



# UTILIZAÇÃO DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) E REDE NEURAL ARTIFICIAL PARA DETERMINAÇÃO DE CARBONO EM SOLOS

Edilene C. Ferreira<sup>1</sup>, Débora M. B. P. Milori<sup>1</sup>, Ednaldo J. Ferreira<sup>1</sup>, Ladislau Martin-Neto<sup>1</sup>.

## Resumo

Atualmente, as metodologias mais comumente utilizadas para determinação de carbono no solo envolvem a utilização de reagentes tóxicos ou a combustão da amostra. No presente trabalho é proposto um método simples para determinação de carbono em amostras intactas de solo. Após a determinação dos espectros de emissão, uma rede neural foi treinada e validada. As concentrações de carbono determinadas pelo método proposto mostraram 93% de correlação com as determinadas por um analisador elementar.

## Introdução

A matéria orgânica do solo (MOS) representa a principal fonte do total da reserva de carbono terrestre e constitui importante fonte de armazenamento de carbono, podendo ser considerada como alternativa para a mitigação das emissões de CO<sub>2</sub>. Dessa forma, a determinação quantitativa de carbono é importante para dar uma idéia sobre o conteúdo de MOS.

O método padrão para determinação da MOS usado no Brasil é método de Walkley Black modificado, o qual é baseia-se na oxidação da MOS a CO<sub>2</sub> por íons dicromato, em meio fortemente ácido. Utiliza-se um oxidante bastante forte, no caso o dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) numa solução ácida para a oxidação quantitativa de carbono (Walkley & Black, 1934). A quantidade de íons Cr<sup>3+</sup> reduzidos no processo pode ser obtida indiretamente pela titulação dos íons dicromato em excesso, com íons Fe<sup>2+</sup> ou pela determinação direta da quantidade de íons Cr<sup>3+</sup> por colorimetria. A utilização desse método tem a vantagem de permitir uma separação satisfatória entre os húmus e as formas fortemente condensadas. Todavia, os resultados obtidos com o método de Walkley Black não apresentam 100% de correlação com o método do analisador elementar, o qual é utilizado como método padrão por outros laboratórios do mundo (Swift, 1996). O analisador elementar quantifica o CO<sub>2</sub> desprendido a partir da combustão de amostras sólidas usando O<sub>2</sub> atmosférico, a temperaturas superiores a 950°C. Um catalisador converte o CO a CO<sub>2</sub> e sua quantificação é feita por meio de um detector infravermelho (Nelson & Sommers, 1996).

Embora os métodos acima descritos sejam métodos validados e consolidados em laboratórios de rotina, eles apresentam alguns inconvenientes, tais como o tempo total demandado para análise e a geração de resíduos tóxicos, que em alguns casos, como no método de Walkley Black são altamente impactantes para o meio ambiente. Nesse contexto, a utilização de técnicas analíticas as quais dispensam o preparo de amostras ou a utilização de reagentes para a análise é de suma importância para as contribuições científicas no contexto ambiental.

A espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS, do inglês Laser Induced Breakdown Spectroscopy) tem atraído interesse por suas características exclusivas tais como: o potencial para executar análises *in situ* e a possibilidade de análise multielementar rápida, simultânea e altamente seletiva. A possibilidade de determinação direta implica na redução da complexidade da análise e eliminação da possibilidade de perda

1. Embrapa Instrumentação Agropecuária (CNPDIA) – Rua XV de Novembro, 1452 - São Carlos - SP

da amostra ou contaminação cruzada durante o transporte e/ou complicados métodos de preparo para análise em laboratório.

Nas determinações por LIBS uma amostra sólida é irradiada por um pulso de laser de alta energia o que proporciona a ablação do material. A porção ablada da amostra dá origem a um microplasma de alta temperatura. Como resultado da ação da temperatura o material ablado é quebrado em suas espécies constituintes e estas são excitadas (Giakoumaki et al., 2007). Ao retornarem ao estado fundamental as espécies excitadas emitem radiação característica. Dessa forma, o registro dessas emissões, ou seja, o espectro LIBS pode ser considerado como a impressão digital da amostra (Pasquini et al., 2007).

Todavia a obtenção de dados quantitativos empregando LIBS ainda é um pouco complicada, uma vez que as linhas de emissão em espectros LIBS estão intimamente relacionadas com a forma tal como o elemento encontra-se na amostra. Essa característica do sinal de emissão dificulta a obtenção de metodologias de calibração. Alguns autores têm sugerido a utilização de métodos de calibração multivariada para contornar essa dificuldade de calibração (Doucet et al., 2007, Ferreira et al., 2007). Nesse contexto as redes neurais artificiais podem ser boas estratégias para calibração de métodos LIBS. Uma rede neural representa um paradigma computacional que se encarrega de solucionar problemas imitando a estrutura do cérebro humano. Os modelos não lineares e multivariados delineados após o treinamento de uma rede neural podem compensar os efeitos de matriz da amostra, os quais dificilmente são contrabalanceados utilizando a calibração convencional. Assim, a presente proposta teve por objetivo avaliar a determinação de carbono em amostras de solo utilizando LIBS, como técnica analítica e redes neurais artificiais para calibração da metodologia.

## Materiais e Métodos

As amostras de solo utilizadas foram do tipo Argissolo Vermelho Distrófico Latossólico, de textura, média argilosa, provenientes de uma área experimental onde efluente de esgoto tratado era aplicado para irrigação. As amostras foram coletadas nas camadas superficiais (0-10 e 10-20 cm) e subsuperficiais (20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm), totalizando 36 amostras.

Após a coleta, as amostras de solos passaram por uma limpeza manual para retirada de raízes, restos de folhas. Em seguida foram secas à temperatura ambiente e submetidas a um processo de moagem criogênica para redução da heterogeneidade.

Para obtenção dos valores de referência de carbono as amostras foram analisadas utilizando-se uma técnica de combustão via seca conhecida pelo acrônimo TOC (do inglês *Total Organic Carbon*). Para esse propósito alíquotas de solo de 100 mg foram utilizadas. As amostras foram oxidadas a 900 °C utilizando um fluxo de 0,3 L min.<sup>-1</sup> de oxigênio. A quantidade de carbono foi determinada utilizando radiação infravermelha não dispersiva e as medidas foram feitas em triplicatas.

Para a determinação em LIBS foram preparadas pastilhas submetendo-se as amostras pulverizadas a uma pressão de 12 toneladas durante 3 minutos. Três pastilhas foram preparadas para cada amostra. Os espectros LIBS foram capturados utilizando um sistema comercial modelo LIBS2500, da Ocean Optics. Vinte espectros foram capturados por pastilha, sendo cada espectro correspondente a diferentes regiões da pastilha. Um pulso prévio sempre foi utilizado antes da captura do espectro para garantir a limpeza da superfície da pastilha. A média de vinte espectros em cada pastilha foi considerada uma única medida.

Durante o procedimento de tratamento dos dados para calibração uma correção da linha base espectral foi aplicada. Em seguida, foram obtidas as médias que representavam as medidas.

Para o procedimento de calibração o conjunto de amostra foi dividido em dois subconjuntos, sendo um composto por 28 amostras, o qual foi utilizado como conjunto de calibração, e outro compostos por 8 amostras, o qual foi utilizado como conjunto de validação. Tanto para o conjunto de treinamento como para o conjunto de validação, 8 linhas de emissão de carbono e linhas adjacentes foram consideradas: C(I) 193,04; C(III) 229,683; 229,735; 229,8391; C(I) 247,857; 247,907; C(I) 283,5886; C(II) 426,739.

A rede neural utilizada foi uma rede do tipo multi-layer perceptron (MLP), a qual foi treinada pelo algoritmo “Back-Propagation” e os três parâmetros do “Back-Propagation” utilizadas foram: razão de aprendizado= 0,01, momento= 0,3471 e tempo de treinamento = 4950. O software weka 3.-5-7 foi utilizado para o treinamento e validação da MLP. O desempenho da rede foi avaliado pelos erros relativos médios (ERM) e pelos coeficientes de correlação Pearson calculados para as comparações entre as previsões e os valores de referência do conjunto de validação.

## Resultados e discussão

As médias dos vinte espectros obtidos em cada pastilha foram utilizadas como uma única medida. Antes de se obter a média, cada espectro foi submetido à correção da linha base descontando-se de todo espectro uma média espectral correspondente a uma região de puro ruído. Após a organização dos dados espetrais, o conjunto de 36 amostras foi subdividido em dois subconjuntos; um com 28 e outro com 8 amostras. Após a obtenção dos melhores parâmetros do algoritmo “Back-Propagation” a MLP foi treinada utilizando o conjunto das 28 amostras. O modelo matemático delineado para previsão apresentou um coeficiente de correlação de Pearson de 0,95 e um erro médio absoluto de 0,04%.

Na figura 1 é mostrado o resultado da aplicação do modelo para a previsão das 8 amostras do conjunto de validação. Os desvios observados na figura correspondem à validação em triplicata.

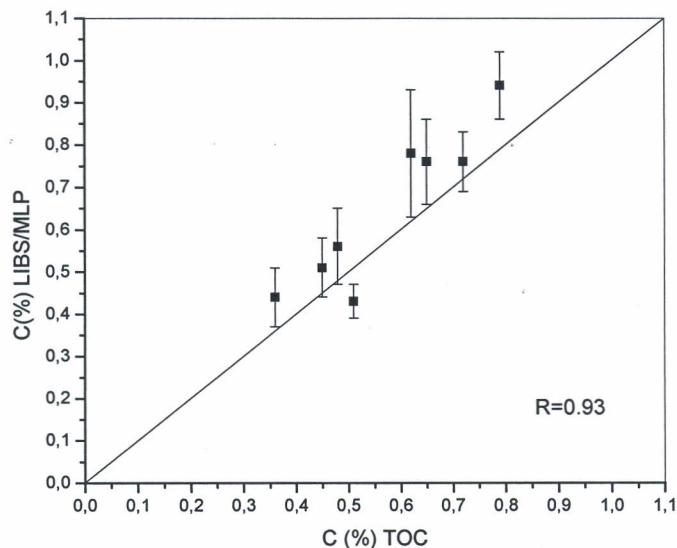


Figura 1. Correlação entre os valores preditos pelo método proposto (LIBS/MLP) e os valores de referência determinados por TOC.

Conforme pode ser observado o método proposto apresentou resultados para determinação de carbono em amostras de solo com boas correlações com o método de

referência ( $R=0,93$ ). Embora os desvios do método proposto ainda sejam maiores que os obtidos com o método de referência, eles foram em média iguais a 13%. Esse desvio foi considerado bastante razoável por se tratar de uma metodologia de determinação direta.

O limite de detecção do método foi calculado de acordo com o proposto por Sirven e colaboradores (2006) como:  $3\sqrt{a/b}$ , onde os parâmetros  $a$  e  $b$  foram obtidos a partir da curva de ajuste entre os teores preditos de carbono pelo método proposto e os teores de referência. Dessa forma obteve-se um limite de detecção igual a 0,29%, o que demonstra uma alta sensibilidade do método para determinação de carbono em solos com baixa quantidade de matéria orgânica.

## Conclusões

A proposta em se utilizar redes neurais para calibração do sistema LIBS se mostrou eficiente para determinação de carbono em amostras de solos, as quais contêm concentrações relativamente baixas do elemento. Devido às características intrínsecas de LIBS tais como a possibilidade de determinação direta e *in situ*, o método apresenta grande potencial para ser aplicado tanto em estudos de fertilidade do solo como em estudos ambientais voltados a mitigação das mudanças climáticas globais.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento dos estudos e à Embrapa Instrumentação Agropecuária pelo suporte técnico.

## Referências

- DOUCET, F.O. R., BELLIVEAU, T. F., FORTIER, J. L., HUBERT, J. 2007. Use of Chemometrics and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Quantitative Analysis of Major and Minor Elements in Aluminum Alloys. *Appl. Spectrosc.* 61: 327-332.
- FERREIRA, E. C., MILORI, D. M. B. P., FERREIRA, E. J., SILVA, R. M., MARTIN-NETO, L. 2008. Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable Laser Induced Breakdown Spectroscopy system. *Spectrochim. Acta Part B* 63: 1216–1220.
- GIAKOUUMAKI, A., MELESSANAKI, K., ANGLOS, D. 2007. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387: 749-760.
- NELSON, D.W., SOMMERS, L.E. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: SPARKS, D.L.; PAGA, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T. & SUMMER, M.E. (eds.) *Methods of soil analysis: Chemical methods. Part 3*. Madison, Soil Science Society of América. p.961-1010.
- PASQUINI, C., CORTEZ, J., SILVA, L. M. C., GONZAGA, F. B. 2007. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.*, 18: 463-512.
- SIRVEN, J.-B., BOUSQUET, B., CANIONI, L., SARGER, L., TELLIER, POTIN-GAUTIER, LE HECHO, S., M., I. 2006. Qualitative and quantitative investigation of chromium-polluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* 385: 256–262.
- SWIFT, R.S., 1996. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L. (Ed.). 1996. *Methods of Soil Analysis. Part 3: Chemical Methods*, Soil Science Society of America. Madison, pp. 1018–1020.
- WALKLEY, A., BLACK, I. A. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37:29-38.