

Avaliação de um equipamento portátil para determinação do grau de humificação da matéria orgânica de solos

Débora M. B. P. Milori^{1*}, Ladislau Martin-Neto¹, Paulino Ribeiro Villas Boas¹, Edilene C. Ferreira^{2*}, Aline Segnini², Ednaldo J. Ferreira^{3*}, Cleber H. dos Santos^{4*}, Renan A. Romano^{5*}, Wilson T. L. da Silva¹, Marcelo L. Simões³, Adolfo Posadas^{6*}

¹ Pesquisador, Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, São Carlos, Brasil

² Pós-doc, Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, São Carlos, Brasil

³ Analista, Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, São Carlos, Brasil

⁴ Pós-graduando, Instituto de Química de São Carlos – IQSC, Universidade de São Paulo – USP, Av. do Trabalhador São Carlense, 400, São Carlos, Brasil

⁵ Graduando, Instituto de Física de São Carlos – IFSC, Universidade de São Paulo – USP, Av. do Trabalhador São Carlense, 400. São Carlos, Brasil

⁶ Pesquisador, International Potato Center, Av. La Molina 1895, La Molina, Peru

*e-mail: debora@cnpdia.embrapa.br; edilene@cnpdia.embrapa.br; ednaldo@cnpdia.embrapa.br; cleber@cnpdia.embrapa.br; renan.romano@gmail.com; a.posadas@cgiar.org

Resumo: O estoque e a estabilidade da matéria orgânica são indicadores importantes de qualidade de solos e da sustentabilidade de sistemas agrícolas. Os métodos atuais de análise da matéria orgânica do solo (MOS) exigem um longo e complexo preparo, sendo inviáveis para utilização na agricultura de precisão. Nesse sentido, técnicas óticas representam uma alternativa promissora por serem rápidas e aplicáveis a solos com quase nenhuma preparação. Exemplos dessas técnicas incluem a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para medir o teor de carbono e a espectroscopia de fluorescência induzida por laser (LIFS) para avaliar o grau de humificação da matéria orgânica. LIBS é uma técnica espectroanalítica baseada na observação da radiação emitida por átomos, íons e espécies moleculares em um microplasma gerado por um laser. LIFS tem como princípio básico excitar o solo com um laser com emissão na região do azul ou violeta o que resulta na fluorescência de grupos funcionais da matéria orgânica. A fluorescência, ponderada a partir dos teores de C da amostra, traz informações a respeito do grau de humificação da matéria orgânica, pois a radiação na região do azul é mais ressonante com estruturas aromáticas e cíclicas, presentes principalmente na MOS mais humificada. Testes em laboratório têm demonstrado um alto potencial de ambas as técnicas. Neste trabalho, foi analisado o desempenho de um equipamento portátil que utiliza LIFS para avaliação do grau de humificação da matéria orgânica. Para comparação, foi utilizado como referência um sistema de bancada, previamente validado com técnicas tradicionais.

Palavras-chave: carbono, grau de humificação, matéria orgânica dos solos, LIFS, equipamento portátil.

Assessment of a portable device for determining the degree of humification of soil organic matter

Abstract: Stock and stability of organic matter are important indicators of quality of soils and the sustainability of agricultural systems. Current methods of analysis of soil organic matter (SOM) require a long and complex preparation, being unsuitable for use in precision agriculture. Accordingly, optical techniques represent a promising alternative because they are fast and applicable to soils with almost no preparation. Examples of these techniques include laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to measure carbon content and laser-induced fluorescence spectroscopy (LIFS) to assess the



humification degree of organic matter. LIBS is a spectro-analytical technique based on observation of the radiation emitted by atoms, ions and molecular species in a micro-plasma generated by a laser. The basic idea of LIFS is to excite the fluorescence using a laser emission at blue or violet region, which is more resonant with aromatic and cyclic structures, mainly present in the more humified SOM. The fluorescence, normalized by C content of the sample, provides information about humification degree of organic matter. Laboratory tests have shown a high potential for both techniques. In this work, a portable equipment based on LIFS to assess the degree of organic matter was analyzed. For comparison, a laboratory system, previously validated with traditional techniques, was used as a reference.

Keywords: carbon, humification degree, soil organic matter, LIFS, portable equipment.

1. Introdução

A MOS é definida como qualquer material produzido por seres vivos – plantas ou animais – que retorna ao solo e é transformado pelo processo de decomposição. Consiste de uma variedade ampla de materiais que vão desde tecidos intactos de plantas e animais até materiais totalmente decompostos, conhecidos como húmus. A maior parte da MOS advém de plantas, sendo composto principalmente por água entre 60 e 90% (BOT; BENITES, 2005). O restante seco contém em sua grande maioria: carbono, oxigênio e hidrogênio e em quantidades menores: enxofre, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, ferro e magnésio. Mesmo apresentando quantidades pequenas desses elementos, a MOS é um importante reservatório de nutrientes para as plantas, garantindo a fertilidade do solo caso seja manejado eficientemente.

A MOS pode ser classificada conforme a sua estabilidade e posição no solo. A parte ativa, em constante decomposição, inclui os microorganismos e pode variar entre 10 e 40%, enquanto que a parte mais resistente ou estável corresponde a 40-60% da MOS total (BOT; BENITES, 2005). Por questões práticas, a MOS pode ser subdivida em frações superficial ou subterrânea. A fração superficial consiste de resíduos de plantas e animais depositados na superfície do solo e a fração subterrânea corresponde aos microorganismos, aos resíduos orgânicos parcialmente decompostos e às substâncias húmicas. Embora essas subdivisões sejam convenientes, elas não representam produtos estáticos, mas sim produtos parciais de um equilíbrio dinâmico. Tal equilíbrio depende fundamentalmente das propriedades do solo e da quantidade de resíduos animais ou vegetais que são depositados. Desta forma, a taxa de

decomposição e o acúmulo de matéria orgânica no solo dependem diretamente de propriedades de solos, tais como, textura, pH, temperatura, umidade, areação, mineralogia, microorganismos, entre outros. Além disso, a própria MOS influencia ou modifica muitas dessas propriedades.

Na superfície, a MOS ajuda a proteger o solo das chuvas, vento e raios solares. Se removida, o solo perde, além dessa proteção natural, uma de suas principais fontes primárias de nutrientes. Internamente, a MOS não apenas provê uma fonte contínua de nutrientes à medida que é decomposta, mas também permite uma melhor agregação entre as partículas constituintes do solo, melhorando a sua estrutura e minimizando os efeitos de erosão. A fração estável da MOS contribui ainda para a capacidade de reter nutrientes pelo solo, pois aumenta a capacidade de troca de cátions.

O manejo adequado da MOS é fundamental para uma agricultura sustentável que minimize o uso de fertilizantes químicos e reduza os problemas com erosão, além, é claro, de mitigar a emissão de CO₂ pela decomposição da MOS. Com um manejo apropriado, é possível inclusive armazenar carbono no solo, ajudando a reduzir os efeitos das mudanças climáticas globais. Desta forma, é importante não apenas medir o teor da MOS, mas também a sua estabilidade para saber o quanto de carbono é sequestrado pelo solos e qual é a sua facilidade em retornar para a atmosfera.

Tanto para questões agrícolas como para as ambientais, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos analíticos rápidos e capazes de responder às demandas de quantificação da MOS e à determinação do grau de humificação, pois métodos tradicionais, além de serem muito

demorados, demandam grandes quantidades de solo e de reagentes químicos. Técnicas óticas para quantificação e medida da estabilidade da MOS surgem como alternativas promissoras, por serem rápidas e não necessitarem de tratamento com reagentes químicos. Dentre essas técnicas, destacam-se a espectroscopia de plasma induzido por laser (LIBS) e a fluorescência induzida por laser (LIFS). A primeira delas é comumente utilizada para determinar a composição elementar de amostras, mas, se devidamente calibrada, pode ser usada para determinar a concentração dos elementos constituintes da amostra. No caso de solos, LIBS tem sido utilizada para determinar o teor de carbono (SILVA et al., 2008; CREMERS et al., 2001; EBINGER et al., 2003). A técnica LIFS permite a análise de materiais que emitem fluorescência tais como, por exemplo, substâncias húmicas, e tem sido empregada para determinação do grau de humificação de amostras de solo (MILORI et al., 2006). Ambas as técnicas têm sido aplicadas com êxito na análise da quantidade e da estabilidade de carbono em solos. Neste trabalho foi avaliado o desempenho de um equipamento portátil que utiliza a LIFS para avaliação do grau de humificação da MOS. Como referência foi utilizado um sistema LIFS de bancada previamente validado com técnicas tradicionais, como a avaliação da aromaticidade do ácido húmico através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e a quantificação do número de radicais livres do tipo semiquinona

realizada pela espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

As próximas seções apresentarão os materiais e métodos empregados assim como os resultados obtidos. A última seção discute os resultados obtidos e suas implicações.

2. Material e métodos

O solo analisado é um Argissolo Vermelho Distrófico Latossólico, cultivado com capim-Bermuda Tifton 85, 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.

O espectrômetro LIFS de bancada, ilustrado na Figura 1a é um sistema composto por um laser de argônio sintonizado na linha de 458 nm com uma potência de 300 mW (1), um prisma para separação da emissão do laser da fluorescência do gás, espelho para a condução da excitação até as amostras de solos (3, 4 e 5), uma lente para coletar a fluorescência (6), um modulador óptico (7), um filtro para suprimir a excitação no sistema de detecção (8), um monocromador (1200 g.mm⁻¹ e “blaze” em 500 nm) (9), uma fotomultiplicadora com pico de resposta espectral em 530 nm (10), um amplificador

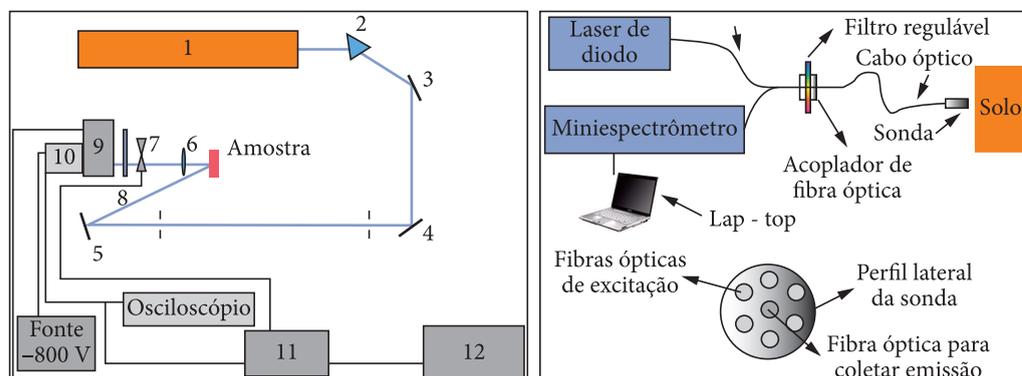


Figura 1. a) Esquema experimental do equipamento LIFS de bancada; b) Esquema experimental do equipamento LIFS portátil.

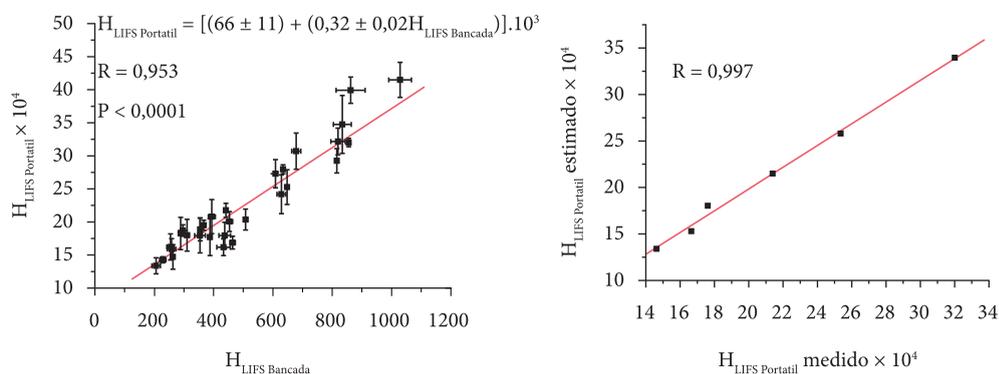


Figura 2. a) Regressão linear simples obtida com os tratamentos E0, E33, E66, E100 e S1; b) Validação da análise de regressão linear simples dos dados obtidos pelo sistema de LIFS portátil para as amostras do tratamento W100.

lock-in (11), um microcomputador dotado de uma placa de aquisição e software de controle e aquisição de dados (12). A área sob a curva dos espectros normalizada pelo teor de carbono da amostra de solo é proporcional ao grau de humificação da MOS (MILORI et al., 2006), que é representado por H_{LIFS} . O espectrômetro LIFS portátil, ilustrado na Figura 1b, para análise do grau de humificação é constituído por um laser de diodo emitindo em 405 nm, com potencia máxima de 50 mW, acoplado a um cabo óptico composto por seis fibras ópticas que excitam a amostra e uma fibra óptica central que coleta o sinal de fluorescência do solo. A fluorescência e a reflectância da amostra são conduzidas até um miniespectrômetro de alta sensibilidade. Antes de atingir o miniespectrômetro, o sinal é filtrado para atenuar o sinal de reflectância. A emissão da amostra é então decomposta através de uma grade de difração fixa e detectada por um conjunto de fotodiodos previamente calibrados. Desta forma, obtém-se o espectro de emissão que é enviado para um computador, o qual é responsável por fazer o controle, a aquisição e o tratamento dos dados. O cálculo do H_{LIFS} é realizado de forma similar ao do sistema de bancada.

A curva de calibração foi ajustada pelo método dos mínimos quadrados utilizando os índices de humificação determinados pelo sistema LIFS de bancada, denominado $H_{LIFS Bancada}$, como variáveis independentes e os índices de humificação determinados pelo sistema LIFS portátil, denominado $H_{LIFS Portátil}$, como variáveis dependentes.

3. Resultados e discussão

Os solos descritos na seção de Materiais e Métodos foram analisados pelos dois sistemas LIFS e os resultados estão apresentados na Figura 2. Na Figura 2a é mostrada a correlação entre os índices de humificação obtidos pelo sistema LIFS de bancada e o sistema LIFS portátil. A equação obtida por esta curva de calibração foi $H_{LIFS portátil} = [(66 \pm 11) + (0,32 \pm 0,02) (H_{LIFS bancada})] \cdot 10^3$, e o coeficiente de correlação foi de 0,953 ($P < 0,0001$). Foram utilizadas as amostras do tratamento W100 para validação do modelo. Como pode ser observado na Figura 2b, utilizando o modelo linear proposto, o valor estimado do grau de humificação do sistema portátil é muito próximo do valor medido pelo sistema de bancada. Além disso, o coeficiente de correlação entre os sistemas foi de 0,997 com baixa dispersão, indicando um valor baixo do erro na estimativa do grau de humificação da MOS.

4. Conclusões

Um dos principais objetivos da instrumentação da agricultura de precisão é o desenvolvimento de sensores que possam ser embarcados em veículos agrícolas para o levantamento de mapas das propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos. Dentre essas propriedades, destaca-se o grau de humificação da MOS, que tem relação direta com a estabilidade do carbono do solo. Neste trabalho, foi analisado o desempenho de um sistema portátil para avaliação do grau de humificação da MOS. Os resultados mostraram uma excelente correlação do sistema portátil com

o sistema de bancada ($R = 0,997$, $P < 0,0001$). Além da comprovada eficiência, o sistema portátil possui características de grande interesse para ser integrado em um sistema embarcado, como por exemplo, a rapidez da medida (<10 s), baixo custo da análise por amostra e utilização de amostras com mínimo de preparo.

Agradecimentos

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Referências

BOT, A.; BENITES, J. The importance of soil organic matter: key to drought-resistant soil and sustained food and production. *FAO Soils Bulletin*, 2005.

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*, v. 30, p. 2202-2206, 2001. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2001.2202>

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*, v. 67, p. 1616-1619, 2003. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2003.1616>

MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZÁLEZ-PEREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. *Soil Science Society of American Journal*, v. 70, n. 1, p. 57-63, 2006. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2004.0270>

SILVA, R.; MILORI, D. M. B. P.; FERREIRA, E.; FERREIRA, E.; KRUG, F.; MARTIN-NETO, L. Total carbon measurement in whole tropical soil sample. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, v. 63, p. 1221-1224, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.09.003>