

***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



## AVALIAÇÃO DE MÉTODO LIBS PARA DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR DE CONTAMINANTES EM SOLOS SOBRE APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO

Edilene Cristina Ferreira<sup>1</sup>, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori<sup>1</sup>, Ednaldo José Ferreira<sup>1</sup>, Larissa Macedo dos Santos<sup>2</sup>, Ladislau Martin-Neto<sup>1</sup> e Ana Rita de Araújo Nogueira<sup>2</sup>

1. Embrapa Instrumentação Agropecuária. E-mail: edilene@cnpdia.embrapa.br

2. Embrapa Pecuária Sudeste

Plano de Ação: PA-2 n°: 02.07.06.003.00.02

**Resumo** - Atualmente a grande demanda por reciclagem tem conduzindo estudos sobre o uso de lodo de esgoto como fertilizante para o solo. No entanto, este tipo de prática deve ser feita com cuidado, pois o lodo de esgoto pode conter contaminantes, os quais podem ser incorporados no solo e, conseqüentemente, na produção agrícola. Assim, o desenvolvimento de técnicas analíticas capazes de fornecer respostas rápidas é essencial para avaliação da aplicação de lodo em solos agrícolas. Nesse contexto a presente proposta consiste no desenvolvimento de um método analítico para determinação de elementos contaminantes em amostras de solos submetidas à aplicação de lodo de esgoto. Para isso, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) será avaliada devido suas intrínsecas características de portabilidade, rapidez e sustentabilidade.

**Palavras-chave:** Lodo de esgoto, solo, contaminantes, LIBS, MLP

### Introdução

O lodo de esgoto é rico em matéria orgânica e nutrientes para as plantas, por isso como alternativa de reciclagem é amplamente recomendada a aplicação do lodo para condicionamento e ou fertilização do solo. Entretanto, o lodo de esgoto apresenta, em sua composição, diversos poluentes como, metais pesados e organismos patogênicos. Dessa forma, a prática de sua reutilização para fins agrícolas deve ser ponderada. Um dos cuidados na reutilização para a agricultura consiste no acompanhamento periódico das modificações ocorridas no solo após a aplicação desse material (WANG et al., 2003).

A avaliação dos contaminantes inorgânicos é fundamental para evitar que metais pesados, potencialmente tóxicos, provenientes do lodo, possam ser absorvidos pelas plantas. Uma alternativa para a avaliação multielementar de contaminantes inorgânicos é a utilização da técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS). LIBS é uma técnica multielementar simultânea que permite a análise direta do solo dispensando complicadas etapas de preparo da amostra. A técnica tem como princípio básico a coleta de emissão óptica dos componentes da amostra em estado excitado, após a formação de um microplasma induzido pela incidência de um pulso de laser (GAUDIUSO et al, 2010).

LIBS é empregada com sucesso para análise qualitativa de diferentes tipos de amostras, entretanto, os métodos quantitativos ainda demandam esforços investigativos. Devido à concomitante presença dos componentes da matriz na etapa de excitação, a dificuldade de estabelecimento de padrões analíticos para calibração de métodos LIBS é bastante elevada. Alguns autores verificaram que em determinados casos o efeito de matriz pode ser superado utilizando técnicas de calibração multivariada (DOUCET et al., 2008; SIRVEN et al., 2006; LAVILLE et al. 2007). Nesse contexto, a presente proposta teve por objetivo avaliar a utilização de redes neurais artificiais para calibração de LIBS visando a determinação quantitativa de possíveis contaminantes em amostras de solo sobre a aplicação de lodo de esgoto.

## **Materiais e métodos**

Foi utilizado um conjunto constituído por 28 amostras de dois tipos de solos tropicais, classificado como LVef (ex Latossolo Roxo) e LVd (ex Latossolo Vermelho escuro), os quais apresentam características de textura diferentes. As amostras foram coletadas em uma área experimental, submetida à aplicação de lodo de esgoto em quantidades diferentes. Após a coleta as amostras foram secas à temperatura ambiente e passadas por uma peneira de 5 mm.

Um método analítico validado utilizando a técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi aplicado para a determinação das concentrações de referência dos analitos : Ba, Co, Cu, Mn, Ni, V e Zn. Uma etapa de preparo das amostras envolvendo dissolução com ácidos concentrados e energia microondas foi necessária para adequar a forma da amostra à técnica de análise.

Para o desenvolvimento do método LIBS o conjunto de 28 amostras foi aleatoriamente dividido em 2 subconjuntos, sendo um conjunto denominado calibração (composto por 19 amostras) e outro, validação (composto por 9 amostras). As amostras foram submetidas a uma pressão de 10 ton para obtenção de pastilhas, sendo preparadas 3 pastilhas de cada amostra do conjunto de calibração e 2 do conjunto de validação.

Vinte espectros LIBS foram capturados em cada pastilha, sendo cada espectro referente a dois pulsos de laser acumulados. Um pulso prévio sempre foi utilizado para limpeza da superfície da pastilha, antes da captura dos espectros. Após a captura, os espectros foram individualmente corrigidos para regularização da linha base. Uma média dos espectros foi feita em cada pastilha, e em seguida mais uma média foi calculada com as pastilhas da mesma amostra. Dessa forma, medidas em triplicatas foram obtidas para os padrões de calibração e duplicatas para as amostras de validação.

Uma rede neural artificial do tipo MultiLayer Perceptron (MLP) foi treinada para cada analito, utilizando as amostras do conjunto de calibração. As variáveis de entrada fornecidas para o processo de treinamento/aprendizagem da MLP foram as intensidades de diferentes linhas de emissão dos analitos extraídas dos espectros e as suas respectivas concentrações de referência, previamente determinadas. Após o treinamento, e conseqüente geração do modelo de calibração as amostras de validação foram preditas.

## **Resultados e discussão**

Atualmente os estudos sobre sustentabilidade, que envolvem determinações elementares em solos demandam métodos limpos e confiáveis de análise. Os métodos tradicionais utilizados para determinar elementos no solo são desenvolvidos através de técnicas como espectroscopia de absorção atômica (AAS) ou de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Por essas técnicas, as amostras de solo devem ser convertidas ao estado líquido através de decomposição ácida, altas temperaturas e, às vezes altas pressões (SENESI et al., 2009).

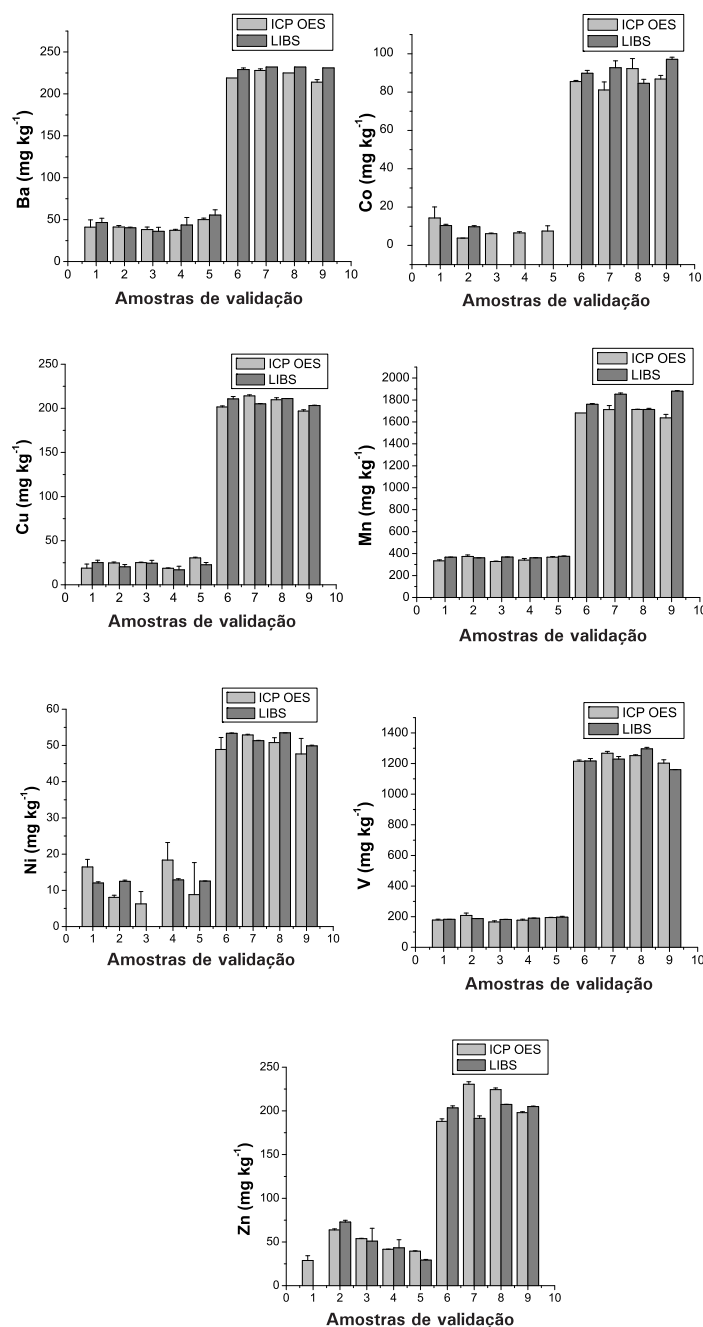
Considerando as interessantes características analíticas da técnica LIBS, especialmente no tocante à possibilidade de análise direta, um método para determinação multielementar em solo sob aplicação de lodo de esgoto foi estudado.

Uma MLP para cada analito foi treinada com amostras do conjunto de calibração e os modelos matemáticos obtidos após o treinamento foram aplicados para as predições das concentrações nas amostras do conjunto de validação. Na Figura 1 são mostrados os resultados das concentrações determinadas para cada analito utilizando LIBS-MLP e os valores de referência.

Conforme pode ser observado as concentrações determinadas por LIBS-MLP são concordantes com aquelas determinadas pelo método de referência. Os coeficientes de correlação calculados para a comparação dos resultados foram todos superiores a 98% (0,99 para Ba, 0,99 para Cu, 0,99 para Co, 0,99 para Mn, 0,98 para Ni, 0,99 para V e 0,98 para Zn).

Os erros médios absolutos calculados para as predições nas amostras de validação foram: 5,8% para Ba, 5,5% para Cu, 12% para Co, 7,0% para Mn, 13% para Ni, 3,5% para V and 12% para Zn.

Considerando as amostras dos dois tipos de solos avaliados, não foram observadas variações significativas dos erros. Esses resultados indicam que o método de calibração utilizando MLP supera os efeitos de matriz, comumente presentes nos espectros LIBS, e que portanto apresenta grande potencial para aplicação com diferentes tipos de solos.



**Figura 1** – Comparação das concentrações das amostras de validação determinadas por LIBS-MLP e por ICP OES.

## Conclusões

A utilização de MLP para a calibração da técnica LIBS permitiu o desenvolvimento de um método analítico simples, rápido, de baixo custo e altamente sustentável para aplicação na determinação multielementar de contaminantes em amostras de solos. A aplicação do método em amostras submetidas a adição de lodo de esgoto apresentou resultados similares aos obtidos com método de referência utilizando ICP OES.

## Agradecimentos

FAPESP, EMBRAPA

## Referências

- DOUCET, F.R.; FAUSTINO, P. J.; SABSABI, M.; LYON, R. C. Quantitative molecular analysis with molecular bands emission using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics. **J. Anal. At. Spectrom.**, London, v. 23, n. 5, p. 694-701, 2008.
- GAUDIUSO, R.; DELL'AGLIO, M.; DE PASCALE, O.; SENESI, G. S; DE GIACOMO, A. Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results. **Sensors**, [S. l.], v. 10, p. 7434-7468, 2010.
- LAVILLE, S. et al. Multi-elemental analysis of solidified mineral melt samples by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy coupled with a linear multivariate calibration. **Spectrochim. Acta Part B**, Oxford, v. 62, p. 1557–1566, 2007.
- SENESE G. S.; DELL'AGLIO, M.; GAUDIUSO, R.; DE GIACOMO, A.; ZACCONE, C.; DE PASCALE, O.; MIANO, T. M.; CAPITELLI, M. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium. **Environ. Res**, San Diego, v. 109, p. 413-420, 2009.
- SIRVEN, J.B.; BOUSQUET, B.; CANIONI, L.; SARGER, L.; TELLIER, S.; POTIN-GAUTIER, M.; LE HECHO, I. Qualitative and quantitative investigation of chromium-polluted soils by laser induced breakdown spectroscopy combined with neural networks analysis. **Anal. Bioanal. Chem**, Heidelberg, v. 385, p. 256–262, 2006.
- WANG, Z.; CHANG, A. C.; WU, L.; CROWLEY, D. Assessing the soil quality of longterm reclaimed wastewater-irrigated cropland. **Geoderma**, Amsterdam, v. 114, p. 261-278, 2003.