

**DETERMINAÇÃO DE CARBONO EM SOLOS SOB SISTEMAS INTEGRADOS DE PRODUÇÃO ATRAVÉS DA TÉCNICA FOTÔNICA LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY - LIBS**

M. A. R. Carvalho<sup>1,\*</sup>, A.M. Tadini<sup>2</sup>, K.S.G. Silva<sup>1</sup>, A.A.P. Xavier<sup>2</sup>, D.M.B.P. Milori<sup>2</sup>, A.C.C. Bernardi<sup>3</sup>, L. Martin-Neto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, Km 235, SP-310, 13565-905, São Carlos, São Paulo

<sup>2</sup> Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, São Paulo,

<sup>3</sup> Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luís, Km 234, Fazenda Canchim, 13560-970, São Carlos, São Paulo

\* Autor correspondente, e-mail: mayara.ufscar@outlook.com

**Resumo:** Existe demanda para análises de solos que sejam mais rápidas, de menores custos e impactos ambientais, auxiliando na viabilização de métodos para agricultura de precisão. A Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) foi preconizada nesse estudo para determinar C em solos sob sistemas integrados de produção. Os resultados mostraram que utilizando a emissão de Fe em 204.06 nm para corrigir a interferência de outra emissão de Fe que sobrepõe à emissão de C em 247.85 nm, foi possível obter um modelo de calibração linear univariado utilizando LIBS. Amostras de solos de um sistema de Integração Lavoura Pecuária Floresta (ILPF), do campo experimental da Embrapa Pecuária Sudeste, foram analisadas com detecção de C por LIBS e mostraram um coeficiente de correlação de 0,86 com a técnica de referência CHN. Este é mais um resultado mostrando a possibilidade da utilização de técnicas fotônicas e com possibilidades de futura obtenção de mapas de C em solos sob ILPF, como uma ferramenta de agricultura de precisão.

**Palavras-chave:** LIBS, matéria orgânica do solo, ILPF, agrossilvipastoril, agricultura de precisão.

**CARBON DETERMINATION IN SOILS OF INTEGRATED PRODUCTION SYSTEMS THROUGH LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY – LIBS**

**Abstract:** Relevant demand to soil analysis is development of new method faster than current one with lower costs and with reduced environmental impacts, helping in generation of new tools to precision agriculture. Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) was recommended in this study to determine C in soils under integrated production systems, seeking to provide tools capable of assisting in the quantification of this element in the soil samples. The results showed that using Fe emission at 204.06 nm to correct Fe interference at C peak at 247.85 nm, it was possible to obtain a univariate linear calibration model using LIBS. Using soils samples from Integrated Crop Livestock Forest System (ICLFS) was possible to soil C quantification with a correlation coefficient of 0.86 related to CHN reference technique. This is a new result showing the possibility of using photonic techniques with future possibility to generate soil C maps in ICLFS, as a tool for precision agriculture.

**Keywords:** LIBS, soil organic matter, ICLFS, agrosilvipastoral, precision farming.

**1. Introdução**

O Sistema de Integração Lavoura-Pecuária-Floresta (ILPF) destaca-se no âmbito de agricultura de baixa emissão de C no Brasil, uma vez que seus solos vêm mostrando capacidade de aumentar o conteúdo da matéria orgânica no solo, o que configura, em muitas situações, sequestro de C no solo, contribuindo para diminuição dos gases responsáveis pelo efeito estufa. Desta forma,

o sistema ILPF pode contribuir com o uso mais eficiente dos recursos naturais, como a melhoria da qualidade do solo e da água, o uso eficiente de fertilizantes e agrotóxicos, propiciando uma maior produtividade da propriedade rural, com diversificação dos sistemas produtivos, além de minimizar possíveis impactos negativos oriundos das mudanças climáticas (SÁ et al., 2017).

Os solos têm um importante papel na maioria das atividades que ocorrem no planeta, dentre as quais, se destaca a sua participação nos principais ciclos biogeoquímicos. A MOS tem um papel primordial em aspectos agrônômicos e na sustentabilidade ambiental, pois está relacionada com a ciclagem de C e nutrientes. As entradas de C no solo ocorrem por meio da absorção de dióxido de carbono da atmosfera no processo de fotossíntese e sua incorporação ao solo pelos resíduos de plantas e animais. Enquanto que, as saídas ocorrem através da decomposição da MOS, que libera dióxido de carbono (XAVIER, 2014).

A análise de solo corresponde a um conjunto de procedimentos físicos e químicos que permitem avaliar as características físicas e químicas dos solos, como a quantidade de nutrientes disponíveis, teor de matéria orgânica, presença de elementos tóxicos, acidez, textura. Um dos maiores problemas das análises de solos em laboratórios é a seleção de métodos de extração e determinação dos elementos, visto que os métodos devem ser rápidos, exatos, de baixo custo e que não gerem resíduos através do uso de reagentes químicos. Neste contexto, se fazem necessários avanços na determinação e compreensão dos processos que ocorrem no solo envolvendo C. O uso de técnicas mais sustentáveis como a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) foi preconizada pelos autores desse estudo como método alternativo seguindo os princípios da Química Verde. Ela também pode colaborar com a viabilização de um número mais elevado de análises em campos de produção comerciais e de pesquisas como uma nova ferramenta para agricultura de precisão.

A Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser, em inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS), é uma técnica espectro analítica que utiliza um plasma gerado por pulsos de *laser* de alta energia para preparar e excitar os analitos em um único passo (FERREIRA, 2014). A primeira etapa do processo consiste em um pulso de *laser* atingindo a superfície da amostra. A energia gerada é convertida em aquecimento, removendo uma pequena porção da amostra e formando um plasma quente. A temperatura máxima de formação desse plasma é de aproximadamente 100.000 K. A energia fornecida é suficiente para excitar os átomos e íons para um estado de maior energia. Por volta de 1 microssegundo após a formação do plasma, a temperatura começa a diminuir, de modo que os átomos e os íons que o compõe perdem energia, ocorrendo emissão de luz. Assim, com a abertura dos espectrômetros, ocorre a aquisição do espectro (XAVIER, 2014). Sendo assim, o objetivo do trabalho é avaliar e desenvolver métodos para quantificar C em solos sob sistemas produtivos, utilizando a *Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser* (LIBS).

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Área experimental, amostragem e preparo de amostras

A área experimental pertence a Embrapa Pecuária Sudeste, localizada no município de São Carlos-SP, em um latossolo vermelho-amarelo. O sistema ILPF é um dos sistemas de produção que foram estabelecidos e estão sendo monitorados desde 2011. A amostragem de solo foi realizada, em 2016, com a abertura de trincheiras de 120 cm de profundidade, nas quais foram amostradas 3 paredes cada uma. As 70 amostras do sistema ILPF foram maceradas e peneiradas a 60 mesh para homogeneização. Posteriormente, as amostras foram prensadas em pastilhas para análise DP LIBS.

### 2.2 Técnica de Referência – CHN

A análise elementar (CHN) foi realizada para todas as amostras pela equipe que compõe a cooperação do projeto na Embrapa Pecuária Sudeste. Os resultados foram utilizados para construção da curva de calibração com a técnica LIBS (BERNARDI et al., 2018).

### 2.3 Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS)

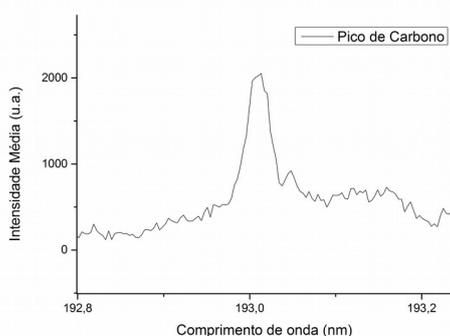
O sistema utilizado para a análise foi o LIBS-DP (Double Pulse), que consiste em dois lasers Nd:YAG operando em diferentes comprimentos de onda, ou seja, 1064 nm (Infravermelho – IV) e 532 nm (Visível - VIS). O Pulso IV é gerado por um Q-Switch Ultra (Quantel) Nd:YAG com uma energia máxima de 75 mJ e uma largura de 6 ns. O Pulso VIS é gerado por um Brillant Q-Switch YAG (Quantel) acoplado a um módulo gerador de segundo harmônico com uma energia máxima de 180 mJ e uma largura de 4ns. O Sistema 400 Butterfly Aryelle detecta e seleciona os comprimentos de onda. O espectrômetro do sistema é equipado com uma câmera ICCD (Intensified Charge Coupled Device) com 1024x1023 pixels, operando em duas bandas espectrais, 175-330 nm e 275-750 nm, com uma resolução espectral de 13-24 pm e 29-80 pm, respectivamente (NICOLODELLI et al., 2017). O intervalo espectral utilizado para a realização desse trabalho foi a de 175-330 nm. Na aquisição dos espectros de LIBS foram acumulados 5 disparos do laser na amostra. A largura janela de aquisição foi ajustada em 20.000  $\mu$ s, o tempo de aquisição em 405 ms e o interpulse 500 ns. Foram coletados 50 espectros por amostra.

### 2.4 Tratamento dos dados

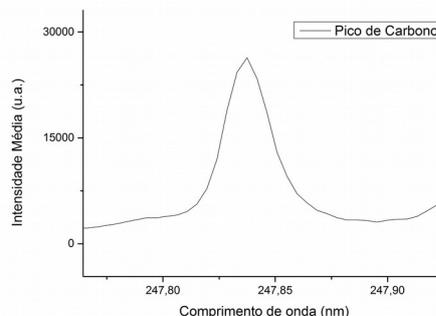
Foi realizada uma minuciosa busca das emissões atômicas de C com o auxílio da plataforma NIST (National Institute of Standards and Technology), com a identificação das emissões que podem ocorrer no intervalo espectral utilizado. Após a identificação das linhas de emissão de C, os 50 espectros gerados para cada amostra foram importados para o programa LIBS Spectra Analyser (STENIO et al., 2018), no qual foi realizado o espectro médio, a remoção de outliers e o ajuste de curvas através da distribuição Lorentziana. Assim, foi possível obter a área média das curvas, que foi utilizada para a divisão da área de Fe pela área de C, normalizando o C para a construção da curva de calibração feita no software “Origin Pro” com a técnica de referência.

### 3. Resultados e Discussão

A partir da consulta ao NIST, foi possível observar que os picos de emissão de carbono não são intensos e nos solos analisados esses picos ainda sofreram interferências espectrais causadas pela emissão de elementos comuns em solos brasileiros, como é o caso do Al e do Fe. A emissão de C em 193,03 nm sofre interferência do Al e a emissão de C em 247,85 nm sofre interferência do Fe. O pico de C em 193,03 apresentou baixa intensidade em todas as amostras e existência de ruído (Figura 1), por isso optou-se pelo pico de C em 247,85 nm (Figura 2). Além disso, a partir de um espectro de correlação foi verificado que a linha de emissão de C em 193,03 nm tem alta correlação com a linha em 247,84 nm, evidenciando que se trata do mesmo elemento.



**Figura 1.** Pico de emissão de C em 193,03 nm  
Fonte: Autoria própria



**Figura 2.** Pico de emissão de C em 247,85 nm  
Fonte: Autoria própria

Da plataforma do NIST, foi possível identificar que a linha de Fe que interfere na banda de C é a 247,06 nm. Desta forma, com o cálculo da banda de C+Fe em 247,85 nm e o pico de Fe em 247,06 nm, foi possível normalizar o pico de C (247,85 nm) interferido pelo Fe a partir da divisão com o pico de Fe em 247,06 nm. Assim, a informação de C em 247,85 nm foi isolada e obteve-se

um modelo linear univariado. A curva de calibração foi construída utilizando 90% do conjunto amostral, apresentando coeficiente de correlação de 0,86 (Figura 3). Os valores de C determinados por análise elementar estão concentrados entre 1 a 2%, chegando em 4%.

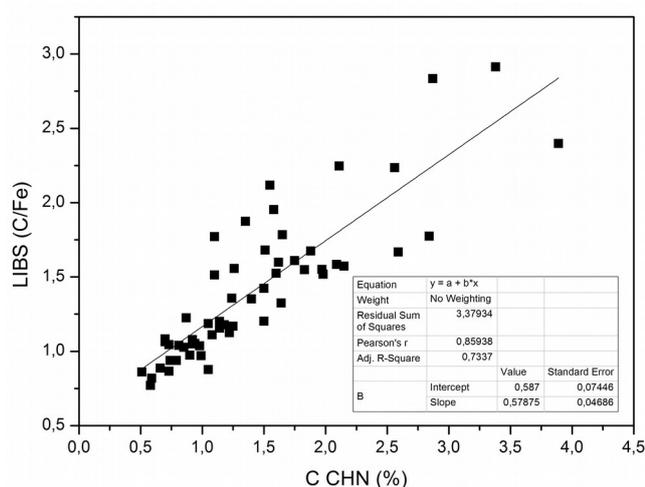
Para a validação foi utilizado 10% do conjunto amostral. Na Figura 4, é apresentado o gráfico de validação correlacionando os valores de C preditos por LIBS e os valores de referência por CHN. O erro médio absoluto relativo (EMAR) do modelo foi de 11,68%. O EMAR foi calculado a partir da equação abaixo:

$$EMAR = \frac{(\%C_{CHN} - \%C_{predito})}{\%C_{CHN}} \cdot 100$$

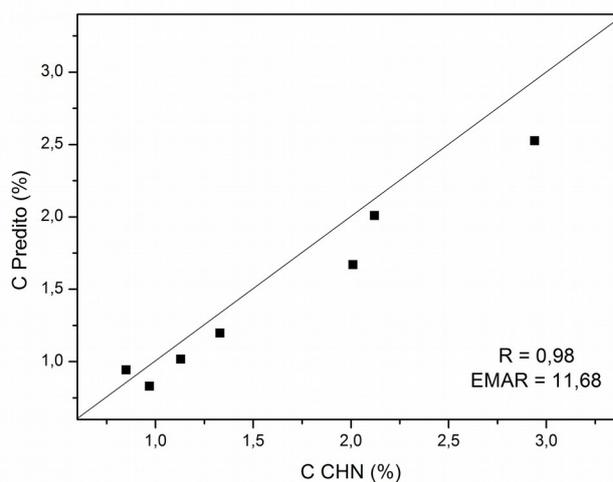
Onde:

$\%C_{CHN}$  = teor de carbono (%) determinado por análise elementar

$\%C_{predito}$  = teor de carbono (%) estimado pelo modelo do LIBS



**Figura 3.** Curva de calibração LIBS e CHN  
Fonte: Autoria própria



**Figura 4.** Curva de validação C Predito (%) e C CHN (%)  
Fonte: Autoria própria

#### 4. Conclusão

A técnica LIBS proporcionou bons resultados para o sistema ILPF, apresentando boa correlação com os valores de C determinados por análise elementar. Foi possível estimar o teor de C nas amostras com baixo erro de predição (em média 12%). O modelo construído permitiu a normalização do pico de C, eliminando a interferência do Fe. Desta forma, os resultados mostram a possibilidade da utilização de sistemas LIBS para medidas quantitativas de C em sistemas integrados de produção e a utilização de técnicas fotônicas para aplicações *in situ*, fornecendo informações que auxiliem na tomada de decisão, como uma ferramenta de grande utilidade para agricultura de precisão, e que colaborem para a intensificação sustentável da agropecuária.

#### Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq pelo financiamento da Bolsa PIBIC para M.A.R.C, à FAPESP pelo financiamento do projeto temático (nº 2017/20084-5), à Embrapa Instrumentação e Embrapa Pecuária Sudeste pela infraestrutura laboratorial e de campo experimental.

## Referências

BERNARDI, A.C.C.; ESTEVES, S.N.; PEZZOPANE, J.R.M.; ALVES, T.C.; BERNDT, A.; PEDROSO, A.F.; RODRIGUES, P.H.M.; OLIVEIRA, P.P.A. Soil carbon stocks under integrated crop-livestock-forest system in the Brazilian Atlantic Forest region. In: **21WCSS: Proceedings of the 21st World Congress of Soil Science**; 2018, August 12-17; Rio de Janeiro, Brazil: SBCS. Vol. II, p.483, 2018.

FERREIRA, E.C.; FERREIRA, E.J.; VILLAS-BOAS, P.R.; SENESI, G.S.; CARVALHO, C.M.; ROMANO, R.A.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D.M.B.P. Novel Estimation of the Humification Degree of Soil Organic Matter by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). **Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 1, p. 123, 2014.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Atomic spectra database lines form**. Disponível em: <[https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)>. Acesso em agosto de 2019.

NICOLODELLI, G.; SENESI, G.S.; RANULFI, A.C.; MARANGONI, B.S.; WATANABE, A.; BENITES, V.M.; OLIVEIRA, P.P.A.; VILLAS-BOAS, P.; MILORI, D.M.B.P. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy in orthogonal beam geometry to enhance line emission intensity from agricultural samples. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 272-278, 2017.

SÁ, J.C.M. et al.. Low-carbon agriculture in South America to mitigate global climate change and advance food security. **Environment International**, v. 98, p. 102-112, 2017.

STÊNIO, K.; VILLAS-BOAS, P. R.; MILORI, D. M. B. P. Desenvolvimento de software para análise de espectros LIBS. In: **6º Simpósio de Biotecnologia da UFSCar (VI SBU)**. Anais. São Carlos, 2018.

XAVIER, A.A.P. Avaliação do acúmulo e emissão de carbono do solo sob sistemas produtivos de pastagem. Dissertação de Mestrado em Química Analítica e Inorgânica – **Instituto de Química de São Carlos**, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014. doi: 10.11606/D.75.2014.tde-10122014-101014.