

***Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento***

Caracterização, Aproveitamento e
Geração de Novos Produtos
de Resíduos Agrícolas,
Agroindustriais e
Urbanos

EDITORES

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Ladislau Martin Neto
Wilson Tadeu Lopes da Silva
José Manoel Marconcini
Victor Bertucci Neto

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2010

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Sandra Protter Gouvea
Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento de ilustrações: Camila Fernanda Borges
Capa: Camila Fernanda Borges
Editoração eletrônica: Camila Fernanda Borges

1ª edição

1ª impressão (2010): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

C257 Caracterização, Aproveitamento e Geração de Novos Produtos de Resíduos Agrícolas,
Agroindustriais e Urbanos. / Débora Marcondes B. P. Milori, Ladislau Martin-Neto,
Wilson Tadeu Lopes da Silva, José Manoel Marconcini, Victor Bertucci Neto editores. -- São
Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2010.
154 p.

ISBN:

1. Reciclagem. 2. Meio ambiente. 3. Agricultura. 4. Agroenergia. 5. Novos materiais.
6. Seqüestro de carbono. 7. Solos. 8. Lodo de esgoto. 9. Substância húmicas. 10. Águas
residuárias. I. Milori, Débora Marcondes B. P. II. Martin-Neto, Ladislau.
III. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. IV. Marconcini, José Manoel. V. Bertucci Neto, Victor.

CDD 21 ED 628.4458
631
363.7

© Embrapa 2010



APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) NA QUANTIFICAÇÃO DE C EM AMOSTRAS DE SOLO INTEIRO

Robson Marcel da Silva^{1,2}; Cleber Hilário dos Santos^{1,2*}; Débora Marcondes Bastos Pereira Milori¹; Edilene Cristina Ferreira¹; Edinaldo José Ferreira¹; Renan Arnon Romano³; Camila Miranda Carvalho^{1,3}; Ladislau Martin-Neto¹; Célia Regina Montes⁴; Adolpho José Melfi⁵

¹Embrapa Instrumentação Agropecuária. ²Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. ³Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos. ⁴Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura. ⁵Universidade de São Paulo, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. E-mail: rmsilva75@yahoo.com.br
Plano de Ação: PA2 n°: 02.07.06.003.00.02

Resumo - A quantificação de carbono do solo em condições de campo é um tema importante para estudos do ciclo de carbono relacionado às mudanças climáticas globais. O objetivo deste trabalho foi calibrar um sistema LIBS para realizar medidas quantitativas de carbono em solos tropicais com o mínimo de preparo de amostra, o mais próximo possível do seu estado natural. A linha de emissão atômica de C utilizada foi em 193,03 nm. Os resultados obtidos com o método LIBS proposto, utilizando amostras naturais de solo para calibração, foram concordantes com os obtidos por TOC (correlação 0,85), com erro médio de 0,1%.

Palavras-chave: LIBS, solo inteiro, quantificação de carbono e análise de solos.

Introdução

Os solos representam um importante componente no ciclo biogeoquímico do carbono, armazenando cerca de quatro vezes mais carbono que a biomassa vegetal e quase três vezes mais que a atmosfera (CLIMATE..., 2001). Por isso os solos podem atuar como fonte ou dreno de carbono para a atmosfera, dependendo das condições naturais e, sobretudo, do tipo de manejo adotado.

A quantificação de carbono do solo em condições de campo é um tema importante para estudos do ciclo de carbono relacionado às mudanças climáticas globais. Além disso, a quantidade de carbono total no solo está diretamente ligada à capacidade de retenção de água, fertilidade entre outras propriedades relevantes.

Os métodos utilizados para determinação de carbono em amostras de solos são baseados na destruição da matéria orgânica para conversão de todo o carbono da amostra em CO₂, o qual é medido direta ou indiretamente. Essa oxidação pode ser feita por via seca ou via úmida.

Utilizando-se a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) pode-se fazer análise elementar qualitativas sem necessidade de tratamento prévio da amostra e em curtos períodos de tempo enquanto métodos convencionais de análise como “combustão seca”, requerem longos períodos de tempo para preparação das amostras e longos períodos de tempo para as análises.

A técnica LIBS - Laser Induced Breakdown Spectroscopy é uma técnica espectroanalítica que emprega um laser pulsado de alta irradiância, da ordem de GW.cm⁻², o qual focalizado sobre a superfície da amostra promove uma microamostragem por ablação e subsequente excitação dos átomos presentes em um microplasma induzido durante a ablação. O termo “breakdown” refere-se a um fenômeno coletivo relacionado à ruptura dielétrica das ligações moleculares do material, que ocorre anteriormente à formação do plasma e envolve propriedades da amostra, tais como elasticidade e compressibilidade (SANTOS JUNIOR et al., 2006).

O microplasma formado atinge temperaturas da ordem de 10000 K. Átomos, íons e fragmentos de moléculas, que foram excitados no microplasma, durante a relaxação emitem radiação em comprimentos de onda característicos o que possibilita a descrição qualitativa dos componentes da amostra.

A utilização de pequenas massas de amostras (tipicamente 1g), bem como a possibilidade de realizar determinações rápidas (0,5 min) de forma direta e *in situ* são características que colocam LIBS no alvo dos interesses analíticos atuais (SANTOS JUNIOR et al., 2006). Outra característica atraente da técnica é a possibilidade de fazer medidas a distância utilizando-se sondas e/ou telescópios, já que a distância focal entre o laser incidente e amostra pode variar grandemente, possibilitando maior segurança ao analista em ambientes de alta periculosidade e em locais geralmente impeditivos para outras técnicas analíticas (BULAJIC et al., 2002; SALLE et al., 2005; DELUCIA et al., 2005; POTTS et al., 2003).

O objetivo deste trabalho foi calibrar um sistema LIBS para realizar medidas quantitativas de carbono em solos tropicais com o mínimo de preparo de amostra, o mais próximo possível do seu estado natural. Para tanto, foram utilizadas amostras de solo do Cerrado brasileiro (Argissol) com concentrações inferiores a 1%.

Materiais e métodos

O solo analisado é um Argissolo Vermelho submetido a diferentes tratamentos: SI-sem irrigação e sem fertilização nitrogenada mineral (FNM); W100-irrigação com água de consumo e 100% (520 Kg ha⁻¹ ano⁻¹) da dose recomendada de FNM para o capim Tifton - 85; E0-irrigação com efluente e 0% (0 Kg ha⁻¹ ano⁻¹) da FNM; E33-irrigação com efluente e 33% (171,6 Kg ha⁻¹ ano⁻¹) da FNM; E66-irrigação com efluente e 66% (343,2 Kg ha⁻¹ ano⁻¹) da FNM; E100-irrigação com efluente e 100% 520 Kg ha⁻¹ ano⁻¹) da FNM.

Depois de coletadas, as amostras de solos passaram por uma limpeza manual cuidadosa para retirar as raízes, restos de folhas. A seguir as amostras foram secas à temperatura ambiente e passadas em peneira de malha de 212 µm para a obtenção da fração da chamada terra fina seca ao ar.

Para obtenção de amostras mais homogêneas um procedimento de moagem criogênica foi utilizado. Após a moagem, foram feitas pastilhas com massa de aproximadamente 0,5 g de todas as amostras de solo utilizando-se uma prensa hidráulica aplicando-se uma carga de 14 ton.

Para se determinar a quantidade total de carbono nas amostras de solo foi utilizado um aparelho de combustão seca da Shimadzu (TOC-V) acoplado ao módulo para amostragem de sólidos.

Os espectros de emissão das amostras foram obtidos utilizando um sistema LIBS de bancada da Ocean Optics, modelo LIBS2500plus. Para cada amostra foram feitas 60 medidas, sendo que cada uma correspondia ao acúmulo de 10 tiros utilizando o laser com energia de 50 mJ. Cada uma dessas 60 medidas foi feita em área diferente da pastilha.

O carbono apresenta duas linhas de emissão intensas visualizadas nos espectros LIBS das amostras de solos: 193,03 e 247,80 nm (CREMERS et al., 2001; EBINGER et al., 2003). A linha em 247,80 nm sofre interferência espectral de intensas linhas de ferro de difícil resolução (EBINGER et al., 2003). Como os solos tropicais, em particular os Latossolos são solos ricos em ferro, nesse trabalho optou-se por monitorar a linha em 193,03 nm.

A região de trabalho, selecionada em função da linha de carbono, foi a faixa de 190 a 203 nm. Todavia a linha 193,03 nm sofre também interferência espectral de uma linha de Al atômico (193,16 nm) de intensidade muito próxima a da linha do C monitorada. Para solucionar essa interferência o espectro foi normalizado pela intensidade de uma linha de Al atômico em 193,53 nm, cuja intensidade dada pela base de dados do "National Institute of Standards and Technology (NIST)", é muito semelhante a da linha interferente.

As amostras utilizadas para gerar a curva de calibração foram as dos tratamentos E0, E33,

E66, E100 e as amostras dos tratamentos SI e W100 foram utilizadas para validar os modelos..

Resultados e discussão

Neste trabalho, além das flutuações do sinal de fundo, a região de interesse apresentava uma inclinação positiva devida (Figura 1), provavelmente, à resposta do detector. Desta forma, dois tratamentos do sinal foram realizados: correção do sinal de fundo (offset) e correção da linha de base.

Na Figura 1 é mostrado o espectro médio obtido para a amostra de solo SI na profundidade de 0-10 cm obtido utilizando-se a energia máxima do laser (50 mJ) e acúmulo de 10 tiros.

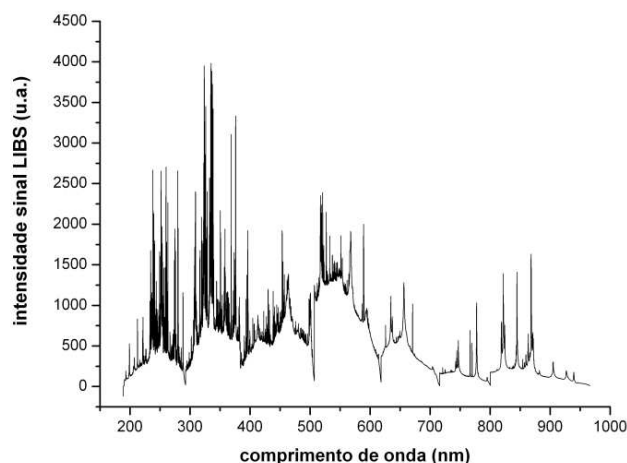


Figura 1 - Espectro obtido para o tratamento SI na profundidade 0-10 cm.

Pela Figura 1 é possível visualizar o grande número de linhas de emissão que são obtidas em um espectro de amostra de solo. O elevado número de linhas de emissão observado é característico e reflete a grande diversidade elementar de sua composição. Para facilitar a visualização do pico de carbono em 193,03 nm, foi somente utilizada a faixa espectral de 190 a 203 nm.

Na Figura 2 é mostrada a correlação entre as intensidades obtidas por LIBS e o carbono orgânico tota

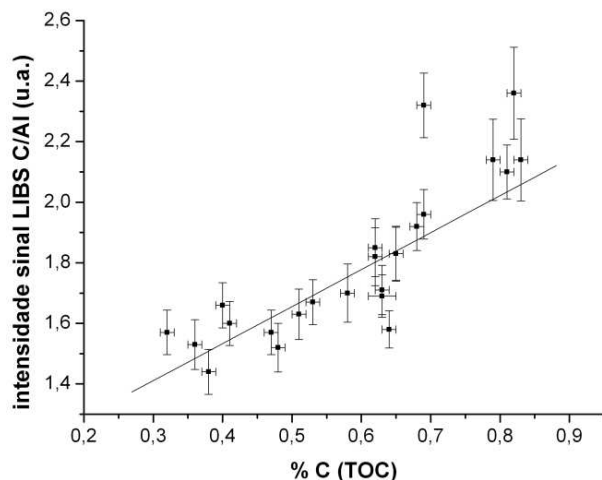


Figura 2 - Regressão linear obtida com os tratamentos E0, E33, E66 e E100.

A equação obtida por essa curva foi $Intensidade = 0,93559 + 1,45777 (\%C)$, e o coeficiente de correlação foi 0,85. O modelo ajustado foi utilizado para determinação de carbono nas amostras dos tratamentos SI e W100. Na tabela 1 são mostradas as concentrações obtidas pelo método proposto comparados ao valor de referência (determinado por TOC).

Considerando que a suposição foi aceita, pois a probabilidade do coeficiente de correlação ser zero foi muito baixa (o P-valor, $P < 0,0001$), tem-se que o modelo pode ser aplicado para se estimar a quantidade de carbono nas amostras de solo. Foram utilizadas as amostras dos tratamentos SI e W100 para validar o método, como pode ser visto na Figura 3.

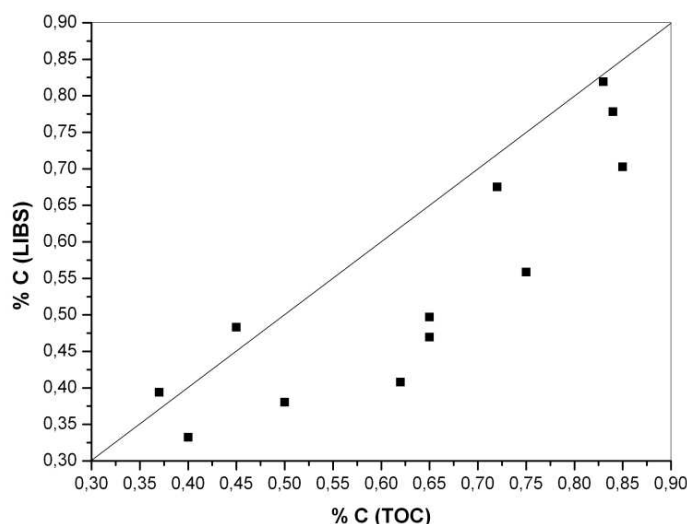


Figura 3 - Validação da análise de regressão linear simples dos dados obtidos com LIBS para amostras dos tratamentos SI e W100 utilizando energia do laser em 50 mJ e acúmulo de 10 tiros.

Conclusões

O método proposto utilizando a técnica LIBS para quantificação do teor de carbono em amostras de solo apresenta vantagens sobre os métodos convencionais, por ser um método limpo e rápido, dispensando as etapas prévias de oxidação do carbono para posterior quantificação. Além disso, quantidades reduzidas de amostras são necessárias para análise. Os resultados obtidos com o método LIBS proposto, utilizando amostras naturais de solo para calibração, foram concordantes com os obtidos por TOC (correlação 0,85), com erro médio de 0,1%.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO, CENA, ESALQ e IQSC/USP.

Referências

BULAJIC, D.; CRISTOFORRETTI, G.; CORSI, M.; HIDALGO, M.; LEGNAIOLI, S.; PALLESCI, V.; SALVETTI, A.; TOGNONI, E.; GREEN, S.; BATES, D.; STEIGER, A.; FONSECA, J.; MARTINS, J.; MCKAY, J.; TOZER, B.; WELLS, D.; WELLS, R.; HARITH, M.A. Diagnostics of high-temperature steel pipes in industrial environment by laser-induced breakdown spectroscopy technique: the LIBSGRAIN project. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 57, p. 1181-1192, 2002.

CLIMATE Change 2001: the scientific basis (intergovernmental panel climate change). Disponível em: < >. Acesso em: 28 set. 2010.

- CREMERS, D. A.; EBINGER, M. H.; BRESHEARS, D. D.; UNKEFER, P. J.; KAMMERDIENER, S. A.; FERRIS, M. J.; CATLETT, K. M.; BROWN, J. R. Measuring Total Soil Carbon with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). **Journal Of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 2202-2206, 2001.
- DELUCIA, F. C.; SAMUELS, A. C.; HARMON, R. S.; WALTERS, R. A.; MCNESBY, K. L.; LAPOINTE, A.; WINKEL JUNIOR.; R. J.; MIZIOLEK, A. W. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection. **IEEE Sensors Journal**, New York, v. 5, p. 681-689, 2005.
- EBINGER, M. H.; NORFLEET, M. L.; BRESHEARS, D. D.; CREMERS, D. A.; FERRIS, M. J.; UNKEFER, P. J.; LAMB, M. S.; GODDARD, K. L.; MEYER, C. W. Extending the Applicability of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Total Soil Carbon Measurement. **Soil Science Society of America**, Madison, v. 67, p. 1616-1619, 2003.
- POTTS, P. J.; ELLIS, A. T.; KREGSAMER, P.; MARSHALL, J.; STRELI, C.; WEST, M.; WOBRAUSCHEK, P. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 18, p. 1297-1316, 2003.
- SALLÉ, B.; CREMERS, D. A.; MAURICE, S.; WIENS, R. C. Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 60, p. 479-490, 2005.
- 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 óptica com plasma induzido por laser (LIBS): fundamentos, aplicações e perspectivas. **Analytica**, São Paulo, v. 24, p. 72-81, 2006.