysis are used to evaluate the carbon amount of the samples. The CHNS is a standard technique for that measure, but with high analytic costs. The LIBS is an emerging method, it's quickly, cheap, not destructive and dispense any kind of chemical sample treatment. The LIBS is one analytical technique that can be deployed in the field. Our results show a strong correlation between the techniques (with fly ash Person's coefficient  $\rho=0,99$  and  $\rho=0,96$  to cake filter). We observed a statistical difference for the carbon measure with LIBS and CHNS according to fly ash treatment, therefore conclude that the LIBS method is an interesting alternative for the total C determination in soil.

**Keywords:** Laser Induced Breakdown Spectroscopy, carbon, sugarcane, fly ash, filter cake.

## 1. Introdução

Muitos estudos têm concluído que a conversão de florestas, savanas e pradarias em solos cultiváveis ou de pastagem tem diminuído o estoque de carbono em solos de regiões tropicais e subtropicais (DIECKOW et al., 2009), o que tem despertado preocupações quanto à perda da qualidade do solo e a sustentabilidade da produção agrícola (SANTOS et al., 2008). O impacto do manejo agrícola também está fortemente relacionado à emissão de gases do efeito estufa (GEE), sendo as práticas agrícolas e mudanças no uso da terra responsáveis por 40,9 % da emissão dos GEE (IPCC, 2013).

O solo é um dos maiores reservatórios de carbono da natureza, e pode atuar como fonte ou sumidouro de carbono para a atmosfera. De acordo com Lal (2004), a estratégia de sequestrar carbono para o solo é barata e ambientalmente favorável. O sequestro de carbono no solo acontece ao adotarmos sistemas de manejo que adicionam biomassa ao solo, ao produzirmos mínimos distúrbios, conservamos os reservatórios de água e a biodiversidade local, melhoramos a estrutura e reforçamos os mecanismos dos ciclos de nutrientes no solo (LAL, 2004). Porém há variados fatores controlando a razão de perda e acúmulo de C no solo, como a textura do solo (DIECKOW et al., 2009), mudança do microclima na superfície de solos manejados (HOUGHTON, 1990) e efeito *priming* (FONTAINE et al., 2007).

A adição de resíduos no solo é uma prática agrícola bem conhecida, e tem a finalidade de melhorar a qualidade do solo e a produção de alimentos, mas também tem sido usada como um meio de descarte de resíduos acumulados da atividade humana no meio urbano e rural. O descarte surge como uma possibilidade de reaproveitar a energia indisponível pelos vários segmentos da atividade antrópica e, desta forma, transformá-los em subprodutos através da capacidade cicladora do solo, proporcionada pela ampla diversidade de espécies microbianas e vias metabólicas (NAHAS, 1993).

Nesse contexto, a CBC (*fly ash*) e a torta de filtro vêm sendo utilizadas no tratamento do solo de cana comercial. As cinzas são formadas a partir da queima do bagaço de cana na cogeração de energia e tem sido largamente utilizada no Brasil. A torta de filtro é obtida nos filtros rotativos após extração da sacarose residual; sua composição depende da variedade da cana, do tipo de solo onde a cana foi plantada, da maturação da cana, do processo de clarificação do caldo, dentre outros (NARDIN, 2007). Porém atualmente não há critérios técnicos e uma normatização no setor quanto ao uso desses resíduos no solo.

A quantificação de carbono do solo em condições de campo é um desafio importante relacionado ao ciclo de carbono e às mudanças climáticas globais, o objetivo deste trabalho é empregar o LIBS para determinar o teor de carbono no solo com tratamento de CBC e torta de filtro, já que esta tecnologia apresenta vantagens quanto às análises, e tem a possibilidade de ser embarcada e levada a campo.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Descrição do experimento de campo

Experimento de um ano, conduzido no município de Itajobi-SP em Latossolo Vermelho-Amarelo, apresentando teor de argila de 20 g. kg<sup>-1</sup>. Os tratamentos constituíram da aplicação no solo de doses (0, 5, 10, 20 e 40 Mg ha<sup>-1</sup> para base seca) de CBC e torta de filtro em cana-soca de 2º corte. A CBC foi aplicada em cobertura na linha da cultura. A torta foi distribuída superficialmente na entrelinha da cultura. As parcelas experimentais foram constituídas por oito linhas da cultura, de 15 metros de comprimento e 1,5 metros de espaçamento (15 x 12 metros), sendo cinco tratamentos e quatro repetições. Após a colheita da cana-de-açúcar foram coletadas seis subamostras de terra por parcela, com utilização de trado tipo holandês, para compor uma amostra composta por tratamento nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm.

### 2.2 Medição do Carbono Total do Solo

#### *Análise Elementar (CHNS)*

É o método analítico mais utilizado para determinação dos elementos: nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre em amostras de solo e Substâncias Húmicas.

A determinação de carbono do solo foi realizada em triplicata, utilizando 10 mg das amostras de solo inteiro, sem tratamento químico prévio. As medidas foram feitas em um analisador elementar da marca Perkin Elmer, modelo 2400, pertencente à Embrapa Instrumentação.

#### *LIBS*

Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica espectroanalítica baseada na observação da radiação emitida por átomos, íons e espécies moleculares em um microplasma formado pela interação entre amostra e pulsos de laser de alta energia. Usualmente utiliza-se LIBS para determinar a composição elementar de amostras, mas, se devidamente calibrada, pode ser usada para determinar a concentração dos elementos constituintes.

Nesse trabalho, para realizar as medidas de LIBS, as amostras de solo foram secas, peneiradas à 100 mesh e prensadas em forma de pastilhas de aproximadamente 0,5 g. Os espectros de emissão das amostras foram obtidos utilizando um sistema LIBS de bancada da “Ocean Optics”, modelo LIBS 2500 plus, pertencente à Embrapa

Instrumentação. O sistema é equipado com um laser de Nd:YAG pulsado (*Q-switched*) emitindo em 1064 nm com energia de pico de 50 mJ, duração de pulso de 20 ns, diâmetro do feixe do laser (*laser spot*) em torno de 0,5 mm e 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 óptica em torno de 0,1 nm. O intervalo de tempo entre o pulso do laser e a aquisição do sinal do sistema, foi fixado em 2 ms. Para cada pastilha foram feitas 60 medidas, sendo que cada uma corresponde ao acúmulo de 2 tiros utilizando o laser com energia de 50 mJ. Cada medida foi feita em área diferente da pastilha (DA SILVA et al., 2008).

**3. Resultados e Discussão**

A figura 1 apresenta o espectro de uma amostra na faixa que compreende o pico do C I (193,04 nm), utilizado para a análise da concentração do carbono no solo. Porém nessa mesma região há interferência do pico do Al II. Realizamos a correção desse pico de carbono através do ajuste desses dois picos (C I+Al II e Al I) utilizando NICOLODELLI et. al. (2014).

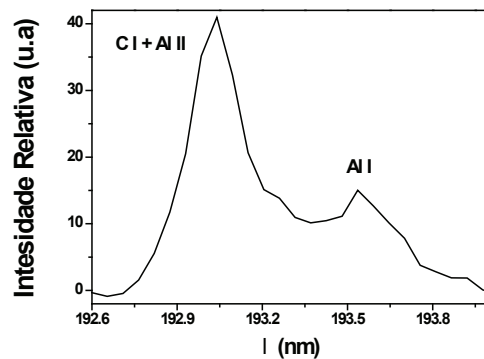


Figura 1. Região espectral próxima ao pico em  $\lambda=193$  nm, onde há contribuição de C, Al II, e Al I.

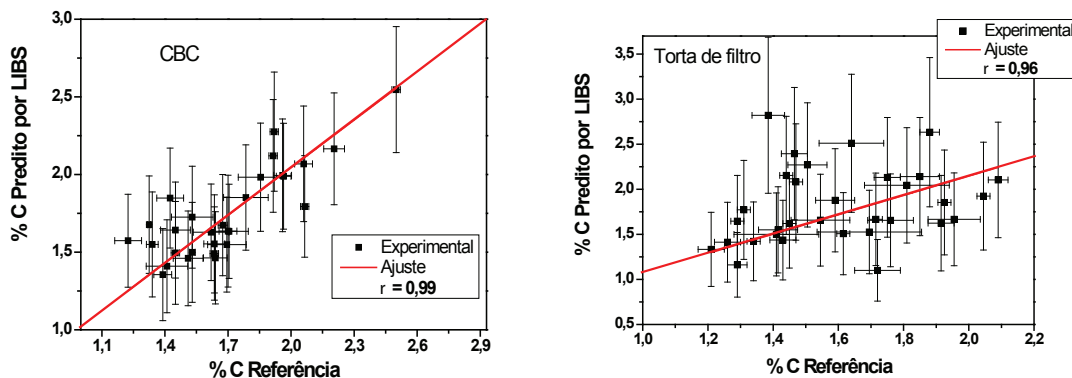


Figura 2. Correlação entre os teores de carbono de referência (CHNS) e os preditos por LIBS para a CBC e torta, com erro relativo dado pelas repetições de campo das amostras.

Após a correção, um quarto das amostras foi separado para construir o modelo de calibração da área do C I obtida pelo LIBS com as concentrações determinadas pelo CHNS, conforme proposto em (NICOLODELLI et. al., 2014). A partir desse modelo, foi determinada a concentração de carbono predita pela técnica LIBS para as demais amostras. A Figura 2 apresenta a comparação da concentração predita pelo LIBS com o valor obtido pelo CHNS e o coeficiente de correlação de Pearson ( $\rho$ ).

Figura 2. Correlação entre os teores de carbono de referência (CHNS) e os preditos por LIBS para a CBC e torta, com erro relativo dado pelas repetições de campo das amostras.

Os resultados apresentados na Figura 2 indicam uma forte correlação entre as técnicas ( $\rho>0,96$ ). Através da Figura 2 de CBC, podemos perceber que em concentrações mais altas de carbono ( $> 1,8$  %), a correlação entre as técnicas é bem melhor que para concentrações mais baixas. Isso se deve ao fato da relação sinal ruído do LIBS ser menor nessas regiões, devido a mais alta intensidade do sinal de C.

**3.1. Comparação dos tratamentos**

A Tabela 1 apresenta a concentração de carbono do CHNS e predita pelo LIBS para as diferentes profundidades e doses de CBC. Os solos com a dosagem de 40 Mg ha<sup>-1</sup> na profundidade de 0 a 10 cm foram os que

tiveram os melhores resultados de carbono no solo, com diferença estatística nas médias de C em relação a dose 0. Na torta não houve diferença estatística relevante para o C médio.

Tabela 1. C(%) medido no CHNS e LIBS nos tratamentos de CBC nas profundidades de 0 a 10 cm e 10 a 20 cm.

Doses (Mg ha <sup>-1</sup> )	CHNS 0a10 (%C)	CHNS 10a20 (%C)	LIBS 0a10 (%C)	LIBS 10a20 (%C)
0	1,5 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,1
5	1,5 ± 0,4	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1
10	1,7 ± 0,3	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,3	1,6 ± 0,3
20	1,7 ± 0,04	1,7 ± 0,4	1,7 ± 0,04	1,7 ± 0,3
40	2,2 ± 0,3	1,9 ± 0,6	2,3 ± 0,2	2 ± 0,5

#### 4. Conclusões

Embora o erro médio de predição foi da ordem 19% para a CBC e 34% para a torta, o método LIBS se mostrou uma interessante alternativa para determinação do carbono total em amostras de solos. As amostras que obtiveram os melhores resultados de estoque de carbono com diferença significativa no tratamento comparado a dosagem nula foi a CBC (cinzas) de profundidade de 0 a 10 cm com dosagens de 40 Mg ha<sup>-1</sup>, com as técnicas LIBS e CHNS observando o mesmo comportamento para o sequestro de carbono no solo. Não vimos diferença significativa na torta de filtro.

#### Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro. Também agradecemos a Michelle Horta pelo desenvolvimento do software utilizado no tratamento do espectro LIBS. A Capes e IFSC pela bolsa de doutorado concedida.

#### Referências

- DIECKOW, J.; BAYER, A. C.; CONCEIÇÃO, P. C.; ZANATTA, J. A.; MARTIN-NETO, L. MILORI, D. M. B. P.; SALTON, J. C.; MACEDO, M. M.; MIELNICZUK, J.; HERNANI, L. C. Land use, tillage, texture and organic matter stock and composition in tropical and subtropical Brazilian soils. *European Journal of Soil Science*, v. 60, n. 2, p. 240-249, 2009.
- FONTAINE, S.; BAROT, S.; BARRÉ, P.; MARY, B.; RUMPEL, C. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. *Nature*. 2007. 450 p.
- GALDOS, M. V.; CERRI, C. C.; CERRI, C. E. P. Soil carbon stocks under burned and unburned sugarcane in Brazil. *Geoderma*, v. 153. 2009. 347-352 p.
- HOUGHTON, J. T.; JENKINS, C. W.; EPHRAUMS, J. J. *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment*. Cambridge : Cambridge University Press, 1990.
- LAL, R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. *Science*. 2004. 304: 1623-1627 p.
- NAHAS, E. A.; A produtividade das culturas e a preservação do ambiente pelo uso de resíduos agrícolas. In: GIANELLO, C.; VIDOR, C.; MIELNICZUK, J.; KLAMT, E. *Produzir sem degradar*. Porto Alegre, UFRGS. Departamento de Solos, 1993. 111-140 p. Conferências do XXIII Congresso Brasileiro de Ciências do Solo.
- NARDIN, R. R. Torta-de-filtro aplicada em argissolo e seus efeitos agrônômicos em duas variedades de cana-de-açúcar colhidas em duas épocas. 2007. 39 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Instituto Agrônomo, Campinas. 2007.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B.; CABRAL, J.; VILLAS-BÔAS, P. R.; SENESI, G.; SANTOS, C. H.; ROMANO, R.; 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. 2014. 2170-2176 p.
- SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. *Fundamentos da matéria orgânica do solo : ecossistemas tropicais & subtropicais*. 2. ed. rev. e atual. Porto Alegre: Metropole, 2008. 654 p.