



## AVALIAÇÃO DA IDADE DE SOLOS USANDO A TÉCNICA LIBS

R.A. Romano<sup>1,3</sup>, C.H. dos Santos<sup>2,3</sup>, D.M.B.P. Milori<sup>3</sup>, P.R. Villas-Boas<sup>3</sup>

- (1) Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, renan.romano@gmail.com
- (2) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, cleberhilario@gmail.com
- (3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br, paulino.villas-boas@embrapa.br

**Resumo:** O estudo de cronosequências é de fundamental importância para entender o desenvolvimento de solos ao longo de períodos de décadas à milhares de anos. A idade de formação do solo possui relação direta com a quantidade de nutrientes disponível para as plantas. A determinação da idade de solos é, em geral, bastante trabalhosa, podendo ser realizada por meio de técnicas tais como retirada de anéis de árvores e análise de <sup>14</sup>C de horizontes medianos, porém com baixa acurácia e alto custo, respectivamente. Neste estudo, LIBS é apresentado como uma alternativa para avaliar a idade de solos por meio das emissões dos elementos químicos presentes nas amostras, reduzindo assim tempo de análise. Por meio de um teste estatístico de comparação de médias (Teste de Tukey), pode-se inferir que algumas linhas de emissão contribuem para diferenciação entre grupos. Sendo assim, o espectro todo foi utilizado para a realização de um estudo de componentes principais (PCA), em que foi possível separar grupos de idades bastante distantes, apesar da confusão entre solos de idades próximas.

**Palavras-chave:** espectroscopia com plasma induzido por laser, LIBS, cronosequência, idade de solos.

### ANALYSIS OF THE POTENTIAL OF LIBS TECHNIQUE IN ESTIMATING SOIL AGE

**Abstract:** The study of chronosequence is of fundamental importance for understanding the development of soils over long periods, from decades to thousands of years. The soil age formation is related to the quantity of available nutrients for plants. Usually soil age determination is laborious and can be performed by techniques such as a removal of tree rings and <sup>14</sup>C analysis of median horizons, which have low accuracy and high cost, respectively. In this study, LIBS was employed as an alternative to estimate the age of soils through emission lines of chemical elements in the samples, thus reducing analysis time. By means of a statistical test for comparing averages (Tukey's Test), we found that several emission lines contribute to differentiating groups of soil ages. After applying principal component analysis (PCA) to whole spectra, groups of distant ages were distinguished, but confusion was observed between soils of median ages.

**Keywords:** laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS, chronosequence, soil age.

## 1. Introdução

A formação do solo - pedogênese - é uma ação combinada de processos químicos, físicos e biológicos, tais como: clima, material de origem, organismos, tempo e relevo. A ordem e intensidade desses fatores determinam o tipo de solo (GOLDBERG; MACHAIL, 2006). Durante a pedogênese ocorrem algumas das principais mudanças nas propriedades do solo devido à variação gradual da disponibilidade de elementos como o fósforo e o nitrogênio. Estas variações ocorrem conforme o aumento da idade do solo, e devido à erosão, lixiviação e ação de microrganismos. As cronosequências são solos que tem o mesmo material de origem, clima, topografia e vegetação, mas diferem na sua idade de formação. O estudo destas permite avaliar o desenvolvimento de solos durante longos períodos de tempo (TURNER, 2012).

Calcular a idade do solo é um trabalho bastante complexo. Algumas técnicas empregadas atualmente para este fim necessitam da retirada de anéis de troncos de árvore para análise, e são comumente utilizadas para a análise de solos jovens. Para análise de solos antigos a técnica empregada é a análise de <sup>14</sup>C de horizontes medianos (TURNER, 2012). Ambas as técnicas não permitem boa acurácia, já que é difícil não apenas encontrar árvores nativas desde a formação deste solo, como também analisar <sup>14</sup>C dos horizontes medianos em solos jovens. Visando buscar alternativas para determinar idades de solos, este estudo avaliou o potencial da técnica LIBS (acrônimo do inglês *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) como uma forma alternativa de se obter esta estimativa de maneira mais simples e rápida. LIBS é uma técnica promissora para análise de solos e tem sido utilizada para análises qualitativas e em alguns casos quantitativas de nutrientes, contaminantes, de concentração de carbono, e

determinação de metais pesados em solos, pois permite obter rapidamente resultados relacionados à composição química (NICOLODELLI, et al., 2014; CREMERS et al., 2006). Além disso, este método possibilita a análise *in situ* do solo, necessita de pouco ou nenhum preparo da amostra, e até o momento não tem sido explorada para determinar idade de solos.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Solos estudados e preparo de amostras

Os solos em estudo são provenientes da Nova Zelândia e tem formação decorrente de atividades vulcânicas, terremotos e alagados. Há um total de oito cordilheiras de dunas com idades de 290, 392 517 787 3384 3903 4422 6500 B.P., do inglês (*Before Present*), sendo a data referência o ano de 1950 (FAIRBANKS et al., 2006). Tais idades foram estimadas tanto pelo método dos anéis de árvores, quanto análise de  $^{14}\text{C}$  de horizontes medianos, e ainda foram feitas médias entre cordilheiras mais recentes e mais antigas devido à dificuldade de cálculo.

Para as medidas com LIBS foram produzidas três pastilhas de solo para cada uma das trinta amostras. Neste preparo, as amostras de solos, previamente secas e peneiradas, são prensadas com 8 toneladas.

### 2.2. Técnica LIBS

LIBS é uma técnica espectroanalítica que permite a análise multielementar de uma amostra por meio de uma única medida (CREMERS et al., 2006). Com a focalização do laser em uma pequena área da superfície da amostra, ocorre a ablação de pequena quantidade do material por meio do aquecimento provocado pelo laser. A intensidade do laser é tão grande que é também suficiente para excitar os elétrons das espécies atômicas e iônicas presentes no plasma. Com o resfriamento do plasma, os elétrons excitados retornam aos seus estados fundamentais, liberando a energia absorvida na forma de radiação eletromagnética, cujas frequências são características de cada espécie excitada. A identificação dos átomos das amostras se dá pela identificação das linhas de emissão, conferidas em bases de dados, e.g. NIST (KRAMIDA, et al. 2013).

O equipamento utilizado nas medidas LIBS é um sistema LIBS2500+ da Ocean Optics e emprega um laser de Nd:YAG pulsado (Q-switched) operando em 50 mJ de energia com duração de pulso de 8 ns. O diâmetro do feixe do laser é de 0,5 mm aproximadamente, e a taxa de repetição é de 10 Hz. O equipamento conta ainda com um detector CCD (Charge-Coupled Device) de 14336 pixels que resolve a faixa espectral de 189-966 nm, com resolução óptica próxima de 0,1 nm. O tempo de atraso (*delay time*) na medida é de 2  $\mu\text{s}$ , ou seja, tempo entre o pulso do laser e o início da aquisição do espectro; e a janela de aquisição é de 2 ms, tempo durante o qual o detector CCD fica aberto para aquisição. Para cada amostra foram feitas sessenta medidas LIBS.

## 3. Resultados e Discussão

Primeiramente foi realizada a exclusão de *outliers* por amostra. Um espectro – correspondente a uma medida LIBS – é considerado *outlier* se o seu produto escalar com o espectro médio (levando em conta todas as medidas) for menor do que a maioria. Em seguida cada espectro não excluído foi separado nas regiões dos 7 espectrômetros. O espectro de cada região foi então normalizado pela correspondente área e juntado novamente de modo a obter o espectro total. Após as correções foi tomado o espectro médio por amostra. Cada ponto espectral foi submetido então à análise de variância (ANOVA), sendo calculados os p-valores pelo teste Tukey de comparação de médias. O resultado do teste indica se há diferença estatística significativa entre um grupo de amostras e os demais.

Na Figura 1 é mostrado o resultado deste teste para a intensidade do pico 588,99 nm de Na I. Nesta figura, o grupo na cor azul apresenta diferença estatística significativa dos grupos na cor vermelha, mas não dos grupos na cor cinza. Deste modo, o grupo de solos com pedogênese recente difere-se do grupo de formação mais antiga. No entanto, entre os grupos de solos com idades próximas não foi possível a diferenciação pelo teste estatístico empregado.

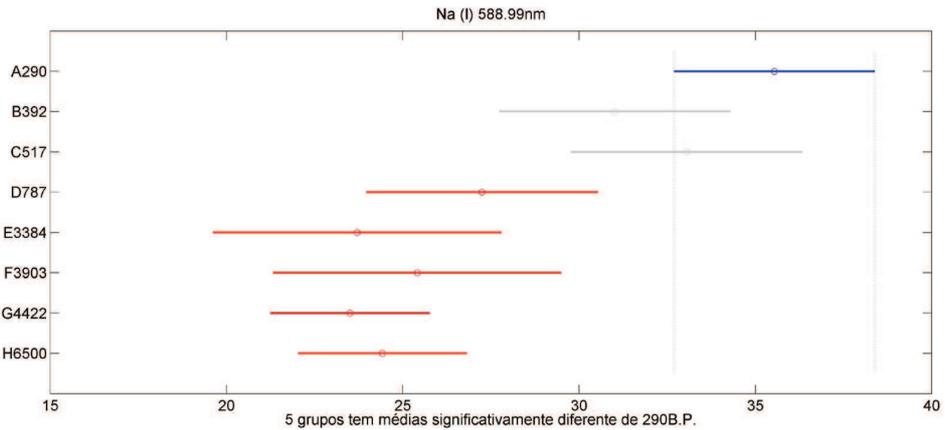


Figura 1. Resultado do teste de Tukey para a intensidade do pico de Na I em 588.99nm. As cores foram escolhidas arbitrariamente. A linha pontilhada mostra os valores extremos do desvio padrão do grupo selecionado na cor azul.

Para avaliar se a combinação de outras linhas de emissão contribui para a diferenciação de grupos de solos de idades diferentes, aplicamos análise de componentes principais (PCA) no espectro inteiro das amostras. Esta técnica permite determinar as direções de maior variância dos dados. A componente de maior variação dos espectros, indicada pela seta na Figura 2, coincide com o “eixo temporal” da idade dos solos. Nessa figura, solos mais jovens (à direita) estão mais distantes dos mais antigos (à esquerda), indicando que a composição química elementar permite avaliar a idade de solos. Entretanto, uma confusão é observada entre solos com idades próximas (centro da Figura 2). Uma possível explicação é que a idade dos solos desta região foi estimada e não determinada pelas técnicas de referência.

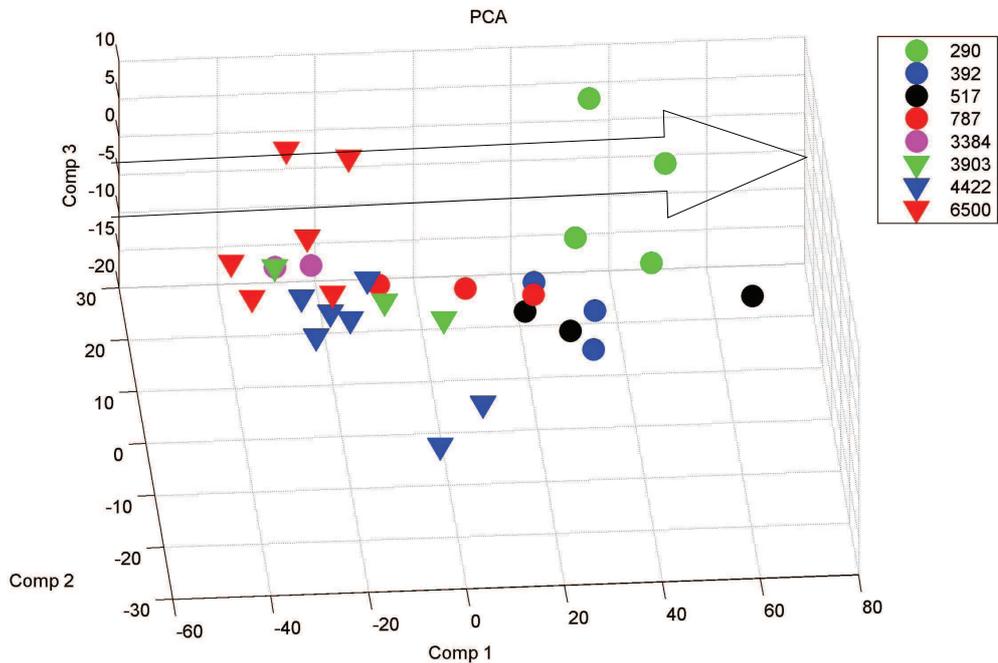


Figura 2. Decomposição do espectro LIBS em três componentes principais utilizando PCA.

Neste trabalho, mostramos que a técnica LIBS em conjunto com análises estatísticas permite avaliar a idade de solos. Uma possível explicação para este resultado é que a composição dos solos varia ao longo do tempo em função da ação combinada de processos físicos, químicos e biológicos. Um exemplo são os processos erosivos que movem grandes quantidades de partículas de rochas de uma região para formar o solo em outra região. Assim a composição da rocha de origem ajuda a determinar a formação do solo destino cuja idade, em tese, pode ser estimada pelo período em que a erosão ocorreu.

#### 4. Conclusões

Assim como no teste de significância estatística de Tukey, a análise de componentes principais nos mostra que a técnica LIBS tem potencial não só em diferenciar grupos de solos de diferentes idades como também para avaliar a idade destes por meio da emissão dos elementos químicos presentes nas amostras. Existe ainda certa confusão entre grupos com idades próximas. Esta confusão pode ter sido causada pela técnica de referência utilizada, já que nestes grupos a idade não foi calculada, mas sim estimada por outros grupos mais jovens e mais antigos.

Além disso, conclui-se ainda que LIBS pode também dar informações a níveis elementares sobre quais elementos contribuem para cada região de idades separadamente. Podendo ainda determinar como o solo foi formado caso seja compreendida a composição das rochas da vizinhança.

#### Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1) e à Embrapa Instrumentação (projetos 04.11.10.004.00.00) pelo apoio financeiro. Ao IFSC - USP pelo apoio acadêmico.

#### Referências

- CREMERS, D.A.; YUEH, F-Y.; SINGH, J.P.; ZHANG, H.; Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- FAIRBANKS R.G.; CHIU, T-C.; CAO, L.; MORTLOCK, R.A.; KAPLAN, A.; Rigorous quality control criteria for screening coral samples and radiocarbon calibration data based on  $^{14}\text{C}$ ,  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$  dated corals. *Quaternary Science Reviews*, 25, p. 3084-3087, 2006.
- GOLDBERG and MACHAIL. *Practical and Theoretical Geoarchaeology*. Inglaterra: Ed. Blackwell, 2006
- KRAMIDA, A.; RALCHENKO, Y.; READER, J.; NIST ASD Team. National Institute of Standards and Technology (NIST) Atomic Spectra Database (ver. 5.1). 2013. Disponível em: <[http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)>. Acesso em: 29 agosto 2014.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B.S.; CABRAL, J.S.; VILLAS-BOAS, P.R.; SENESI, G.S.; SANTOS dos, 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*, 10, p.2170-2176, 2014.
- TURNER, B.L.; CONDRON, L.M.; WELLS, A.; ANDERSEN, K. M.; Soil nutrient dynamics during podzol development under lowland temperate rain forest in New Zealand, *Catena*, p. 52, 2012.