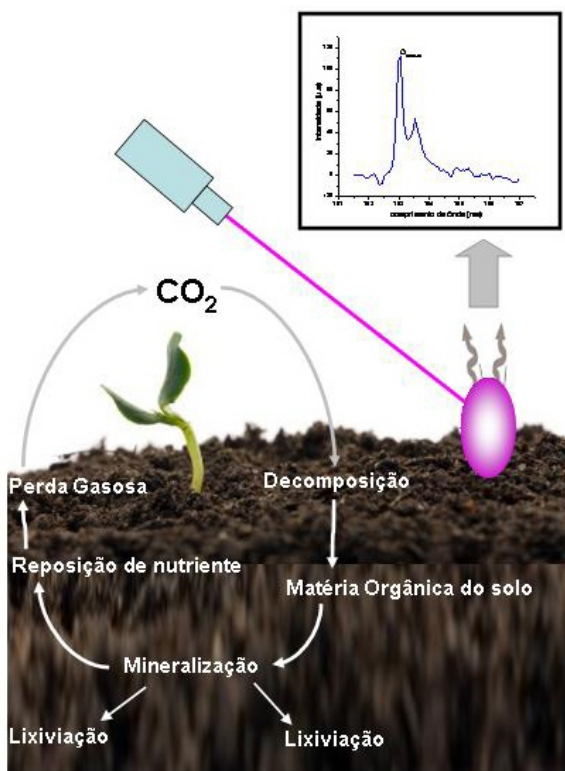


Aplicação da espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) na quantificação de carbono em amostras de solo intacto



ISSN 1678-0434

Novembro, 2008

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 23

**Aplicação da espectroscopia de
emissão ótica com plasma induzido
por laser (LIBS) na quantificação de
carbono em amostras de solo intacto**

Robson Marcel da Silva
Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Edilene Cristina Ferreira
Ednaldo José Ferreira
Ladislau Martin-Neto

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2008

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452

Caixa Postal 741

CEP 13560-970 - São Carlos-SP

Fone: (16) 2107 2800

Fax: (16) 2107 2902

<http://www.cnpdia.embrapa.br>

E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,

Dr. João de Mendonça Naime,

Dr. Washington Luiz de Barros Melo

Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso

Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane

Capa foto montagem: Edilene Cristina Ferreira

Editoração eletrônica: Manoela Campos

1ª edição

1ª impressão (2008): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.

Embrapa Instrumentação Agropecuária

S586a Silva, Robson Marcel da

Aplicação da espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) na quantificação de carbono em amostras de solo intacto. / Robson Marcel da Silva, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Edilene Cristina Ferreira, Ednaldo José Ferreira, Ladislau Martin-Neto. – São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008.

14 p. – (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, ISSN 1678-0434; 23).

1. LIBS. 2. Quantificação de carbono. 3. Solos tropicais. 4. Análise de solos. 5. Ciência do Solo. I. Milori, Débora Marcondes Bastos Pereira. II. Ferreira, Edilene Cristina. III. Ferreira, Ednaldo José. IV. Martin-Neto, Ladislau. V. Título. VI. Série.

CDD 21 ED 631.4

© Embrapa 2008

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
1. Introdução	7
2. Materiais e métodos	9
2.1 Amostras de solo	9
2.2 Análise de Carbono Total	10
2.3 O sistema LIBS.....	11
3. Resultados e Discussões	12
Conclusões	15
Referências	15

Aplicação da espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) na quantificação de carbono em amostras de solo intacto

Robson Marcel da Silva¹

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori²

Edilene Cristina Ferreira³

Ednaldo José Ferreira⁴

Ladislau Martin-Neto⁵

Resumo

Os solos representam um importante componente no ciclo biogeoquímico do carbono, armazenando cerca de quatro vezes mais carbono que a biomassa vegetal e quase três vezes mais que a atmosfera. Assim, a quantificação de carbono do solo em condições de campo é um desafio importante relacionado ao ciclo de carbono e às mudanças climáticas globais.

Laser Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS é uma técnica analítica avançada para análise elementar semiquantitativa baseada na medida da emissão de espécies excitadas em um plasma produzido por um laser. As principais vantagens da técnica são: necessidade de pouco ou nenhum tratamento prévio da amostra e rapidez na obtenção dos resultados. Recentemente, propostas de calibração de sistemas LIBS visando a realização de medidas quantitativas começaram a ser publicadas.

O objetivo deste trabalho foi calibrar um sistema LIBS para realizar medidas quantitativas de carbono em solos tropicais com o mínimo de preparo de amostra. A curva de calibração obtida conseguiu fazer a predição do teor de carbono de amostras desconhecidas com um erro em torno de 0,1%. Este resultado mostra o grande potencial da utilização de sistemas LIBS para medidas quantitativas de carbono em condições de campo para solos tropicais.

Termos de indexação: LIBS, análise de solos, quantificação de carbono, solos tropicais.

¹Química, Bacharel, Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP, robson@cnpdia.embrapa.br

²Física, Dra., Pesquisadora, Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP, debora@cnpdia.embrapa.br

³Química, Dra, Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP, edilene@cnpdia.embrapa.br

⁴Ciências da Computação, MSc, Analista, Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP, ednaldo@cnpdia.embrapa.br

⁵Físico, Dr., Pesquisador, Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP, martin@cnpdia.embrapa.br

Aplication of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) to quantify carbon content in whole soil samples

Robson Marcel da Silva¹

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori²

Edilene Cristina Ferreira³

Ednaldo José Ferreira⁴

Ladislau Martin-Neto⁵

Abstract

Soils are an important component in the biogeochemical cycle of carbon, storing about four times more carbon than biomass plants and nearly three times more than the atmosphere. Thus, soil carbon quantification in field conditions is an important challenge related to carbon cycle and global climatic changes.

Laser Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS is an advanced analytical technique for elemental semiquantitative determination based on direct measurement of optical emission of excited species on a laser induced plasma. The main advantages of the technique are: little or no previous treatment of samples and results obtained very quickly. Recently, several proposals for calibration of LIBS systems aiming quantitative determination of elements have been published.

The goal of this work is to calibrate a LIBS system to carry out quantitative measures of carbon in tropical soils with minimum of previous sample treatment, near their natural state. The obtained calibration curve was able to predict carbon content for unknown samples with error around 0.1%. This result shows the great potential of using LIBS systems for quantitative carbon measurements in tropical soils under field conditions.

Index terms: LIBS, soil analysis , carbon content, tropical soil.

Introdução

Os solos representam um importante componente no ciclo biogeoquímico do carbono, armazenando cerca de quatro vezes mais carbono que a biomassa vegetal e quase três vezes mais que a atmosfera (CLIMATE..., 2001). Por isso os solos podem atuar como fonte ou dreno de carbono para a atmosfera, dependendo das condições naturais e, sobretudo, do tipo de manejo adotado.

A exploração agrícola geralmente promove um aumento na taxa de oxidação da matéria orgânica do solo - MOS, favorecendo as emissões de CO_2 . Em solos de clima temperado, metade do conteúdo inicial de carbono do solo é perdida em um intervalo de 50 a 100 anos de cultivo, sendo que em ambientes tropicais as perdas podem ser ainda maiores (FELLER e BEARE, 1997). Por outro lado, existem evidências de que práticas conservacionistas, como determinadas técnicas de plantio direto, pastagens bem manejadas, florestas plantadas e sistemas agroflorestais, podem reduzir drasticamente estas perdas, mantendo os níveis de matéria orgânica dos solos - MOS ou até mesmo aumentando-os (REE et al., 2001). Dessa forma, tanto para práticas agrícolas como para monitoramento ambiental há uma crescente demanda por inventários de carbono mais aperfeiçoados e economicamente viáveis.

Os métodos utilizados para determinação de carbono em amostras de solos são baseados na destruição da matéria orgânica para conversão de todo o carbono da amostra em CO_2 , o qual é medido direta ou indiretamente. Essa oxidação pode ser feita por via seca ou via úmida. Na oxidação por via seca um sensor apropriado é utilizado para medir o carbono desprendido da amostra durante o processo de combustão.

Um exemplo de oxidação por via úmida é o método do dicromato, onde dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em solução ácida é utilizado para a oxidação quantitativa de carbono. A determinação da quantidade de íons Cr^{3+} reduzidos pode ser feita indiretamente pela titulação dos íons dicromato em excesso com íons Fe^{2+} (CLAESSEN, 1997) ou pela determinação direta da quantidade de íons Cr^{3+} por colorimetria (TEDESCO et al., 1985; CANTARELLA et al., 2001). A oxidação por via úmida, embora simples e de baixo custo, apresenta desvantagens relacionadas à acurácia, lentidão e geração de resíduos tóxicos como as soluções ácidas contendo cromo no seu estado de oxidação mais tóxico (MACHADO et al., 2003).

Nesse contexto, a possibilidade de promover a determinação do carbono em amostras sólidas sem qualquer ou com o mínimo de tratamento prévio da amostra pode ser vista como uma alternativa bastante interessante. De um modo geral, a análise direta de sólidos apresenta vantagens importantes quando comparada aos procedimentos convencionais (KURFURST, 1998):

- (1) simplifica a etapa de pré-tratamento da amostra diminuindo-se o tempo gasto nessa etapa, possibilitando o aumento da frequência analítica;
- (2) minimiza os riscos de contaminação devido ao uso de quantidades reduzidas de reagentes, pouca manipulação;
- (3) minimização das perdas do analito de interesse;
- (4) pode reduzir a periculosidade quando aliada ao fato de não se utilizar reagentes tóxicos ou corrosivos e, conseqüentemente, menor geração de resíduos;

(5) maior poder e detecção em termos absolutos, uma vez que as amostras não são diluídas,

(6) possibilidade de se analisar pequena quantidade de amostra.

Uma área emergente da química analítica tem buscado a simplificação dos métodos de determinação por meio da utilização de técnicas espectroscópicas com amostragem direta. Entretanto, o conhecimento acerca da análise direta por espectrometria atômica ainda é pequeno, principalmente para as técnicas que utilizam a amostragem por laser. Nos últimos 15 anos o emprego de laser para a amostragem e para a análise direta tem despertado grande interesse da comunidade científica mundial, particularmente devido ao grande avanço da indústria de componentes ópticos e eletrônicos no desenvolvimento e na miniaturização de lasers.

A técnica LIBS - Laser Induced Breakdown Spectroscopy é uma técnica espectroanalítica que emprega um laser pulsado de alta irradiância, da ordem de GW.cm^{-2} , o qual focalizado sobre a superfície da amostra promove uma microamostragem por ablação e subsequente excitação dos átomos presentes em um microplasma induzido durante a ablação. O termo “breakdown” refere-se a um fenômeno coletivo relacionado à ruptura dielétrica das ligações moleculares do material, que ocorre anteriormente à formação do plasma e envolve propriedades da amostra, tais como elasticidade e compressibilidade (SANTOS JUNIOR et al., 2006).

O microplasma formado atinge temperaturas da ordem de 10000 K. Átomos, íons e fragmentos de moléculas, que foram excitados no microplasma, durante a relaxação emitem radiação em comprimentos de onda característicos o que possibilita a descrição qualitativa dos componentes da amostra.

Um esquema típico de um sistema LIBS é mostrado na Figura 1. O sistema é composto por uma fonte de energia, um laser, lentes focalizadoras, unidade de detecção (espectrômetro) e um microcomputador para controle e processamento dos dados.

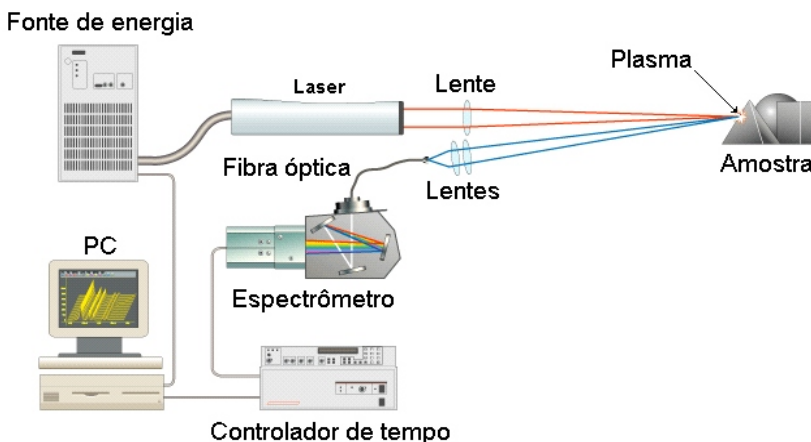


Fig. 1. Esquema de um sistema LIBS (Figura adaptada de <http://www.appliedphotonics.co.uk.>).

A utilização de pequenas massas de amostras (tipicamente 1 g), bem como a possibilidade de realizar determinações rápidas (0,5 min) de forma direta e *in situ* são características que colocam LIBS no alvo dos interesses analíticos atuais (SANTOS JUNIOR et al., 2006). Outra característica atraente da técnica é a possibilidade de fazer medidas a distância utilizando-se sondas e/ou telescópios, já que a distância focal entre o laser incidente e amostra pode variar grandemente, possibilitando maior segurança ao analista em ambientes de alta periculosidade e em locais geralmente impeditivos para outras técnicas analíticas (BULAJIC et al., 2002; SALLE et al., 2005; DELUCIA et al., 2005; POTTS et al., 2003). Com essas configurações, LIBS tem sido utilizada para identificação de explosivos além compostos químicos e biológicos perigosos (LASER..., 2007; REHSE et al., 2007; MUNSON et al., 2005).

Apesar das suas atraentes características LIBS ainda apresenta altos limites de detecção comparados com os que são obtidos em técnicas espectroscópicas bem estabelecidas. Também tem sido relatada a baixa precisão estreitamente correlacionada com a heterogeneidade das amostras (sem preparo prévio) e que é intensificada pela pequena quantidade amostrada (PAUWELS et al., 1994). Nesse contexto, superar essas barreiras, viabilizando o emprego de LIBS para a determinação de carbono em amostras intactas de solo foi objetivo do presente trabalho.

2 Materiais e Métodos

Amostras de solo

As amostras foram coletadas em uma fazenda experimental no município de Lins, no Estado de São Paulo, com longitude 49°50'W, latitude 22°21'S e altitude média de 440 m, situado ao lado direito da estação de tratamento de esgoto operada pela Sabesp, na Unidade de Negócios do Baixo Tietê e Grande no município de Lins.

O clima do local foi classificado como Cwa, caracterizado como mesotérmico de inverno seco. A temperatura média estimada durante o período experimental foi de 22°C no mês mais quente e de 18°C no mais frio e a precipitação anual variou de 1100 a 1300 mm.

O solo da área experimental é um Argissolo Vermelho Distrófico Latossólico, de textura, média argilosa, cultivado com capim-Bermuda Tifton 85. O plantio do capim foi realizado em janeiro de 2002, quatro meses após a aplicação de 2,0 ton ha⁻¹ de calcário dolomítico não sendo realizada qualquer fertilização, bem como correção da acidez do solo até o início dos experimentos em janeiro de 2003.

Todas as parcelas dos seis tipos de amostras utilizadas receberam anualmente as mesmas quantidades de fertilizante mineral potássico (na forma de cloreto de potássio) e fosfatado (na forma de superfosfato simples). Somente as doses na forma de nitrato de amônio variaram de 0 a 520 kg ha⁻¹ ano⁻¹, conforme o tratamento. Todos os fertilizantes minerais foram distribuídos manualmente, imediatamente após os cortes do capim.

As amostras de solo foram classificadas da seguinte forma:

(1) E0 - irrigação com efluente de esgoto tratado e 0% (0 kg ha⁻¹ ano⁻¹) da dose recomendada da fertilização nitrogenada mineral (FNM) para o capim Tifton - 85;

(2) E33 - irrigação com efluente de esgoto tratado e 33% ($171,6 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM;

(3) E66 - irrigação com efluente de esgoto tratado e 66% ($343,2 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM;

(4) E100 - irrigação com efluente de esgoto tratado e 100% ($520 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM;

(5) SI - sem irrigação e sem FNM;

(6) W100 - irrigação com água de consumo e 100% ($520 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM.

O experimento foi desenvolvido desta forma com o objetivo de avaliar o efeito da utilização de efluente de esgoto tratado como água de irrigação e seu impacto na agricultura.

As amostras foram coletadas na primeira quinzena de maio de 2006. O solo foi coletado por meio de trado holandês desde a superfície até, em geral, 100 cm de profundidade. Foram coletadas, nas parcelas experimentais, amostras de solo das camadas superficiais (0-10 e 10-20 cm) e subsuperficiais (20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm). Coletando-se dessa forma foi possível obter um gradiente no teor de carbono das amostras. Ao final, foram obtidos seis conjuntos com seis amostras de solo cada, totalizando 36 amostras.

Depois de coletadas, as amostras de solos passaram por uma limpeza manual cuidadosa para retirar as raízes, restos de folhas. A seguir as amostras foram secas à temperatura ambiente e passadas em peneira de malha de $212 \mu\text{m}$ para a obtenção da fração da chamada terra fina seca ao ar.

Para obtenção de amostras mais homogêneas um procedimento de moagem criogênica foi utilizado. Após a moagem, foram feitas pastilhas com massa de aproximadamente 0,5 g de todas as amostras de solo utilizando-se uma prensa hidráulica aplicando-se uma carga de 14 ton. (Fig. 2).



Fig. 2. Pastilha de solo em comparação com uma moeda (2,2cm de diâmetro).

Análise de Carbono Total

Para dispor de valores de referência, a quantidade de carbono total nas amostras de solo foi determinada utilizando o método de combustão seca (dry combustion) conhecido pelo acrônimo em inglês TOC - Total Organic Carbon. Para essas determinações foi utilizado o equipamento "Total Organic Carbon

Analyser", modelo TOC-V CPH, marca Shimadzu, acoplado ao módulo para amostragem de sólidos, modelo SSM-5000 A.

As determinações foram feitas em triplicatas utilizando 100 mg de amostra. As amostras foram oxidadas a 900 °C utilizando um fluxo de 0,3 L min.⁻¹ de oxigênio. A quantidade de carbono foi determinada utilizando radiação infravermelha não dispersiva. Cada medida foi realizada em triplicata para se obter uma estimativa da repetibilidade das determinações.

O Sistema LIBS

Os espectros de emissão das amostras foram obtidos utilizando um sistema LIBS de bancada da "Ocean Optics", modelo LIBS2500plus. O sistema é equipado com um laser de Nd:YAG pulsado (Q-switched) emitindo em 1064 nm com energia de pico de 50 mJ, duração de pulso de 20 ns, diâmetro do feixe do laser (laser spot) em torno de 0,5 mm e taxa de repetição de até 500 Hz; detector CCD (charge-coupled device) de 14336 pixels; sete espectrômetros cobrindo a faixa espectral de 190-980 nm e com resolução óptica em torno de 0,1 nm. O intervalo de tempo entre o pulso do laser e a aquisição do sinal, também chamado de tempo de atraso (delay time) do sistema, é fixo em 2 s. Na Figura 3 pode ser visto o sistema LIBS utilizado.

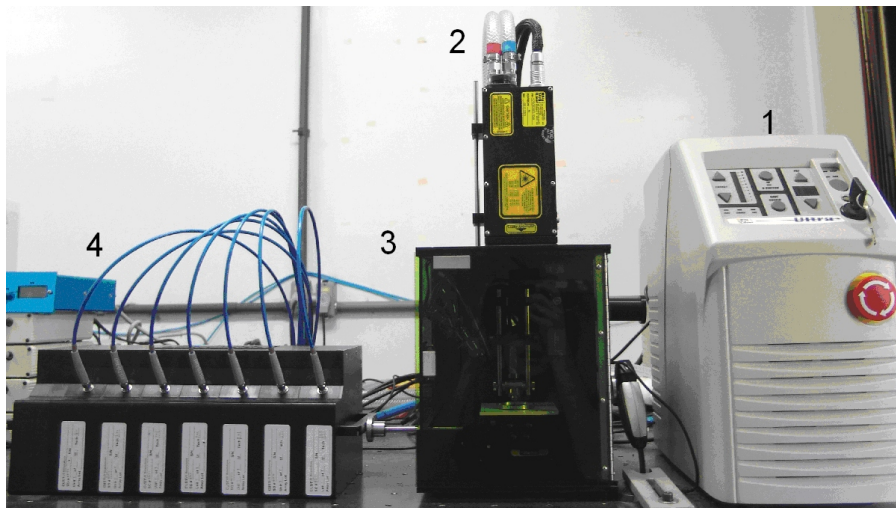


Fig. 3. Sistema LIBS de bancada modelo LIBS2500plus: (1) fonte de energia do laser; (2) laser; (3) câmara de ablação; (4) conjunto de espectrômetros.

Para cada amostra foram feitas 60 medidas, sendo que cada uma correspondia ao acúmulo de 10 tiros utilizando o laser com energia de 50 mJ. Cada uma dessas 60 medidas foi feita em área diferente da pastilha. O elevado número de replicatas experimentais teve por objetivo melhorar a representatividade da amostragem, apesar de já se estar trabalhando com a amostra previamente moída. Todas as medidas foram feitas em condições de laboratório.

O carbono apresenta duas linhas de emissão intensas visualizadas nos espectros LIBS das amostras de solos: 193,03 e 247,80 nm (CREMERS et al., 2001;

Intensas linhas de ferro de difícil resolução (EBINGER et al., 2003). Como os solos tropicais, em particular os Latossolos são solos ricos em ferro, nesse trabalho optou-se por monitorar a linha em 193,03 nm.

A região de trabalho, selecionada em função da linha de carbono, foi a faixa de 190 a 203 nm. Para essa faixa espectral foram aplicados dois procedimentos de correção. O primeiro procedimento consistiu em subtrair de toda faixa espectral de trabalho as intensidades médias do intervalo de 191,55 – 191,71 nm, de forma que todos os espectros iniciassem em zero de intensidade. Esse procedimento foi denominado de correção de offset. O segundo procedimento consistiu em suavizar a inclinação que os espectros apresentavam na região estudada. Para isso uma reta foi ajustada sob a faixa de trabalho (190-203 nm) e a inclinação foi subtraída de todos os espectros.

Todavia a linha 193,03 nm sofre também interferência espectral de uma linha de Al atômico (193,16 nm) de intensidade muito próxima a da linha do C monitorada. Para solucionar essa interferência o espectro foi normalizado pela intensidade de uma linha de Al atômico em 193,53 nm, cuja intensidade dada pela base de dados do “National Institute of Standards and Technology (NIST)”, é muito semelhante a da linha interferente.

A curva de calibração foi ajustada pelo método dos mínimos quadrados utilizando concentrações de carbono determinadas pelo TOC como variáveis independentes e as intensidades das linhas de carbono em 193,03 nm, tomadas após a normalização dos espectros, as variáveis dependentes.

As amostras utilizadas para gerar a curva de calibração foram as dos tratamentos E0, E33, E66, E100 e as amostras dos tratamentos SI e W100 foram utilizadas para validar os modelos.

3 Resultados e Discussão

Os espectros LIBS tendem a apresentar variação significativa do sinal de fundo. Essas variações provocam deslocamentos de intensidade para espectros de uma mesma amostra (offset) e diferentes amplitudes de ruído. Essas flutuações são resultado da interação não linear entre o laser e a amostra. Mesmo para ablação de uma superfície plana e de composição homogênea, pequenas flutuações na intensidade do laser podem causar mudanças significativas na aparência do espectro. Esse efeito é multiplicado por heterogeneidade da amostra, rugosidade na superfície da amostra, ou por partículas suspensas na câmara de amostragem durante o processo de ablação. Dessa forma, uma modelagem adequada do sinal de fundo em LIBS é muito importante para análises quantitativas. Além das flutuações observadas para o sinal de fundo, a região espectral escolhida para determinação do carbono (190-203 nm) apresentou também uma inclinação positiva atribuída à resposta do detector (Fig. 4). O deslocamento espectral foi corrigido para cada replicata. Para essa correção foi efetuada a média das intensidades espectrais na faixa 191,55 – 191,71 nm (intervalo livre de linhas de emissão). O valor da média foi subtraído de todos os pontos do espectro, de forma que todos os espectros iniciassem em zero de intensidade. Todavia, para a correção da inclinação espectral uma reta foi ajustada sob a faixa de trabalho (190-203 nm) e o ângulo correspondente à inclinação foi subtraído para que os espectros apresentassem uma linha base com 00 de inclinação. As grandes amplitudes observadas para o sinal de fundo foram suavizadas pelo alto número de replicatas (60) adotadas para obtenção da média.

Na Figura 4 é mostrado o espectro médio obtido para a amostra de solo SI na profundidade de 0-10 cm utilizando-se a energia máxima do laser (50 mJ) e acúmulo de 10 tiros. Através deste espectro característico é possível visualizar o grande número de linhas de emissão que reflete a grande diversidade elementar da composição de um solo.

Após aplicar as correções espectrais citadas, foi também necessário aplicar um processo de normalização para obtenção da intensidade de carbono livre da intensidade do alumínio, elemento que aparece como interferente espectral na região avaliada (Fig. 5). Para esse procedimento a intensidade de uma linha de emissão de alumínio atômico (193,53 nm) livre de interferência espectral foi considerada e toda região espectral de trabalho foi dividida pela intensidade dessa linha.

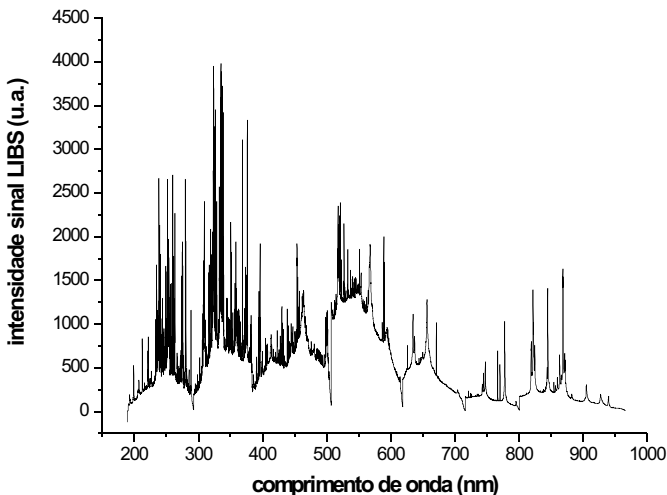


Fig. 4. Espectro obtido para o tratamento SI na profundidade 0-10 cm .

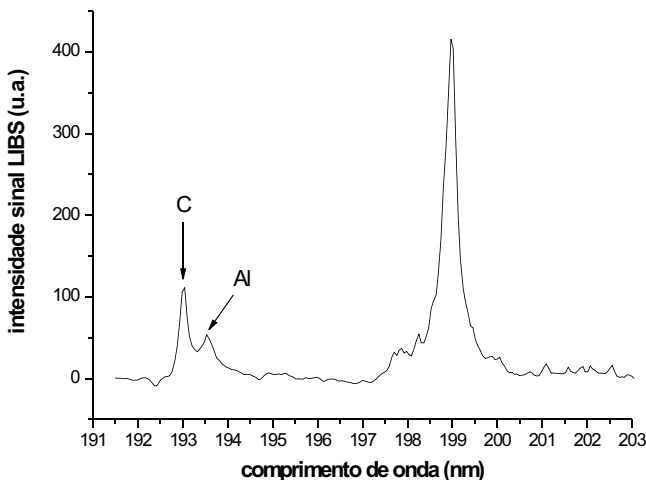


Fig. 5. Espectro ilustrando os picos de emissão de carbono e alumínio utilizados para normalização.

Após a correção e normalização de todos os espectros as intensidades médias das linhas de carbono para as amostras do tratamento E0, E33, E66 e E100 foram correlacionadas com as concentrações de carbono total, previamente determinadas por TOC. Na Figura 6 é mostrado o gráfico do modelo linear ajustado para essa correlação e o respectivo coeficiente de correlação de Pearson. O modelo obtido foi utilizado como calibração para determinação da concentração de carbono nas amostras dos tratamentos SI e W100.

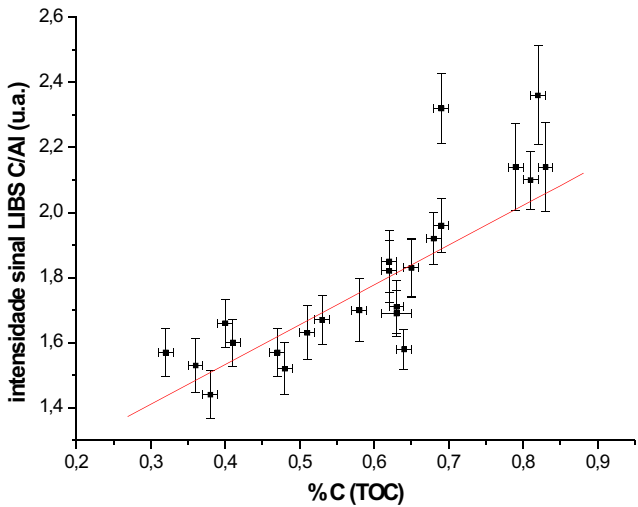


Fig. 6. Regressão linear obtida com os tratamentos E0, E33, E66 e E100

A equação obtida por essa curva foi $Intensidade = 0,93559 + 1,45777 (\%C)$, e o coeficiente de correlação foi 0,84978. O modelo ajustado foi utilizado para determinação de carbono nas amostras dos tratamentos SI e W100. Na tabela 1 são mostradas as concentrações obtidas pelo método proposto comparadas ao valor de referência (determinado por TOC).

Tabela 1. Concentrações de carbono estimadas pelo método proposto e método de referência e o erro médio calculado

Amostra	Profundidade(cm)	C _{TOC} (%)	C _{LIBS} (%)	Erro(%)
SI	0-10	0,84	0,78	0,06
SI	10-20	0,85	0,70	0,15
SI	20-40	0,75	0,56	0,19
SI	40-60	0,65	0,50	0,15
SI	60-80	0,45	0,48	0,03
SI	80-100	0,37	0,39	0,02
W100	0-10	0,83	0,82	0,01
W100	10-20	0,72	0,67	0,05
W100	20-40	0,65	0,47	0,18
W100	40-60	0,62	0,41	0,21
W100	60-80	0,50	0,38	0,12
W100	80-100	0,40	0,33	0,07
Erro médio absoluto				0,10

Observa-se boa concordância entre os resultados do método proposto e do método de referência, pois o erro médio absoluto para a comparação foi de 0,1 %, embora as amostras utilizadas possuam baixíssimos teores de carbono (inferiores a 1%).

Conclusões

O método proposto utilizando a técnica LIBS para quantificação do teor de carbono em amostras de solo apresenta vantagens sobre os métodos convencionais, por ser um método limpo e rápido, dispensando as etapas prévias de oxidação do carbono para posterior quantificação. Além disso, quantidades reduzidas de amostras são necessárias para análise.

Os resultados obtidos com o método LIBS proposto, utilizando amostras naturais de solo para calibração, foram concordantes com os obtidos por TOC, sendo que a comparação dos resultados dos métodos mostrou o erro médio absoluto de 0,1 %.

Referências

BULAJIC, D.; CRISTOFORETTI, G.; CORSI, M.; HIDALGO, M.; LEGNAIOLI, S.; PALLESCI, V.; SALVETTI, A.; TOGNONI, E.; GREEN, S.; BATES, D.; STEIGER, A.; FONSECA, J.; MARTINS, J.; MCKAY, J.; TOZER, B.; WELLS, D.; WELLS, R.; HARITH, M.A. Diagnostics of high-temperature steel pipes in industrial environment by laser-induced breakdown spectroscopy technique: the LIBSGRAIN project. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 57, p. 1181-1192, 2002.

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. V. Determinação da matéria orgânica. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. Cap. 9. p. 173-180.

CLAESSEN, M. E. C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPq, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPq. Documentos, 1). Autoria da 2.edição: Marie Elisabeth Christine Claessen (Organizacao), Washington de Oliveira Barreto (Coordenacao tecnica), Jose Lopes de Paula, Mariza Nascimento Duarte.

CLIMATE Change 2001: the scientific basis (intergovernmental panel climate change). Disponível em:
<http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/wg1/index.htm>. Acesso em: 01 abr. 2007.

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**, Madison, v. 30, p. 2202-2206, 2001.

DELUCIA, F. C.; SAMUELS, A. C.; HARMON, R. S.; WALTERS, R. A.; MCNESBY, K. L.; LAPOINTE, A.; WINKEL JUNIOR, R. J.; MIZIOLEK, A. W. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection. **IEEE Sensors Journal**, New York, v. 5, p. 681-689, 2005.

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**, Madison, v. 67, p. 1616-1619, 2003.

FELLER, C.; BEARE, M. Physical control of soil organic matter dynamics in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v. 79, p. 69-116, 1997.

KURFÜRST, U. **Solid sample analysis**: direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP. Berlin: Springer Verlag, 1998. 456 p.

LASER induced breakdown spectroscopy: a new chemical sensor technology. Disponível em: <<http://www.arl.army.mil/wmrd/LIBS>>. Acesso em: 07 jun. 2007.

MACHADO, P. L. O. A.; BERNARDI, A. C. C.; SANTOS, F. S. **Métodos de preparo de amostras e de determinação de carbono em solos tropicais**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 9 p. (Embrapa Solos. Circular Técnica, 19).

MUNSON, C. A.; DE LUCIA JUNIOR, F. C.; PIEHLER, T.; MCNESBY, K. L.; MIZIOLEK, A. W. Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent stimulants. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 60, p. 1217-1224, 2005.

PAUWELS, J.; HOFMANN, C.; VANDECASTEELE, C. On the usefulness of SS-ZAAS for the microhomogeneity control of CRMS. **Fresenius Journal Of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 348, p. 418-421, 1994.

POTTS, P. J.; ELLIS, A. T.; KREGSAMER, P.; MARSHALL, J.; STRELI, C.; WEST, M.; WOBRAUSCHEK, P. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 18, p. 1297-1316, 2003.

REE, R. M.; BALL, B. C.; CAMPBELL, C. D.; WATSON, C. A. **Sustainable management of soil organic matter**. New York: CABI Publishing, 2001. 439 p.

REHSE, S. J.; DIEDRICH, J.; PALCHAUDHURI, S. Identification and discrimination of *Pseudomonas aeruginosa* bacteria grown in blood and bile by laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 62, p. 1269-1276, 2007.

SALLÉ, B.; CREMERS, D. A.; MAURICE, S.; WIENS, R. C. Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 60, p. 479-490, 2005.

SANTOS JUNIOR, D.; TARELHO, L. V. G.; KRUG, F. J.; MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; VIEIRA JUNIOR, N. D. Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS): fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, [S. l.], v. 24, p. 72-81, 2006.

TEDESCO, M. J.; VOLKWEISS, S. J.; BOHNEN, H. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: UFRGS, 1985. 188 p. (UFRGS. Boletim Técnico, 5).



Embrapa Instrumentação Agropecuária

**Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**

