



## DESENVOLVIMENTO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO EM SOLOS UTILIZANDO LIBS

A.A.P. Xavier<sup>1,2</sup>, R.A. Romano<sup>1,2</sup>, A. Segnini<sup>2</sup>, P.L. Otaviani-Junior<sup>2,3</sup>, P.R. Villas-Boas<sup>2</sup>, D.M.B.P. Milori<sup>2</sup>

(1) Universidade de São Paulo, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, alfredoapxavier@gmail.com, renan.romano@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, alineseignini@hotmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br

(3) Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, pedrootaviani@hotmail.com

**Resumo:** O solo é o maior reservatório de Carbono terrestre e está diretamente ligado ao ciclo deste elemento. Desta forma desempenha um papel fundamental nas questões ligadas às mudanças climática globais. Atualmente, para quantificação de Carbono as técnicas utilizadas são trabalhosas e/ou tem alto custo. Visando diminuir o custo das análises utilizou-se um sistema LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) para desenvolver modelos de calibração para a quantificação de carbono em 144 amostras de solos. Para tal, as amostras foram separadas em texturas argilosas e arenosas. Foram gerados dois modelos de calibração onde ambos adotaram como referência os valores de carbono determinados por análise elementar (CHNS). O primeiro modelo foi gerado através de uma regressão linear simples utilizando a linha de emissão do Carbono em 193,03nm, corrigindo-a por uma linha de Alumínio próxima (193,54 nm), de modo a eliminar interferências. Utilizou-se 65% do total de amostras para calibração e 35% para validação. Os coeficientes de Pearson obtidos na validação foram de 0,87 e 0,92 com erro médio absoluto relativo (EMAR) de 25% e 17% para textura arenosa e argilosa respectivamente. O segundo modelo de calibração foi construído utilizando o espectro todo através de um método de regressão multivariado (PLSR). Utilizou-se a validação cruzada e os coeficientes de correlação de Pearson obtidos foram de 0,95 e 0,92 com EMAR de 15% e 14% para texturas arenosas e argilosas respectivamente. Estes resultados mostraram o grande potencial da utilização de LIBS para medidas quantitativas de carbono em solos.

**Palavras-chave:** LIBS, carbono no solo, análise elementar, PLSR.

### CALIBRATION MODELS FOR SOIL CARBON CONTENT USING LIBS

**Abstract:** Soil is the largest terrestrial carbon pool and is directly linked to this element cycle. Thus, plays an important role on issues related to global climate change. Currently, most of carbon quantification techniques used are laborious and/or have high cost. To decrease the cost of the analyzes, a LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) system was used to develop calibration models for quantifying carbon in 144 soil samples. For this, the samples were separated into clay and sandy textures. Two calibration models were obtained, both with carbon amounts determined by elemental analysis (CHNS) as reference. The first model was obtained by simple linear regression using the emission line of carbon in 193,03nm, correcting it by aluminum line next (193,54 nm), in order to eliminate interferences. We used 65% of the samples for calibration and 35% for validation. The Pearson coefficients obtained in the validation were 0.87 and 0.92 with a mean absolute relative error of 25% and 17% for sandy and loamy texture respectively. The second calibration model was obtained using the whole LIBS spectrum through a method of multivariate regression (PLSR). We used cross-validation and Pearson correlation coefficients obtained were 0.95 and 0.92 with mean absolute relative error of 15% and 14% for sandy and clay textures respectively. Results showed the great potential of using LIBS for quantitative measurement of carbon in soils.

**Keywords:** LIBS, soil carbon, elemental analysis, PLSR.

### 1. Introdução

O solo pode atuar como fonte ou dreno de carbono para atmosfera, armazenando quase três vezes mais carbono que a mesma. Por isso a quantificação de carbono do solo é assunto de acordos internacionais relacionados às mudanças climáticas globais. Para tais quantificações é necessário que os métodos sejam eficientes o suficiente para oferecer melhores estimativas dos inventários terrestres de carbono. Grandes quantidades de resíduos químicos são geradas quando se faz necessário um elevado número de amostras para essas quantificações, além dos métodos clássicos serem caros e demorados (SEGNINI et al., 2008).

Atualmente, o desenvolvimento de alguns métodos analíticos tem conseguido unir precisão, exatidão, rapidez, pequena geração de resíduos, reduzido preparo de amostra e custo acessível para a análise de solos, além da possibilidade de se trabalhar com equipamentos portáteis no campo. Esse é o caso da técnica espectroscópica LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) que vem apresentando potencial de suprir estes itens. A técnica LIBS é um tipo de espectroscopia de emissão atômica que utiliza um pulso de laser de alta energia para, simultaneamente, preparar a amostra e excitar os átomos. Uma análise qualitativa do espectro de emissão fornece uma “impressão digital” da amostra com relação à sua composição elementar. Com ela é possível a quantificação de praticamente todos os elementos da tabela periódica, dispensando parte ou total preparo de amostras, onde as medidas são baratas e rápidas com a disponibilidade de se realizar medidas *in situ*, além da possibilidade de medidas em qualquer tipo de material, independente de seu estado físico, sólido, líquido ou gasoso.

A ablação na superfície da amostra causada pelo pulso do laser de alta energia ocorre de modo a gerar um plasma onde são encontradas espécies iônicas excitadas e/ou atômicas, as quais retornam ao estado fundamental emitindo radiações características que são medidas pelo sistema de aquisição de dados. As intensidades das linhas de emissão atômica presentes no espectro estão intimamente relacionadas à matriz, pois a formação do plasma ocorre na superfície da amostra onde é possível haver flutuação na temperatura e densidade eletrônica do plasma (MIZIOLEK; PALLESCI; SCHECHTER, 2006). Neste contexto, métodos de regressão multivariados, tais como o PLSR (*Partial Least Squares Regress*), podem ser usados como ferramentas para diminuir o efeito dessas variações a cada pulso (FERREIRA et al., 2014).

O objetivo do trabalho foi a construção de modelos de calibração utilizando a regressão linear simples e o método PLSR para a determinação de carbono através técnica LIBS.

## 2. Materiais e Métodos

As amostras são provenientes de São Carlos-SP, e são divididas em dois sistemas de pastagem e uma área de mata nativa. O primeiro (A3) é um sistema de pastagem em recuperação e apresenta textura argilosa. O segundo (A4) corresponde a um sistema degradado e o terceiro a mata nativa (MT) sendo estes dois últimos apresentando textura arenosa. Em cada uma das três áreas foram abertas 6 trincheiras e as amostras foram coletadas em oito diferentes profundidades, de 0 a 100 cm. Totalizando 144 amostras (48 amostras por área).

Os solos foram secos à temperatura ambiente. Após, foi realizada a remoção de raízes e restos vegetais por catação, seguido por homogeneização do solo. Este foi triturado peneirado a 0,150 mm (100 mesh).

Para as determinações de carbono utilizou-se um equipamento de análise elementar (CHNS), assumindo-se essa como técnica de referência. Já para as análises espectroscópicas as amostras de solos moídas foram prensadas em pastilhas (8 ton.) a fim de facilitar a colocação das mesmas no sistema utilizado para a análise, padronizando a forma física das amostras.

Foi utilizado um sistema LIBS da Ocean Optics, modelo LIBS2500plus equipado com um laser de Nd:YAG pulsado (Q-switched) operando em 50mJ de energia com duração de pulso de 8ns, diâmetro do feixe do laser de 0,5 mm aproximadamente, taxa de repetição de 10Hz; detector CCD (Charge-Coupled Device) de 14336 pixels; cobertura da faixa espectral de 189-966 nm e resolução óptica próxima de 0,1nm, com tempo de atraso (delay time) de 2 $\mu$ s entre o pulso do laser e o início da aquisição do espectro, esta é realizada durante 2ms. Para cada amostra, foram utilizadas 2 pastilhas para as análises, sendo adquiridos 60 espectros por amostra, totalizando 60 espectros por amostra.

A formação do plasma em LIBS e decorrente da interação da radiação com a superfície do material a ser analisado, portanto depende da matriz da amostra. Neste contexto, optou-se por construir modelos de calibração para cada tipo de textura do experimento em questão. Ou seja, os modelos foram divididos em solos com textura arenosa (A4 e MT), e texturas argilosas (A3).

Os modelos de calibração foram gerados de duas formas diferentes, a primeira delas utilizando apenas uma linha de emissão do Carbono e realizando uma regressão linear simples. Já a segunda utilizou-se de todo o espectro como entrada, o modelo foi então gerado a partir do método PLSR (WOLD et al., 2001). Este é um método linear estatístico multivariado que acha a melhor combinação das variáveis de predição de modo a encontrar as variáveis de resposta, ou seja, este determina um novo conjunto de variáveis onde no qual a variação é máxima. Este método é muito útil quando existem variáveis de predição correlacionadas e o número destas variáveis é muito maior do que o número de variáveis resposta.

## 3. Resultados e Discussão

A linha de emissão de Carbono selecionada para análise foi o C(I) em 193,03 nm, entretanto inferimos que esta sofre interferência espectral de Al (II) (iônico) em 193,04 nm, Al (I) (atômico) em 193,16 nm e 193,58 nm. Essas linhas de emissão do alumínio não são bem resolvidas por conta da resolução do espectrômetro (Figura 1).

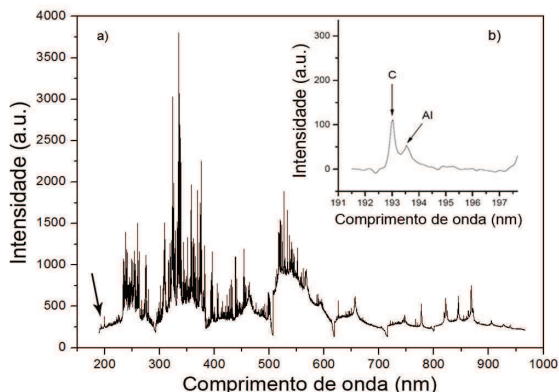


Figura 1. Espectros LIBS típico mostrando as linhas C(I) e Al(I).

A fim de gerar o modelo de calibração com tal linha de emissão do Carbono foi realizada uma correção espectral (correção do off-set), onde foram subtraídos de cada sinal o offset eletrônico do espectrômetro e a linha de base (esta foi gerada a partir de uma reta traçada pelos pontos antes e após o pico). Deste modo, os espectros ficaram padronizados e aptos a serem analisados.

Com o intuito de extrair a interferência do duplete de Al(I) sobre a linha de C(I), a intensidade da linha Al(I) em 193,54 nm foi utilizada para normalização da intensidade da linha de emissão de C(I), ou seja, os valores das razões  $I_{193,03} / I_{193,54}$ . Essas razões foram correlacionadas com valores de %C previamente determinadas via CHNS.

Os conjuntos foram separados aleatoriamente em três partes. Dois terços foram utilizados para geração das curvas de calibração, estas foram ajustadas através do método de mínimos quadrados em relação à técnica de referência tendo como preditor a linha de C(I) normalizada pela linha de Al(I). Os coeficientes de correlação de Pearson (R) para cada modelo construído foram de 0,93; 0,92 e 0,87 para texturas argilosas, arenosas e todas juntas respectivamente.

Na Figura 2 são mostrados os gráficos de validação correlacionando os valores preditos de carbono por LIBS e os valores de referência por CHN, bem como os coeficientes R e o erro médio absoluto relativo (EMAR). Para as validações foram utilizadas as amostras que não foram utilizadas para a construção da curva de calibração.

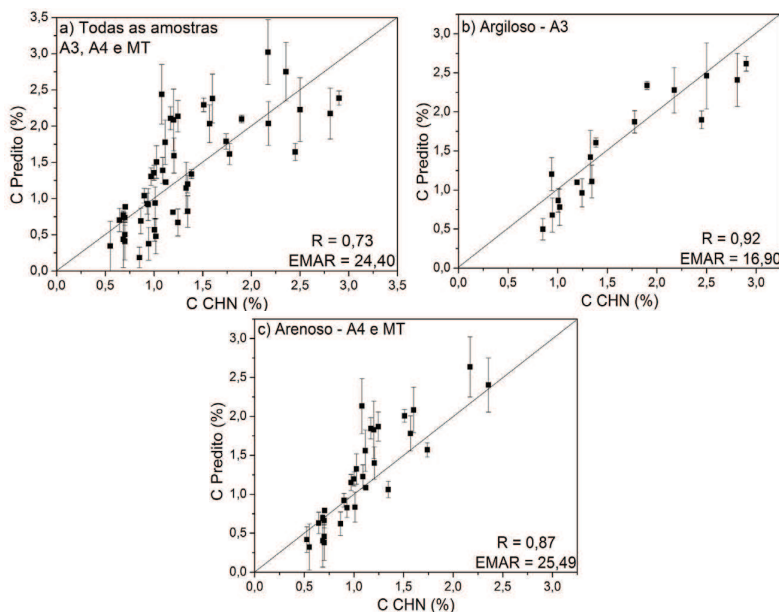


Figura 2. Curvas de validação dos modelos de regressão linear separados por diferentes texturas.

Na Figura 3 são mostrados os gráficos de validação cruzada gerados a partir do método PLSR correlacionando os valores preditos de carbono por LIBS e os valores de referência por CHN, bem como os coeficientes R e o EMAR.

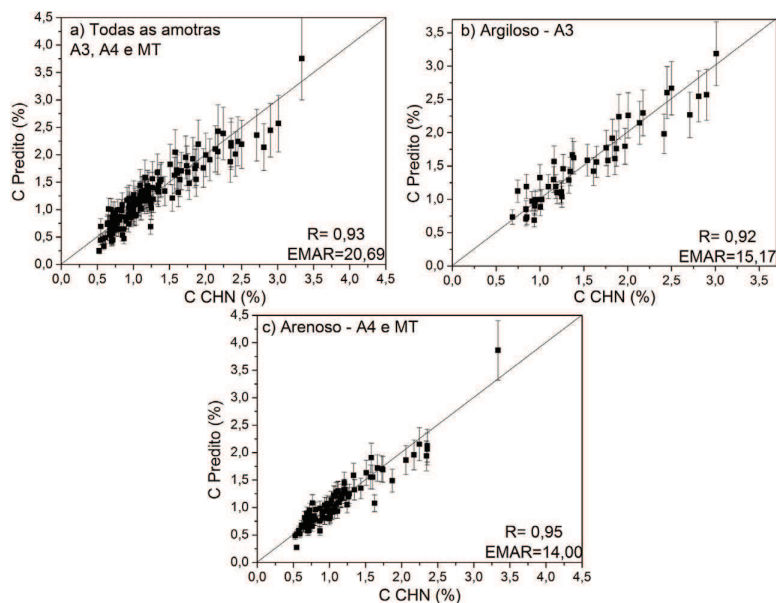


Figura 3. Curvas de validação dos modelos de PLSR separados por diferentes texturas.

Inferimos que os modelos PLSR tiveram melhor acurácia quando comparados ao modelo de regressão linear simples. Esta melhora se deve ao fato de o método trabalhar com variáveis correlacionadas direta e indiretamente, ou seja, caso haja algum elemento que esteja ligado com carbono em grande parte das vezes, este elemento também tem bastante peso no modelo de calibração. Além disso, o método trata cada ponto espectral por uma variável independente. Deste modo, as interferências pouco deslocadas (mesmo que dentro do limite de resolução espectral) são excluídas não contribuindo para o ajuste do modelo.

#### 4. Conclusões

Analisando os valores dos coeficientes de correlação de Pearson (R) e EMAR dos modelos de calibração e validação, pode-se notar que a divisão por texturas semelhantes nos forneceu melhores ajustes dos modelos, já que a formação do plasma sobre a superfície da amostra está intimamente ligada à sua matriz. Fatores intrínsecos à técnica, à matriz analisada e à resolução do equipamento devem ser levados em consideração ao comparar com a determinação de carbono em solo utilizando CHN, sendo possíveis fatores geradores dos desvios observados.

Conclui-se ainda que o método PLSR apresentou melhor acurácia em relação à regressão linear simples pelo fato de realizar a transformação e seleção das variáveis de predição. Assim sendo, os resultados mostram grande potencial da técnica para quantificação de carbono, bem como no auxílio para obtenção dos estoques de carbono em solos tropicais.

#### Agradecimentos

Ao CNPq (proc. 403405/2013 e 479994/2013-7), à FAPESP (CEPOF, proc. 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro.

#### Referências

- FERREIRA, E. C. et al. Novel estimation of the humification degree of soil organic matter by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 99, p. 76-81, 2014.
- MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamental and Applications*. 1a ed. New York: Cambridge University Press, 2006. 640 p.
- SEGNINI, A. et al. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latosolos). *Química Nova*, v. 31, p. 94-97, 2008.
- WOLD, S.; SJOSTROM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.