



CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS DA REGIÃO AMAZÔNICA EMPREGANDO A ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER E A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER

A.M. Tadini^{1,2}, G. Nicolodelli², B.S. Marangoni³, S. Mounier⁴, Y. Lucas⁴, C.R. Montes⁵, P.R. Villas Boas², L. Martin-Neto², D.M.B.P. Milori²

- (1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, São Carlos, SP, amandatadini@hotmail.com
(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, gunicolodelli@hotmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, ladislau.martin@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br
(3) Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, marangoni@ufscar.br
(4) Université du Sud Toulon-Var, La Garde, França, mounier@univ-tln.fr; lucas@univ-tln.fr
(5) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, NUPEGEL/CENA/USP, Piracicaba, SP, crmlaur@usp.br

Resumo: A matéria orgânica do solo (MOS) tem um papel importante na sustentabilidade ambiental. Atua principalmente no ciclo do carbono no solo que vem atraindo considerável interesse devido ao aspecto do uso dos solos na liberação de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera por meio de atividade humana, por exemplo, expansão agrícola em áreas sob vegetação natural. A determinação das propriedades ópticas da matéria orgânica é uma importante ferramenta para a compreensão estrutural das frações húmicas. Frente a estas contestações esse trabalho teve com objetivo principal caracterizar a matéria orgânica de solos da região amazônica empregando a Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIFS) e Espectroscopia Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS). Assim os resultados obtidos, mostraram que o emprego da técnica LIBS para a determinação da % C foi eficiente quando comparado a técnica convencional de análise elementar. Enquanto que o LIFS mostrou por meio do índice de humificação (H_{LIFS}) que o material orgânico acumulado na transição entre horizontes arenosos e argilosos dos solos analisados possuem em suas estruturas compostos mais humificados.

Palavras-chave: solo, matéria orgânica, humificação, carbono.

CHARACTERIZATION OF SOIL ORGANIC MATTER FROM AMAZON REGION USING A SPECTROSCOPY LASER INDUCED FLUORESCENCE AND LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

Abstract: The soil organic matter (SOM) plays an important role in environmental sustainability. Acts mainly in the carbon cycle in soil that has attracted considerable interest due to the aspect of land use in the release of carbon dioxide (CO₂) into the atmosphere through human activity, for example, agricultural expansion in areas under natural vegetation. The determination of the optical properties of the organic matter is an important tool for the understanding of its structure. In this context, this study aimed to characterize the SOM of the Amazon region employing Spectroscopy Laser Induced Fluorescence (LIFS) and Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). The results showed that the use of the LIBS technique for the determination of the carbon was effective when compared to conventional elemental analysis technique. Whereas, results of the LIFS showed that humification index (H_{LIFS}) was higher for Transition horizons, allowing inferring that the carbon present in these regions have more complex structures, thus resulting in a higher aromaticity and humification in these samples.

Keywords: soil, organic matter, humification, carbon.

1. Introdução

A Floresta Amazônica fornece importantes serviços ambientais para a humanidade, tais como: alta biodiversidade, regulação do clima, atua no sequestro de carbono e na regulação dos recursos hídricos e nos ciclos de nutrientes (Coe et al., 2013). Mudanças induzidas pelo uso e ocupação do solo, afeta diretamente a integridade física dos solos da região da Amazônia, em que o desmatamento influencia significativamente o clima regional, provocando mudanças importantes no balanço hídrico, na evapotranspiração de plantas, levando a perdas no balanço de carbono e precipitação atmosférica para a região afetada (Coe et al. 2013; Neill et al. 2013). Fatores estes, que ocasionaram mudanças físicas e químicas na estrutura e composição da vegetação, principalmente do solo. No solo a matéria orgânica é um importante constituinte, sendo que a sua principal via de formação ocorre por meio da decomposição e transformação de biomoléculas alóctone e autóctone de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente (Rocha et al. 2004; Rodríguez; Núñez, 2011).

Desta maneira, a determinação das propriedades ópticas da matéria orgânica é uma importante ferramenta para a compreensão estrutural das frações húmicas. A técnica de espectroscopia de fluorescência induzida por laser aplicada aos solos é uma técnica recente e demonstrou ser eficaz na análise da MOS proporcionando resultados rápidos, limpos, e em condições naturais (Milori et al. 2011). Ao empregar o LIFS é possível determinar o teor de húmus, que está relacionada com a concentração de estruturas rígidas de carbono de grupos quinona e anéis aromáticos presentes na amostra. Outra técnica importante para análises ambientais é a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser. É uma técnica espectro analítica que analisa a emissão espectral de plasma por meio de análise quimiométrica dos dados a fim de compreender a física e a química do processo de ablação do plasma, com o intuito de identificar e quantificar os átomos e íons presentes na amostra. Trata-se de uma técnica em que a maioria das amostras não precisa de um pré-tratamento antes da análise, ou seja, no LIBS requer pouca ou nenhuma preparação da amostra, fornecendo resultados em tempo-real e sendo necessária pequena quantidade da amostra para ser analisada (Harmon et al. 2013). Frente a esse contexto, o objetivo desse trabalho foi analisar as características da matéria orgânica de solos amazônicos empregando a Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser e a Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser.

2. Materiais e Métodos

2.1. Área de Estudo

O solo em estudo está localizado na região de Barcelos, próximo ao rio Demeni, Amazonas, com a predominância de solos denominados Espodossolos. A matéria orgânica produzida nas camadas superficiais desse tipo de solo é transferida em profundidade, através dos horizontes arenosos, ocorrendo um acúmulo nos perfis de Transição (horizontes Bh espódicos) os quais podem variar de 1 a 3 metros. A distribuição vegetal da área de estudo, consiste de dois biomas, uma Floresta Ombrófila Densa e um Campo aberto.

2.1.1. Amostragem e preparação das amostras de solos

As amostras foram coletadas dos horizontes de solos do tipo espodossolos na região de Barcelos, Amazonas. Os procedimentos de amostragem, preservação e preparação das amostras seguiram métodos oficiais. As amostras de solos foram homogeneizadas e passadas em uma peneira de 106 μm (150 mesh) antes da realização das análises. Foram preparadas em pastilhas de 1 cm de diâmetro e 2 mm de espessura contendo 0,5 g de amostra de solo seco para as análises no LIFS e no LIBS.

2.2. Caracterização dos Solos

2.2.1. Análise elementar

A determinação de carbono do solo foram realizadas em duplicata, utilizando-se 10 mg de amostras de solo inteiro. O equipamento empregado foi um analisador elementar da marca Perkin Elmer modelo 2400, pertencente à Embrapa Instrumentação.

2.2.2. Espectroscopia de Fluorescência Induzida a Laser

A caracterização por Fluorescência induzida a laser foi realizada empregando um Sistema desenvolvido pela EMBRAPA (2003) com excitação de fluorescência por um laser de argônio em 405 nm com 20 mW potência, resolução de 10 nm e com faixa de aquisição de 420 a 800 nm.

2.2.3. Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser

Para análise da Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser, foi empregado um sistema comercial de bancada da Ocean Optics, modelo LIBS2500plus, contendo uma fonte a laser de Nd:YAG (emissão em 1064 nm) e um conjunto de sete espectrômetro, que por meio de fibras ópticas captam o espectro de 188 a 966 nm, com uma resolução óptica de 0,1 nm. Para aquisição de cada espectro, foram dados 30 tiros em cada face das pastilhas contendo as amostras de solo.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estudos da Fluorescência Induzida a Laser (LIFS)

A Espectroscopia de LIFS foi aplicado as amostras de solos da região de Barcelos para avaliar o índice de humificação da MOS, por meio da determinação do índice de humificação (H_{LIFS}), que é obtido através do cálculo

da razão entre o valor da área sob o espectro de emissão de fluorescência com a excitação em 405 nm (ACF) e o valor de carbono (C) presente na amostra de solo, conforme a metodologia proposta por Milori et al. (2006). O índice de humificação (H_{FIL}) obtido por meio da técnica de Fluorescência Induzida a Laser para as amostras de solos inteiros estão representados na Figura 1.

Na Figura 1(a) pode-se verificar que o índice de humificação aumenta com o decorrer da profundidade, principalmente nos perfis de transição, o mesmo comportamento pode ser observado na Figura 1(b). Esse aumento observado do índice de humificação com a profundidade pode ser atribuído a dois fatores: primeiro, a contribuição de matéria orgânica fresca à superfície do solo, causando um efeito de diluição da matéria orgânica mais resistente, ou segundo, estar relacionados com a percolação natural das substâncias húmicas solúveis, fazendo com que há acumulação de material mais humificado no decorrer da profundidade, e acumulando nos perfis de transição, conforme verificado na Figura 1.

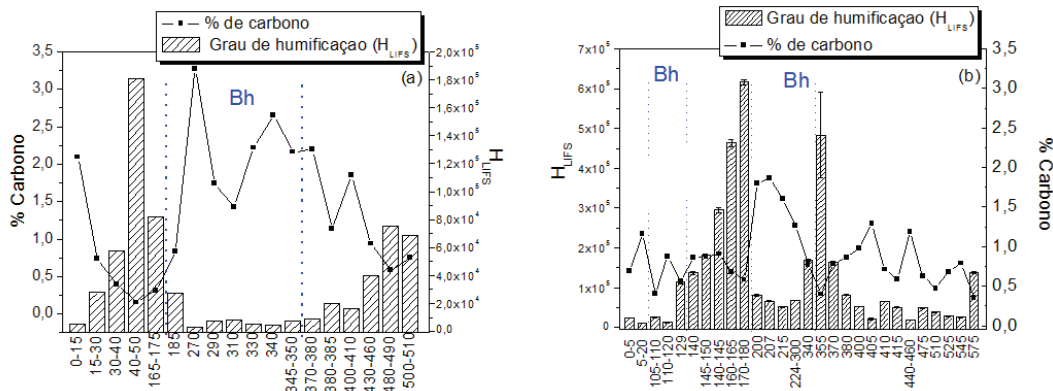


Figura 1. Valores de H_{FIL} e %C obtido para as amostras de diferentes perfis de: (a) Floresta e (b) Campo.

3.2. Estudo da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS)

A Figura 2 (a) apresenta o espectro do pico do carbono em 193 nm obtido para a amostra de Floresta (perfil de 0 a 15 cm). A Figura 2 (b) ilustra o espectro do pico do carbono para a amostra de Campo (perfil de 0 a 15 cm). Vale ressaltar, que foi escolhido esse pico do carbono para a análise, uma vez que não foi possível verificar a interferência dos picos de emissão iônica do Al II (193,04 nm) e atômica Al I (193,58 nm). No entanto, caso as amostras apresentasse a interferência desses picos do alumínio, a Embrapa desenvolveu um método de análise capaz de eliminar esse tipo de interferência (Nicolodelli et al. 2014).

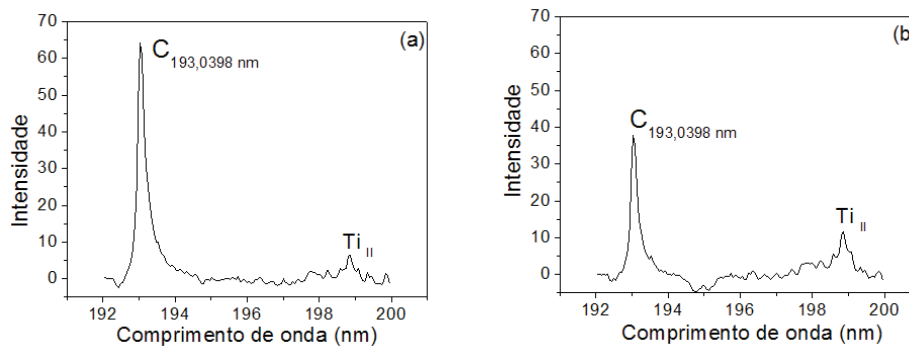


Figura 2. Espectro apresentando o pico do carbono em 193 nm para as amostras: (a) Floresta (0 a 15 cm) e (b) Campo (0 a 15 cm).

Ao realizar o tratamento estatístico nas amostras pode-se observar que houve uma boa correlação ($R = 0,93$ e $R = 0,83$ para Floresta e Campo, respectivamente) com os resultados obtidos pelo LIBS com os dados obtidos pela Análise elementar, conforme apresentado na Figura 3.

Os resultados para essa técnica são preliminares, no entanto, a princípio a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser está se mostrando ser uma técnica semi-quantitativa capaz de avaliar a quantidade de carbono presente nas amostras de solos. Principalmente para esse tipo de solo, em que não foi possível verificar a interferência do íon alumínio no pico do Carbono 193,03 nm demonstrando assim, ser uma importante técnica para aplicações ambientais, visto que trata-se de uma técnica rápida e que não há necessidade de um preparo das amostras para a sua determinação.

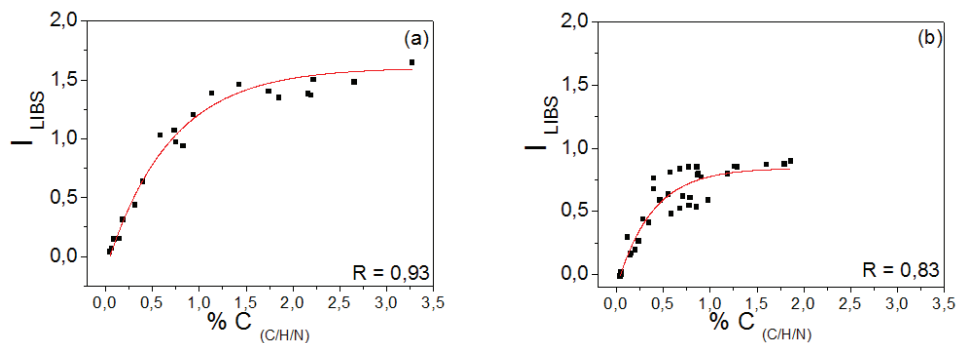


Figura 3. Gráfico de correlação entre a %Carbono com a Intensidade obtida pelo LIBS para o pico 193 nm para as amostras: (a) Floresta e (b) Campo.

4. Conclusões

Conclui que os maiores índice de humificação (H_{LIBS}) foram observados nos horizontes de Transição, permitindo inferir que o carbono presente nessas regiões possuem estruturas mais complexas, resultando assim uma maior aromaticidade e humificação nessas amostras. Com relação aos dados apresentados da Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido, são resultados preliminares, os quais mostraram serem importantes, visto que a priori as amostras não tem a interferência do íon alumínio na região de 193,03 nm, demonstrando assim a viabilidade do uso dessa técnica para se propor um modelo capaz de avaliar o carbono nessas amostras.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1; projeto nº 2011/03250-2 e processo nº 2013/13013-3) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro.

Referências

- COE, M. T.; MARTHEWS, T. R.; COSTA, M. H.; GALBRAITH, D. R.; GREENGLASS, N. R.; IMBUZEIRO, H. M. A.; LEVINE, N. M.; MALHI, Y.; MOORCROFT, P. R.; MUZA, M. N.; POWELL, T. L.; SALESKA, S. R.; SOLORZANO, L. A.; WANG, J. Deforestation and climate feedbacks threaten the ecological integrity of south-southeastern Amazonia *Philosophical Transactions The Royal Society*, 368, 01-55, 2013.
- HARMON, R. S.; RUSSO, R. E.; HARK, R. R. Application of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. *Spectrochimica Acta Part B* 87, 11-26, 2013.
- MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. "Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy". *Soil Science Society of America Journal*, 70, 57-63, 2006.
- MILORI, D. M. B. P.; SEGNINI, A.; SILVA, W. T. L.; POSADAS, A.; MARES, V.; QUIROZ, R.; MARTIN-NETO, L. Emerging techniques for soil carbon measurements. *Research Program on Climate Change, Agriculture and Food Security*, nº 2, 2011.
- NEILL, C.; COE, M. T.; RISKIN, S. H.; KRUSCHE, A. V.; ELSENBEER, H.; MACEDO, M. N.; MCHORNEY, R.; LEFEBVRE, P.; DAVIDSON, E. A.; SCHEFFLER, R.; FIGUEIRA, A. M. S.; PORDER, S.; DEEGAN, L. A. Watershed responses to Amazon soya bean cropland expansion and intensification. *Philosophical Transactions The Royal Society*, 368, 04-25, 2013.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A.; *Introdução a Química Ambiental*. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2004.
- RODRÍGUEZ, F. J.; NÚÑEZ, L. A. Characterization of aquatic humic substances. *Water and Environment Journal*, 25, 25163-170, 2011.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B. S.; CABRAL, J. S.; VILLAS-BOAS, P. R.; SENESI, G. S.; SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MILORI, D. M. B. P.; Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. *Applied Optics*, 53, 2170-2176, 2014.