

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

MARCELO LARSEN DE LIMA TOZO

USO DE MÉTODOS BASEADOS EM LASER
PARA CARACTERIZAÇÃO DA
MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS

SÃO CARLOS – SP

2022

MARCELO LARSEN DE LIMA TOZO

USO DE MÉTODOS BASEADOS EM LASER PARA CARACTERIZAÇÃO
DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Programa de Graduação em Química Tecnológica ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho

SÃO CARLOS – SP

2022



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP
13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 11/2022/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

MARCELO LARSEN DE LIMA TOZO

**USO DE MÉTODOS BASEADOS EM LASER PARA CARACTERIZAÇÃO DA
MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos - Campus São Carlos

São Carlos, 26 de agosto de 2022

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho
Membro da Banca 1	Dra. Lucimar Lopes Fialho
Membro da Banca 2	Dr. Diego Victor de Babos



Documento assinado eletronicamente por **Caio Marcio Paranhos da Silva, Professor(a)**, em 16/09/2022, às 15:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0817967** e o código CRC **0F97D71F**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.034140/2022-33

SEI nº 0817967

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente aos meus pais, que desde sempre deram as melhores oportunidades que poderiam me dar. Eles me deram suporte emocional e financeiro, além de me ajudarem e estarem presentes nos momentos de alegria e de tristeza.

Posteriormente, aos meus irmãos e familiares, principalmente à minha irmã Juliana, que me serviu como inspiração e referência para seguir em frente, independente do desafio.

Queria agradecer, também, aos meus amigos da turma de 2016, dos quais compartilhamos vários momentos de risadas, comemorações e conquistas, dentro e fora da universidade.

Queria agradecer, também, aos meus veteranos do curso de Química, dos quais desde o primeiro dia sempre estiveram disponíveis a auxiliar e orientar seus calouros nos diversos problemas dentro e fora da universidade.

Queria agradecer, também, a minha amiga Fernanda Costa Pinheiro, que desde os meus dias como aluno de Iniciação Científica até hoje, acreditou no meu potencial e incentivou a seguir uma carreira como químico.

Ainda, quero agradecer aos membros do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA) da UFSCar, e aos meus colegas de trabalho da Embrapa Instrumentação, por permitir meu crescimento profissional e exercer diversas atividades como químico.

Quero agradecer também ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho que aceitou me orientar na escrita deste, bem como os examinadores Dr. ^a Ariane Isis Barros, Dr. Diego Victor de Babos, Dr. ^a Jeyne Pricylla Castro Castilho e Dr. ^a Lucimar Lopes Fialho por aceitarem participar da minha banca.

Por fim, gostaria de agradecer à Universidade Federal de São Carlos por esta realização do qual me recordarei pelo resto de minha vida.

RESUMO

O crescente interesse no sequestro biogeológico de carbono para evitar ou compensar as emissões de CO₂, principalmente com o interesse de gerar créditos de carbono, estimulou a necessidade de desenvolver abordagens de monitoramento por parte de empresas e produtores agrícolas. Aliado a isso, a compreensão da estrutura molecular do carbono orgânico em solos (COS) e dos fatores externos (pH, granulometria, grau de humificação, associação organo-mineral) têm sido considerados critério para prever a rotatividade do carbono em solos. Pesquisas sobre técnicas espectroscópicas à base de laser (em específico *laser-induced breakdown spectroscopy* – LIBS e *laser-induced fluorescence spectroscopy* – LIFS) vêm se tornando proeminente nos últimos anos para caracterização em tempo real das propriedades do solo, devido à sua versatilidade e rapidez na realização das análises e geração de resultados. No estudo de solos coletados em uma fazenda situada na cidade de São Jorge do Ivaí, Paraná, o uso da LIFS permitiu a caracterização da matéria orgânica e sua labilidade, em função da profundidade (00-05, 05-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60, 60-80, 80-100cm) e da área coletada (área agrícola e mata nativa), a partir do índice de humificação – H_{LIFS} – calculado. Foi observado que o índice calculado é maior na área de produção agrícola em relação à mata nativa, no entanto em ambas as áreas, o valor de H_{LIFS} é crescente ao longo do perfil do solo. Além disso, o uso da LIBS mostrou resultado promissor na quantificação de COS, obtendo-se boa correlação com técnicas de referência ($r > 0,89$) e baixo erro médio de calibração e predição do teor de carbono (ambos menores que 0,30% C).

Palavras-chave: Carbono orgânico em solos, matéria orgânica em solos, grau de humificação, LIBS, LIFS.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

COS	Carbono orgânico em solos
MOS	Matéria orgânica em solos
ICP	Plasma acoplado indutivamente
AAS	Espectroscopia de absorção atômica
LIBS	<i>Laser-induced breakdown spectroscopy</i>
LIFS	<i>Laser-induced fluorescence spectroscopy</i>
NMR	Ressonância magnética nuclear
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica
CHN	Combustão a seco
H _{LIFS}	Índice de humificação
PLSR	Regressão de mínimos quadrados parciais
ANN	Rede neural artificial
SEC	Erro médio de calibração
SEP	Erro médio de predição

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 ESTABILIDADE DO CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS	12
2.1 Associação com minerais e agregados	12
2.2 Grau de humificação da MOS	13
3 APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA INDUZIDA POR LASER PARA ANÁLISE DE SOLOS.....	15
3.1 LIBS (<i>'Laser-induced breakdown spectroscopy'</i>)	15
3.2 LIFS (<i>'Laser-induced fluorescence spectroscopy'</i>)	16
3.3 Análise qualitativa da MOS	17
3.4 Análise quantitativa de COS	19
4 APLICAÇÃO DE LIBS E LIFS PARA CARACTERIZAÇÃO DE SOLOS	22
4.1 Preparo de amostras	22
4.2 Análises de amostras por LIFS.....	22
4.3 Análises de amostras por LIBS	24
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	29
6 REFERÊNCIAS	30

1 INTRODUÇÃO

O carbono orgânico do solo (COS) representa o maior reservatório de C terrestre, com teor médio de 2,4 trilhões de toneladas até 2 m de profundidade do solo, do qual equivale a uma quantidade 3,2 vezes maior do que o reservatório atmosférico e 4,4 vezes maior do que o reservatório biótico [1]. A Figura 1 apresenta, de forma esquemática, os principais reservatórios globais de carbono no meio terrestre.

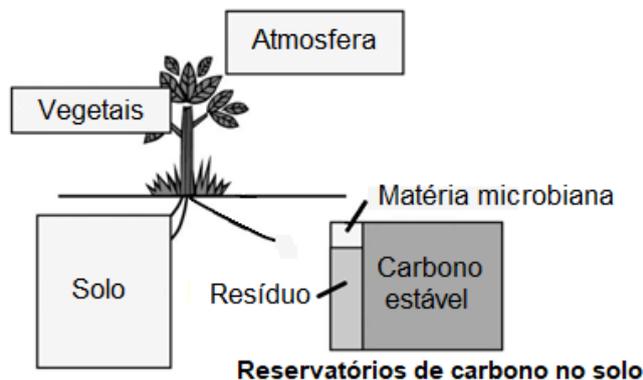


Figura 1. Reservatórios globais de carbono. [2].

Como mostrado na Figura 1, o conteúdo de carbono em solo é maior do que na vegetação terrestre e na atmosfera combinados. Por causa de seu tamanho, pequenas mudanças nos estoques globais de carbono podem afetar significativamente a concentração de CO_2 atmosférico [3]. Postulou-se que o aumento em torno de 5 a 15% da concentração de COS, na profundidade de até 2 m, poderia diminuir a concentração de CO_2 atmosférico em 16 a 30% [4]. Um assunto de grande interesse quando se menciona COS está no entendimento e aperfeiçoamento das técnicas de sequestro de carbono. O sequestro de C no solo refere-se à captura e aprisionamento de CO_2 atmosférico e retenção no solo como COS [5]. Entre vários objetivos do sequestro de C solo estão: (1) compensação de emissões antropogênicas, tais como queima de combustíveis fósseis, mineração, produção de cimento e desmatamento; (2) redução da concentração atmosférica de CO_2 ; (3) aumento da concentração de COS; (4) restauração da qualidade do solo e de sua capacidade de retenção de água e nutrientes; (5) aumentar e sustentar a produção agrônômica e promoção da segurança alimentar e nutricional; (6) remuneração dos agricultores através dos créditos de C.

Dentre os objetivos do sequestro de C citados, o destaque é a geração de créditos de C. Crédito de C é um termo genérico para qualquer licença negociável que represente

o direito de emitir uma quantidade definida de CO₂ ou um equivalente de qualquer gás estufa [6]. É definido que um crédito de carbono equivale a uma tonelada de CO₂ ou um equivalente de qualquer gás de efeito estufa. O objetivo é permitir que os mecanismos de mercado conduzam os processos industriais e comerciais na tendência de reduzir a concentração do CO₂ e de outros gases de efeito estufa na atmosfera. Como tais mecanismos geram créditos, essa abordagem pode ser usada para financiar esquemas de redução de carbono. Disso, surge um mercado de compra e venda entre os setores comerciais estimulados a gerar rentabilidade nesse mercado, e conseqüentemente reduzir sua pegada de carbono [5], [7]. Os créditos de carbono da União Europeia foram negociados de US\$ 7,78 a US\$ 25,19 com média de US\$ 16,21 por tonelada em 2018 [8].

No Brasil, desde a criação da Política Nacional de Mudanças Climáticas (Lei Federal nº 12.187/09) [9], esperava-se pela criação de uma certa regulamentação no Mercado de Carbono com alcance internacional capaz de criar um ambiente propício às negociações dos créditos de carbono. Em 19 de maio de 2022, o Governo Federal publicou o Decreto nº 11.075/2022, que institui o Sistema Nacional de Redução de Emissões de Gases de Efeito Estufa e estabelece os procedimentos para a elaboração dos Planos Setoriais de Mitigação das Mudanças Climáticas [10]. Tal decreto atendeu certas expectativas, mas ainda falta uma lapidação para que o Decreto entre em operação. O decreto regulamenta dispositivo da Lei Federal nº 12.187/09, que dispõe sobre os referidos planos setoriais, buscando estabelecer um marco regulatório para mercados de carbono no país. Nos termos do decreto, os planos setoriais são o instrumento de planejamento governamental para o cumprimento de suas metas climáticas, onde serão previstas metas setoriais gradativas de redução de emissões e de remoção de gases de efeito estufa [10].

Devido aos diversos benefícios, há um grande interesse na definição, conceitos, abordagens experimentais, procedimentos de análises laboratoriais e métodos para determinar a taxa de sequestro do carbono [5]. Por consequência, a compreensão dos mecanismos relacionados ao armazenamento e estabilidade de C como matéria orgânica, aliada ao desenvolvimento de métodos de monitoramento de COS, atrai bastante atenção. Embora muitos aspectos dos processos que controlam a dinâmica do COS são compreendidos, os mecanismos que levam ao acúmulo e armazenamento de C não foram totalmente elucidados ainda. As propriedades químicas do resíduo vegetal (i.e, a concentração de N ou lignina) têm sido vista como um dos principais fatores para a determinação da taxa de decaimento de C orgânico. Esses fatos levaram inicialmente à

hipótese de que somente a estrutura molecular poderia criar COS ‘estável’. O termo COS estável está relacionado com o COS em que a composição molecular, a concentração ou ambas se mantêm constantes ao longo do tempo. No entanto, muitos estudos questionaram a sobrecarga de importância da estrutura molecular na persistência de COS à medida que têm ocorrido novos avanços nas técnicas por isótopos e métodos espectroscópicos [11], [12]. Por exemplo, muitos autores notaram que reservatórios de “carbono estável” contêm grande quantidade de estruturas orgânicas lábeis, como polissacarídeos e proteínas. Além disso, tais polissacarídeos facilmente metabolizáveis mostraram idades antigas de radiocarbono (^{14}C). Essas observações refletem que a estrutura molecular na entrada de COS não domina exclusivamente a reciclagem de C em solos [13], [14].

A partir disso, outras hipóteses foram propostas para explicar a existência de C antigo [15]–[17]. Assim, alguns autores mencionaram os três seguintes mecanismos: (1) características moleculares das substâncias orgânicas do solo (recalcitrância); (2) baixa acessibilidade à microrganismos e enzimas; (3) interações entre matéria orgânica e inorgânica [18]. Em contrapartida, outros autores sugeriram que os mecanismos citados fossem divididos nas categorias ‘recalcitrância bioquímica’ e ‘proteção química’ [19]. Houve também aqueles que revisaram que as hipóteses se encaixavam em três categorias responsáveis pela decomposição tardia de COS, chamadas: ‘preservação seletiva’, ‘inacessibilidade espacial’ e ‘interações íon-superfície’ [16]. No trabalho de Han *et al.* (2016) [20] foi conduzida uma revisão de todos os mecanismos citados afim de apresentar uma visão geral das descobertas sobre os impactos da matéria orgânica e sua composição química (em específico, lignina, substância húmica, carvão e carbono negro) e sua associação com minerais na estabilidade do COS. Apesar dos mecanismos que controlam a estabilidade de COS serem categorizadas de formas diferentes, o papel crucial da associação com minerais presentes no solo foi reconhecido por muitos pesquisadores ao longo do tempo [16], [21]–[25].

O manejo adequado dos solos só pode ser alcançado pelo conhecimento das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo, tais como teores de nutrientes, de matéria orgânica, pH, textura e densidade [26]. Mas obter tais propriedades é um trabalho intenso, pois requer o uso de múltiplas técnicas para determinações multielementares, tais como: combustão a seco (CHN) para a determinação de C, N, H, O e S [27]; técnicas baseadas em plasma acoplado indutivamente (ICP) ou espectroscopia de absorção atômica (AAS) [28], [29]. Essas técnicas necessitam de um longo tempo, tanto para o

preparo de amostra quanto para as análises, tornando-as limitadas para determinações em larga escala, especialmente no contexto de agricultura [30]. Assim, técnicas rápidas e de fácil manuseio são uma necessidade para análises em solos, pois podem fornecer monitoramento e rápida resposta às alterações das propriedades do solo.

Entre as técnicas recentes, LIBS (*'laser-induced breakdown spectroscopy'*) traz um grande potencial para análise direta de solo. É uma técnica analítica que requer pouco ou nenhum preparo de amostra, sendo capaz de quantificar concentrações de elementos químicos quando devidamente calibrado [31], [32]. LIBS é considerado uma técnica sensível que pode detectar a maioria dos elementos químicos na faixa de $\mu\text{g g}^{-1}$ a %. Em amostras de solos, LIBS pode ser usada para determinar o teor de C [33], macro e micronutrientes [34] e contaminantes [35].

Além da LIBS, a LIFS (*'laser-induced fluorescence spectroscopy'*) também tem sido usado para avaliar o grau de humificação da matéria orgânica. O grau de humificação representa a alteração do carbono derivado biologicamente para formas quimicamente complexas [36]. Através da LIFS, Milori *et al.* (2002) mostraram ser possível avaliar a humificação do solo inteiro. O termo solo inteiro refere-se à utilização da amostra sem qualquer tratamento físico ou químico. Segundo estes pesquisadores, isto se deve ao fato do sinal de fluorescência do solo ter sua origem na matéria orgânica. Quando a excitação da matéria orgânica no solo é feita com luz azul (~ 465 nm) ela excita, principalmente, as estruturas cuja concentração aumenta durante o processo de humificação, tais como grupos funcionais com ligações insaturadas em sistemas rígidos conjugados (anéis aromáticos conjugados e/ou substituídos, quinonas, etc). Portanto, o sinal de emissão de fluorescência com esta excitação é proporcional ao grau de humificação da matéria orgânica em solo (MOS). Simplicidade, sensibilidade e rapidez são algumas vantagens do uso desta técnica, além de não ter impedimento analítico, como na ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e ressonância magnética nuclear (NRM), em relação ao íon Fe^{3+} presente naturalmente nos solos, podendo por isso, ser usada para determinar o grau de humificação em solos [31].

2 ESTABILIDADE DO CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS

2.1 Associação com minerais e agregados

A recalcitrância química, assim como a proteção física e a interação organo-mineral, é um dos mecanismos estabilizadores da MOS [18], [37] e, por estar associado com a composição química da matéria orgânica, pode ser influenciada por sistemas de manejo do solo. A recalcitrância é baseada nas propriedades moleculares da MOS, como composição, conformação molecular e presença de grupos funcionais [18]. Durante o processo de humificação, o aumento das estruturas aromáticas e alquílicas [15], [38] e o aumento de desordens conformacionais [39] são referidos como significativos na resistência da matéria orgânica à degradação. Embora algumas questões permaneçam parcialmente conhecidas, a estrutura molecular não predetermina exclusivamente a persistência de COS. Lützow *et al.* (2006) [16] apresentaram que o papel da estrutura molecular em COS é exclusivo em situações de decomposição inicial e em solos superficiais ativos, dos quais essa observação foi apoiada por outros autores [23], [40]. A partir das questões sobre a estrutura molecular, tornou-se aceito uma outra possibilidade para a estabilidade de COS: o papel de partículas inorgânicas no solo na proteção de COS [21], [25], [41].

A existência do carbono orgânico associado a minerais em relação ao carbono orgânico livre tem sido frequentemente reportado na literatura [24], [42]–[44]. Baseando-se no princípio de que partículas de solos minerais de diferentes tamanhos variam na composição mineralógica, e que são associados com COS em padrão específico, frações de tamanhos distintos podem ser usados para identificar a quantidade e a composição de COS preservado pelos minerais [37]. Além disso, as características intrínsecas do solo é um fator de influência nos estoques de COS associados aos minerais. Diferenças nas condições hidrológicas do solo, por exemplo, podem induzir mudanças tanto no pH do solo quanto nas condições redox, que resultam na alteração dos minerais reativos do solo, como óxidos de Fe/Al [45]. Disso, uma melhor compreensão dos fatores ambientais que afetam a dessorção de COS das partículas no solo é necessária para evitar a degradação do mesmo [20].

Baseando-se no tamanho das partículas, os agregados podem ser divididos em macroagregados (> 250 nm) e microagregados (< 250 nm). Os agregados não apenas protegem fisicamente o COS do ataque microbiano e enzimático, mas também afetam a estrutura da comunidade microbiana, limitam a difusão de oxigênio e regulam a ciclagem de nutrientes [15], [16], [18]. Diversos estudos e pesquisas foram conduzidas sobre COS

aprisionado em agregados [46]–[48]. De acordo com estudos anteriores, algumas distinções podem ser concluídas, tais como: (1) macroagregados geralmente contêm mais COS do que microagregados; (2) o grau de decomposição aumenta com a diminuição do tamanho do agregado; (3) o tamanho dos agregados é, geralmente, inversamente proporcional à quantidade de energia necessária para destruí-los [20]. Consequentemente, tais mecanismos, sorção de minerais e oclusão dentro de agregados, cooperam ou interagem. No entanto, a importância relativa desses dois mecanismos permanece em grande parte obscura. Han *et al.* (2016) afirmaram que apesar da execução de técnicas pensadas para isolar COS (combinando procedimentos de fracionamento físico com tratamentos químicos), tais procedimentos não foram padronizados devido à grande complexidade das características e propriedades do solo. A padronização das abordagens de isolamento seria o início das comparações diretas de resultados de diferentes laboratórios, sendo de grande auxílio na determinação de vantagens e desvantagens entre diferentes métodos de quantificação do carbono orgânico e qualificação da matéria orgânica [15].

2.2 Grau de humificação da matéria orgânica em solos (MOS)

A matéria orgânica é essencial para a saúde do solo, pois fornece uma fonte de nutrientes para plantas e microrganismos, promove boa estrutura física do solo e minimiza a erosão, constituindo um dos mais importantes reservatórios de C. Em particular, dentro de todo COS existente (tanto natural quanto antropológico), a MOS representa o maior reservatório de C e sua manutenção depende diretamente das práticas de manejo do solo em sistemas manejados [49]. No entanto, entender qual prática de manejo do solo é adequado para cada tipo não é uma tarefa fácil e requer várias décadas de experimentos e análises para determinar não só o teor de C nos solos, mas também sua estabilidade. A estabilidade do carbono não pode ser medida diretamente, porém se relaciona com a estrutura química da matéria orgânica, que pode ser avaliada pelo grau de humificação. Mais especificamente, as vias químicas de decomposição e a humificação da MOS aumentam a concentração de estruturas químicas recalcitrantes, como anéis aromáticos conjugados complexos.

Para avaliar essas estruturas, um processo de fracionamento químico é normalmente realizado para separar as substâncias húmicas: ácido húmico (Figura 2), ácido fúlvico (Figura 3) e humina. A estrutura dessas substâncias pode ser avaliada por NMR e EPR. No entanto, essas técnicas não podem ser utilizadas para solos ricos em Fe,

como é o caso dos solos brasileiros. Por esta razão, a espectroscopia de fluorescência (LIFS, por exemplo) é uma alternativa viável para avaliar a estrutura de substâncias húmicas.

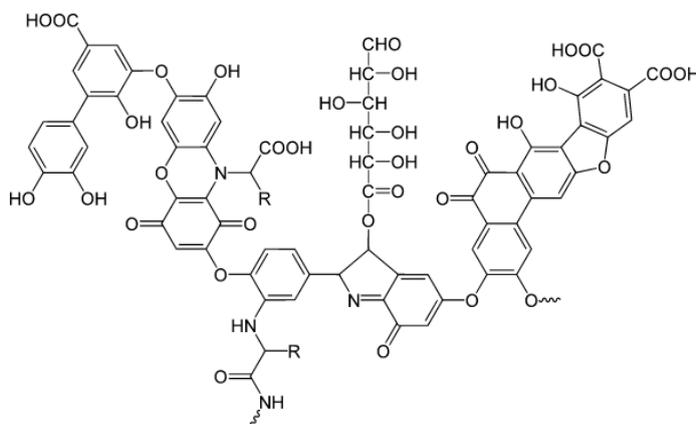


Figura 2. Exemplo de uma estrutura química de ácido húmico, contendo uma variedade de grupos funcionais, incluindo quinonas, fenóis e catecóis.

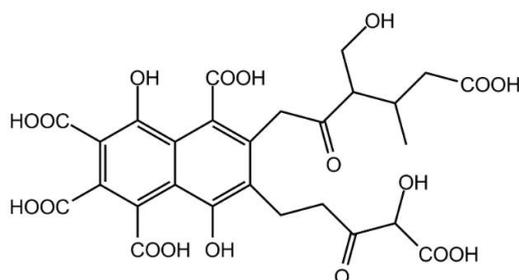


Figura 3. Exemplo de uma estrutura química de ácido fúlvico, contendo grupos funcionais como grupos fenólicos e carboxílicos.

Favoretto *et al.* (2008) demonstraram que a área de fluorescência do espectro obtido pela análise do solo foi proporcional à quantidade de matéria orgânica recalcitrante. Disso criaram o índice H_{LIFS} (índice de humificação), que corresponde à razão entre a área de fluorescência e a concentração de C total [50]. Tal índice também é um indicativo da labilidade da matéria orgânica quanto à sua reatividade química. Desse modo, entende-se que quanto maior o índice H_{LIFS} , maior o grau de humificação e, por consequência, maior a estabilidade química da MOS e menor acessibilidade do COS. Embora isso simplifique o processo de análise do grau de humificação da MOS, ainda exige o uso de análises elementares e espectroscopia de fluorescência para calcular o H_{LIFS} .

3 APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA INDUZIDA POR LASER PARA ANÁLISE DE SOLOS

3.1 LIBS (*Laser-induced breakdown spectroscopy*)

LIBS é uma técnica analítica multielementar baseada em espectroscopia de emissão atômica. Tal técnica pode analisar materiais sólidos, líquidos e gasosos. Devido à sua configuração simples (Figura 4), a LIBS pode ser usada em diversos ambientes, incluindo os perigosos (como ambientes radioativos e explosivos), áreas remotas e de difícil acesso (por exemplo, oceano profundo e Marte) e diretamente em campo [51], [52]. LIBS consiste em focalizar um pulso de laser de alta energia na superfície da amostra para criar um plasma e registrar a emissão atômica-iônica-molecular com um espectrômetro de resolução apropriada.

O plasma é um estado da matéria composto por átomos, íons, elétrons e radiação em equilíbrio termodinâmico e eletrostático [53]. O pulso do laser pode evaporar uma pequena quantidade da amostra, seja ela sólida, líquida ou gasosa, e com isso os átomos, íons, moléculas e elétrons excitados formam o plasma [54]. Durante o pulso do laser, num intervalo de tempo de microsegundos, as espécies presentes no plasma emitem uma ampla faixa de radiação devido às elevadas temperaturas.

À medida que o plasma esfria, a radiação de fundo é atenuada, e as linhas de emissão dos elementos-espécies excitados podem ser observadas. A intensidade das linhas de emissão depende do atraso entre a interação do pulso do laser e o tempo de aquisição do espectro, do qual varia para cada elemento, bem como da concentração dos elementos constituintes da amostra e da sensibilidade da linha de emissão do elemento medido. Quanto maior o tempo de atraso, menor a radiação de fundo e a intensidade das linhas espectrais. Desse modo, para cada elemento existe um valor ótimo do tempo de atraso (usualmente de 1 a 10 μ s), o que maximiza a relação sinal- radiação de fundo [53], [54].

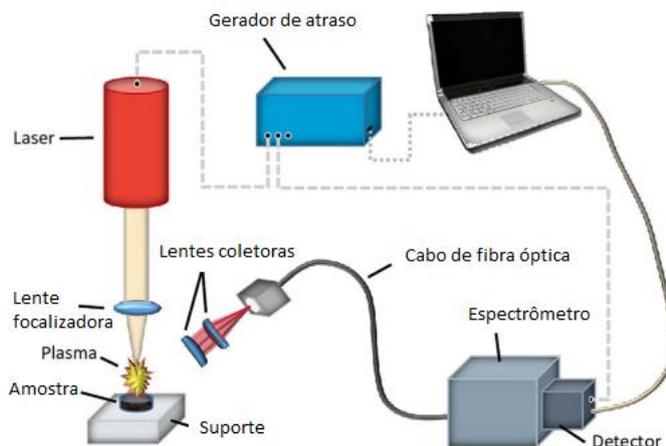


Figura 4. Representação esquemática de um equipamento LIBS [54].

Encontrar esse valor é uma tarefa difícil e requer diversas combinações de parâmetros instrumentais [55]. Para identificar e medir as linhas de emissão, um conjunto de lentes coletoras e um cabo de fibra óptica direcionam a emissão do plasma para um espectrômetro. A partir das linhas de emissão de cada elemento é formado um espectro, do qual revela a impressão digital da amostra (isto é, sua composição elementar) que pode ser usada para identificar os tipos de solo e quantificar os elementos presentes.

3.2 LIFS (*Laser-induced fluorescence spectroscopy*)

A MOS engloba resíduos de plantas, animais e microrganismos em diversos estágios de decomposição, em íntima associação com os minerais do solo [37], sendo um componente essencial para a qualidade e produtividade dos solos agrícolas. Representa, também, a principal fonte do total de carbono terrestre, o qual tem um papel fundamental nas funções que a matéria orgânica exerce sobre as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo [56]. Nos últimos anos, alguns métodos não destrutivos estão sendo aplicados para fracionar a matéria orgânica e estudar a dinâmica do solo, do qual as técnicas espectroscópicas servem como ferramenta útil para identificar o grau de humificação da matéria orgânica, pois permitem observar as mudanças que ocorrem na composição estrutural dos seus grupos funcionais. No entanto, o uso destas técnicas exige extração e fracionamento químico das substâncias húmicas do solo, o que faz com que os produtos/extratos deste tratamento possam sofrer modificação em relação a sua forma *in situ* [57].

Milori *et al.* (2006) mostraram que a LIFS pode ser usada como uma técnica

rápida e não destrutiva para análises qualitativas da MOS e para estudar a matéria orgânica associada a minerais. A técnica e instrumentação são semelhantes às correspondentes à espectroscopia de fluorescência convencional, já utilizada para analisar frações de matéria orgânica do solo. A principal diferença está na fonte de irradiação, do qual as amostras de solo são irradiadas com 400 mW de luz monocromática a 351 nm, produzida por um laser de argônio. O uso de uma fonte de alta potência melhora a sensibilidade, permitindo a aplicação da técnica em amostras de solo inteiro, isto é, sem a necessidade de quaisquer fracionamento [58]. A Figura 5 mostra uma representação esquemática da técnica.

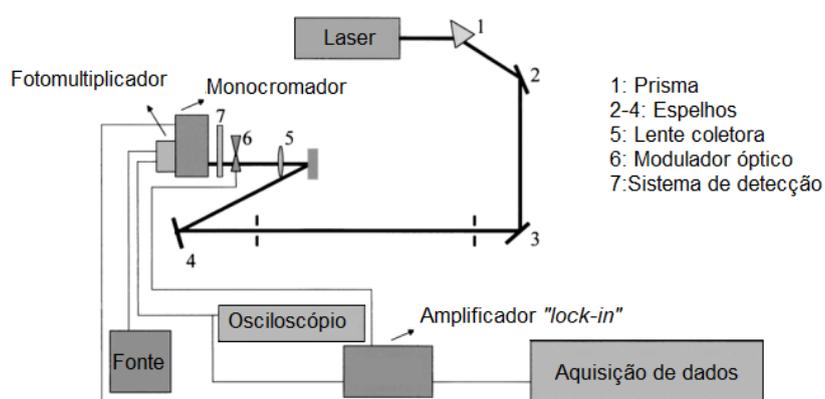


Figura 5. Representação esquemática dos componentes instrumentais da LIFS [58].

No mesmo trabalho, os autores aplicaram a técnica LIFS para estudar o grau de humificação da MOS em amostras de solo inteiras, coletadas em diferentes profundidades em três experimentos de campo de longa duração com dois solos da região do cerrado brasileiro. Os resultados mostraram uma alta correlação com os obtidos pela análise espectroscópica de fluorescência convencional dos ácidos húmicos extraídos das mesmas amostras de solo. A avaliação da matéria orgânica quanto à sua estrutura química tem sido menos pesquisada do que a variação do teor de matéria orgânica total, provavelmente pela necessidade de técnicas mais sofisticadas como EPR, NMR e espectroscopia de fluorescência.

3.3 Análise Qualitativa da MOS

LIBS é uma técnica amplamente utilizada para a análise qualitativa, pois baseia-se na identificação das emissões das várias espécies químicas no espectro de emissão do plasma [31]. Para a análise de solo e da matéria orgânica, análises qualitativas de LIBS

são de grande importância, visto a capacidade de identificar não só os elementos, mas também o tipo de amostra. Esse tipo de análise pode ser usada para categorizar as amostras em tipos de solos, rochas e minerais [59]. O uso de LIBS para análises qualitativas também pode ser muito útil no monitoramento ambiental, especialmente para a detecção de elementos tóxicos em solos e grau de humificação [58], [60]–[63].

Um espectro LIBS consiste em várias linhas de emissão, cada uma relacionada a uma determinada espécie química, com átomos-íons-moléculas excitados emitindo fótons em comprimentos de onda específicos. A identificação a partir dessas linhas é geralmente obtida comparando as linhas espectrais com as linhas de emissão de bancos de dados estabelecidos, como o do National Institute of Standards and Technology (NIST). No entanto, esta não é uma tarefa fácil, porque as amostras de solos são geralmente heterogêneas e compostas por vários elementos, levando assim a várias linhas de emissão no espectro (como mostra a Figura 6). Além disso, a posição das linhas pode variar ligeiramente (um deslocamento de 0,05 nm é comum) devido a calibração do espectrômetro, tornando-o, em alguns casos, ainda mais difícil identificar as linhas de emissão. Assim, tais questões podem resultar em identificações elementares equivocadas, mas pode ser evitado ou minimizado com conhecimento prévio da composição da amostra de interesse e adequada calibração do espectrômetro.

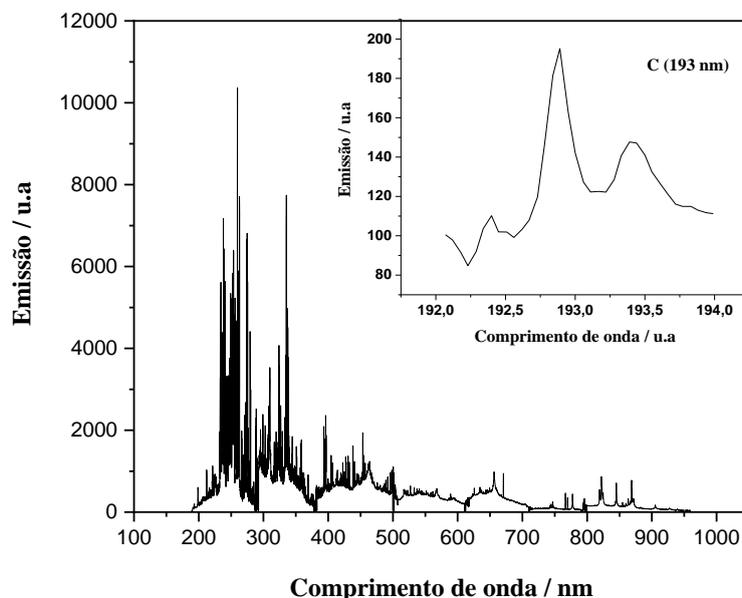


Figura 6. Exemplo de um espectro LIBS de uma amostra de solo contendo diversas linhas de emissão de vários elementos químicos em diferentes estados de ionização, e destacando a linha de emissão atômica do C 193,03 nm.

A emissão de fluorescência de ácido húmico em solução, quando excitado em comprimentos de onda próximos do ultravioleta ou azul, traz informações sobre estruturas mais humificadas [36]. Este postulado pode ser aplicado à fluorescência de amostras de solo. No caso de fluoróforos orgânicos, a estrutura de uma molécula é a responsável pela fluorescência. Desse modo, LIFS em solos também pode ser usada para avaliar o grau de humificação da MOS, e por consequência, avaliar (primariamente) a reatividade do carbono associado a matéria orgânica. No entanto, para comparar espectros de fluorescência de todo o solo para diferentes amostras, é necessário conhecer os teores totais de C do solo para normalizar o sinal de fluorescência. A Figura 7 apresenta um espectro LIFS de solos em duas profundidades diferentes.

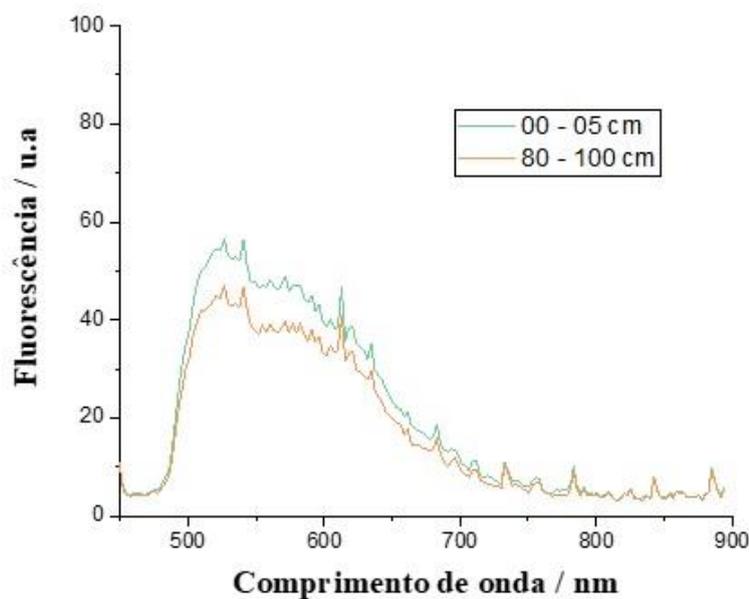


Figura 7. Exemplo de espectro LIFS de solo coletado em duas profundidades distintas.

3.4 Análise Quantitativa de COS

A análise quantitativa por LIBS é possível, pois a abundância de um elemento na amostra é proporcional a intensidade da linha de emissão. Esse fato é baseado em duas premissas: (i) o conteúdo de um elemento no plasma e na amostra são proporcionais; (ii) e a intensidade da linha de emissão de um elemento é proporcional à concentração do respectivo elemento no plasma. Mesmo que essas premissas sejam satisfeitas, a intensidade das linhas também depende de diversos fatores, como: propriedades do laser

pulsante (comprimento de onda, energia e duração do pulso), características do material (composição, reflectância, condutividade térmica, morfologia superficial, efeitos de matriz), condições do ambiente em que o material está sendo ablacionado, dentre outros [64].

Idealmente, a intensidade de uma linha de emissão é proporcional à abundância do respectivo elemento na amostra. Cada interação entre um pulso do laser e a superfície da amostra resultam em um plasma único porque a ablação e a formação do plasma dependem de mecanismos não lineares. Assim, mesmo a menor variação na potência do pulso ou duração pode levar a um plasma distinto. Matrizes complexas (por exemplo, do solo) podem afetar consideravelmente a intensidade da linha de um elemento. Medidas efetivas da concentração de um elemento em uma amostra podem exigir vários tratamentos de dados devido à complexidade de um espectro LIBS, que dependem do tipo de amostra e do sistema LIBS. Os tratamentos de dados usuais para espectros LIBS são: (a) remoção de deslocamento e correção de linha de base, (b) normalização espectral, (c) cálculo de intensidade e área da linha de emissão e (d) desenvolvimento de um método de calibração [54], [65].

Na espectroscopia LIBS, o sinal analítico de uma linha de emissão pode ser avaliada pela altura ou área do pico correspondente. A área da linha pode ser calculada numericamente ou pela área sob a distribuição estimada por deconvolução, um método que se ajusta a uma distribuição adequada, geralmente Gaussiana, Lorentziana ou Voigt (uma mistura de Gaussian e Lorentzian) para as linhas de emissão em um espectro LIBS [54]. Tanto a altura quanto a área numérica só podem ser avaliadas adequadamente, sem interferência de outras linhas, com adequada correção da linha de base. A escolha das linhas de emissão também é crucial na análise LIBS. Na faixa de 190 a 1000 nm, várias linhas de emissão de um elemento podem ser encontradas em bancos de dados de emissões atômicas. No entanto, apenas algumas linhas de emissão podem ser úteis para a análise LIBS, por causa de suas probabilidades de transição, intensidades de linha esperadas e o estado (atômico ou iônico) que elas se originaram [31]. Outro problema comumente encontrado na análise LIBS é a autoabsorção das linhas de emissão. Quando a probabilidade de transição de uma linha de emissão é alta, é provável que o fóton correspondente seja absorvido por um elétron no plasma. Em baixas concentrações, a probabilidade é baixa, mas à medida que a concentração aumenta, a probabilidade também aumenta [66].

Para cada tipo de solo, as linhas de emissão de C podem estar sujeitas a

interferências espectrais. Em solos ricos em Al e Fe, como na grande maioria dos solos brasileiros, as linhas de emissão C I 193,03 nm e C I 247,86 nm são suscetíveis à interferências com as linhas Al II 193,04 nm e Fe I 247,98 nm, respectivamente. Afim de resolver a interferência de Fe I sobre a linha de C I em 247,86 nm, uma linha diferente pode ser usada como linha de correção (Fe I 248,33 nm) para prever o teor de carbono em uma calibração multivariada, como apresentado por Bai *et. al* [67]. De modo semelhante, a interferência de Al II 193,04 nm sobre a linha de C I 193,03 nm pode ser corrigida usando a linha Al II 193,63 nm, como mostrado por Nicolodelli *et. al* [68].

Modelos univariados, multivariados, lineares ou não lineares podem ser usados para calibrar o método proposto com a técnica LIBS para a determinação elementar nas amostras de solos analisadas [65]–[68]. O modelo univariado e linear pode ser adequado na maioria dos casos, no entanto a intensidade de uma única linha de emissão pode não refletir a variação da concentração de um elemento, devido à autoabsorção, baixa intensidade ou interferência por linhas de outros elementos. Para superar esses problemas ou melhorar a precisão da LIBS, modelos multivariados podem ser usados, como a regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) e redes neurais artificiais (ANN) [71]. Esses modelos também podem ser calibrados utilizando uma grande região espectral em vez de intensidades de única linha de emissão.

4 APLICAÇÃO DE LIBS E LIFS PARA CARACTERIZAÇÃO DE SOLOS

4.1 Preparo de amostras

A coleta de amostras foi realizada em uma fazenda situada na cidade de São Jorge do Ivaí, Paraná, e dela foram selecionadas duas diferentes áreas de coleta: uma área de plantio (área agrícola) e uma de mata nativa. Para cada área foram abertas quatro trincheiras de 1 metro de profundidade e coletadas amostras de solo em oito diferentes profundidades (00-05, 05-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60, 60-80, 80-100 cm), totalizando 64 amostras. As amostras foram secas previamente ao ar e maceradas a granulometria de 2 mm (10 mesh), e armazenadas para análises posteriores.

4.2 Análises de amostras por LIFS

Para realizar as medidas de fluorescência foram preparadas duas pastilhas de solo inteiro para cada amostra com o uso de uma prensa hidráulica. Aproximadamente 0,4 g de amostras foram pesadas e prensadas, obtendo pastilhas de 10 mm de diâmetro e 1 mm de altura, preparados com o auxílio de um pastilhador e de uma prensa hidráulica, aplicando-se uma pressão de 5 toneladas por 2 minutos. Para a aquisição dos espectros, fez-se análise nas duas faces planas de cada pastilha, resultando em quatro espectros por amostra.

Os espectros foram obtidos a partir de um sistema portátil de LIFS, constituído de um laser de diodo com emissão 405 nm, com potência máxima de 50 mW, conectado a um cabo óptico de seis fibras ópticas, afim de excitar a amostra. A fluorescência da amostra é coletada por uma fibra óptica central do mesmo cabo óptico que conduziu a excitação, que em seguida o sinal é levado à um miniespectrômetro de alta sensibilidade. A emissão, então, é decomposta por uma grade de difração fixa e detectada por um arranjo de fotodiodos previamente calibrados. Os espectros foram adquiridos na faixa de comprimento de onda de 450 a 850 nm, com tempo de integração utilizado de 300 ms, número de médias espectrais igual a 4 e parâmetro de suavização dos ruídos (*boxcar*) igual a 8.

Para avaliar a humificação da MOS foi gerado um índice, em que se dividiu a área do espectro LIFS de cada amostra de solo pela concentração de C total correspondente (Tabela 1) obtida por CHN (técnica de referência). Tal índice foi então considerado como sendo o H_{LIFS} da matéria orgânica. Este índice também refere-se à recalcitrância devido aos sistemas conjugados rígidos presentes, principalmente nas estruturas aromáticas. A recalcitrância conferida por estruturas alifáticas, possivelmente derivadas de compostos

lipídicos, não é considerada pelo índice proposto [15], [38].

Tabela 1. Índice de humificação (H_{LIFS}) da MOS nas amostras de solo ($n = 2$), coletadas nas profundidades: 05-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60, 60-80, 80-100 cm.

MATA NATIVA			
Profundidade (cm)	[C] ($g\ kg^{-1}$)	Área do espectro (u.a)	H_{LIFS} (u.a)
00-05 cm	$23,2 \pm 3,1$	7946 ± 325	347 ± 46
05-10 cm	$20,2 \pm 2,0$	8085 ± 289	403 ± 43
10-20 cm	$20,0 \pm 2,7$	8168 ± 87	415 ± 50
20-30 cm	$18,6 \pm 4,9$	8018 ± 489	456 ± 125
30-40 cm	$14,3 \pm 3,7$	6897 ± 543	503 ± 106
40-60 cm	$11,5 \pm 2,9$	6729 ± 524	608 ± 123
60-80 cm	$9,0 \pm 1,8$	7316 ± 445	836 ± 179
80-100 cm	$6,8 \pm 0,9$	8765 ± 290	1299 ± 183
ÁREA AGRÍCOLA			
Profundidade (cm)	[C] ($g\ kg^{-1}$)	Área do espectro (u.a)	H_{LIFS} (u.a)
00-05 cm	$20,6 \pm 1,4$	8489 ± 538	397 ± 25
05-10 cm	$19,0 \pm 4,3$	8008 ± 238	432 ± 91
10-20 cm	$13,6 \pm 1,9$	7702 ± 325	557 ± 59
20-30 cm	$9,6 \pm 0,8$	7695 ± 296	781 ± 98
30-40 cm	$8,1 \pm 1,1$	6681 ± 462	812 ± 121
40-60 cm	$6,9 \pm 0,6$	6944 ± 479	987 ± 80
60-80 cm	$5,7 \pm 0,3$	7175 ± 479	1236 ± 76
80-100 cm	$5,3 \pm 0,5$	6987 ± 697	1316 ± 45

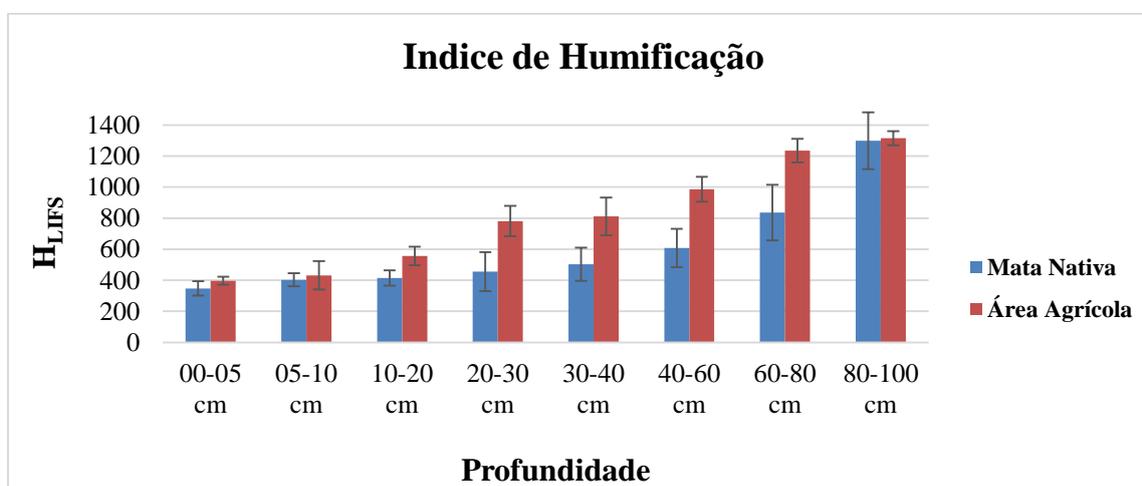


Figura 8. Índice de humificação da MOS, em função da profundidade, da área agrícola (vermelho) e da mata nativa (azul).

Como observado na Figura 8, o H_{LIFS} para os solos de mata nativa e área agrícola mostraram uma tendência a aumentar das camadas superiores para as mais profundas. Este é um resultado consistente, considerando que a proporção da fração de matéria orgânica particulada e, portanto, de compostos lábeis como carboidratos e peptídeos,

diminui em profundidade [20]. Ao longo de todo o perfil de profundidade, o solo em área agrícola apresentou maior H_{LIFS} em relação ao solo de mata nativa.

Uma justificativa plausível para este comportamento está relacionada com os métodos de manejo do solo e plantio. Milori *et al.* (2006) observaram que nas camadas superficiais, tanto o sistema plantio direto quanto solos nativos apresentaram os maiores valores do teor de carbono, porém valores de H_{LIFS} menores. Provavelmente este comportamento deve ser em função do significativo aporte de matéria orgânica fresca na superfície em ambos os casos, causando uma diluição da matéria orgânica mais humificada, resultando em altos teores de carbono e baixo grau de humificação da matéria orgânica [50]. De forma oposta, solos submetidos ao preparo convencional apresentaram maior humificação. Nesse tipo de preparo, a decomposição das porções mais lábeis da matéria orgânica é induzida em função do intenso revolvimento, resultando assim num incremento relativo de estruturas recalcitrantes. A humificação da matéria orgânica aumenta com a profundidade do solo em todos os sistemas de preparo, indicando que a matéria orgânica é mais recalcitrante quanto mais distante da superfície do solo.

Apesar da complexidade de interpretações que o índice H_{LIFS} pode fornecer, os resultados mostram a possibilidade de utilização da LIFS como ferramenta para investigar a humificação de matéria orgânica em amostras inteiras de solo, sem a necessidade de extrações químicas. A possibilidade de usar amostras inteiras de solo é particularmente relevante em estudos de Latossolos tropicais, em que EPR e NMR geralmente falham se a matéria orgânica não for separada da fase mineral rica em óxido de ferro [58].

4.3 Análises de amostras por LIBS

Para a análise LIBS as 64 amostras de solos também foram pastilhadas utilizando uma prensa hidráulica e aproximadamente 6 g de solos (obtendo pastilhas com 30 mm de diâmetro e 5 mm de altura). Os parâmetros instrumentais para as análises LIBS foram utilizadas baseado em condições experimentais já estabelecidas. Os espectros (Figura 6) foram obtidos a partir de um sistema LIBS, constituído de um laser de neodímio dopado com ítrio, alumínio e cristais de granada (Nd:YAG) com emissão de 1064 nm, em uma resolução espectral de 0,05 nm no intervalo de 188,87 a 959,38 nm.

Para a técnica LIBS, as medidas efetivas da concentração de carbono foram obtidas seguindo um tratamento espectral com os seguintes passos: (a) remoção de deslocamento e correção de linha de base, (b) normalização espectral, (c) cálculo de intensidade e área da linha de emissão e (d) desenvolvimento do método de calibração. A

partir do tratamento espectral (utilizando modelo univariado e linear de calibração) foi obtido a concentração de C. Para a técnica LIBS, estratégias de calibração do método foram avaliadas a partir das curvas analíticas obtidas pelo sinal LIBS *versus* concentração de C total determinado por combustão seca (analisador elementar CHN, método de referência). Como mostram as Figuras 9 e 10 foram utilizados dois tipos de sinal LIBS, área e altura, respectivamente, para avaliar a melhor relação sinal-concentração a partir da regressão linear obtida em cada caso.

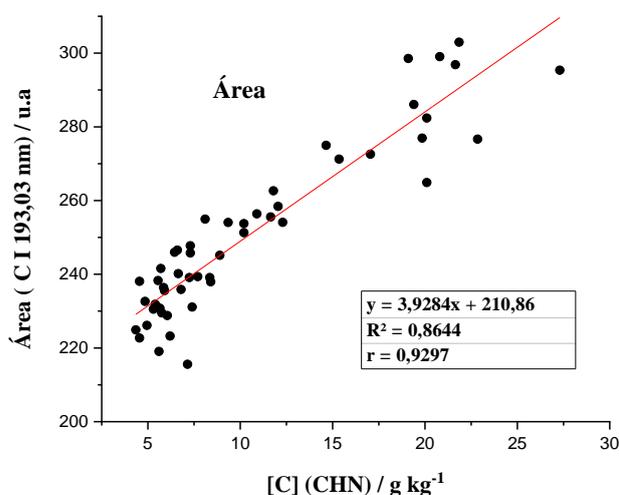


Figura 9. Curva analítica obtida utilizando o sinal LIBS (área da linha do C I 193,03 nm) *versus* a concentração de C total.

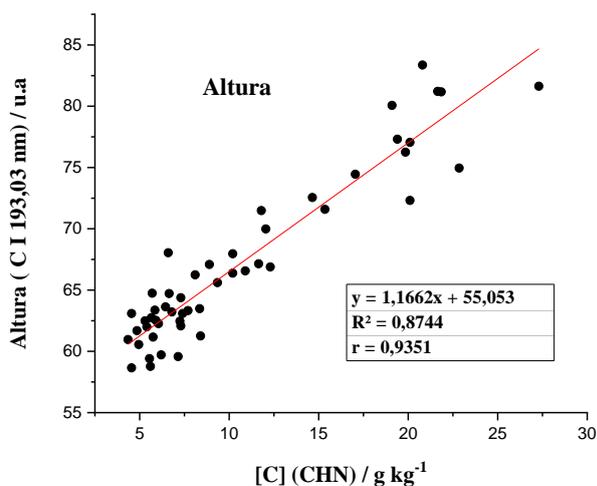


Figura 10. Curva analítica obtida utilizando o sinal LIBS (altura máxima de emissão da linha do C I 193,03 nm) *versus* concentração de C total.

As determinações do carbono total do solo por CHN com analisador elementar CHN foram correlacionadas com as medições LIBS de 80% do total de amostras (conjunto de calibração), indicando que, a partir das regressões, as análises LIBS fornecem informações semelhantes ($R > 0,9$) sobre a concentração de carbono no solo. Das equações obtidas nos gráficos de calibração, 20% do total de amostras foram usadas para avaliar externamente a capacidade preditiva dos modelos (validação do método), em que as concentrações de C total determinados pelo método empregando a técnica LIBS e pelo método de referência (CHN) foram correlacionados e ilustrados nos gráficos a seguir (Figuras 11 e 12).

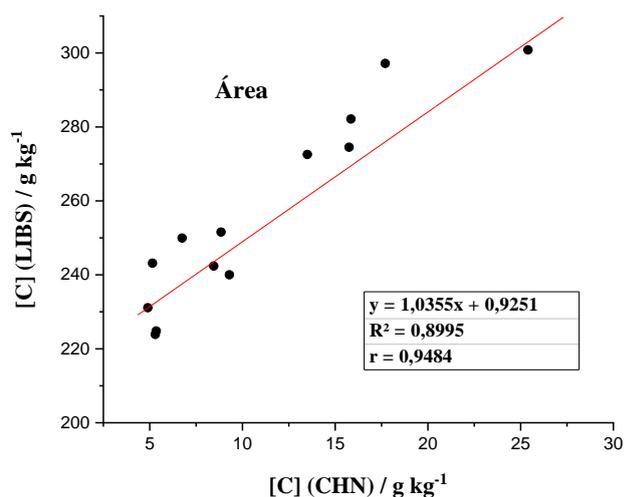


Figura 11. Gráfico de correlação entre C total determinado pelo método utilizando LIBS *versus* o método de referência (validação do método), usando como sinal analítico, para o modelo de calibração, a área obtida da linha C I 193,03 nm.

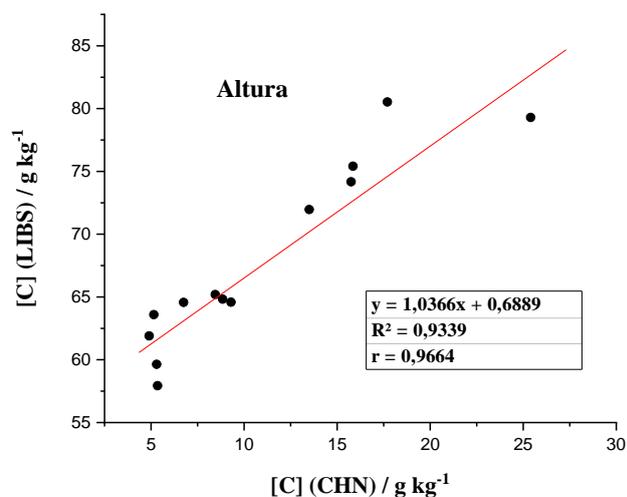


Figura 12. Gráfico de correlação entre C total determinado pelo método utilizando LIBS *versus* o método de referência (validação do método), usando como sinal analítico, para o modelo de calibração, a altura (emissão máxima) obtida da linha C I 193,03 nm.

Dos resultados obtidos, foi calculado o erro médio de calibração (SEC) e o erro médio de predição (SEP) para avaliar a exatidão do método [72]. Usando como sinal analítico a área e a altura obtida da linha C 193,03 nm para os modelos quantitativos, foram obtidos os seguintes resultados mostrados na tabela a seguir.

Tabela 2. Valores de coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de correlação de Pearson (r), erro médio de calibração (SEC), erro médio de predição (SEP) e a faixa de concentração de carbono ([C]) obtida na técnica de referência (CHN) e no modelo LIBS avaliado para as curvas de calibração e validação, usando área e altura como sinal analítico.

CURVA DE CALIBRAÇÃO				CURVA DE VALIDAÇÃO			
Sinal LIBS – Área (u.a)		Sinal LIBS – Altura (u.a)		Sinal LIBS – Área (u.a)		Sinal LIBS - Altura (u.a)	
R^2	0,8644	R^2	0,8744	R^2	0,8995	R^2	0,9339
r	0,9297	r	0,9351	r	0,9484	r	0,9664
SEC	0,22%	SEC	0,20%	SEP	0,27%	SEP	0,22%
Faixa de [C]	CHN (g kg ⁻¹)	LIBS - Área (g kg ⁻¹)	LIBS - Altura (g kg ⁻¹)	Faixa de [C]	CHN (g kg ⁻¹)	LIBS - Área (g kg ⁻¹)	LIBS - Altura (g kg ⁻¹)
[C]min	4,35	1,20	3,09	[C]min	4,90	3,31	2,47
[C]máx	27,30	23,45	24,27	[C]máx	25,40	22,90	21,84

A partir da Tabela 2, observa-se que tanto para a calibração quanto para a validação, em ambos os sinais analíticos, o erro foi menor que 0,30% C, sendo esse o erro referente à técnica de referência (CHN). Nota-se também que o uso do sinal analítico altura apresentou os menores valores de SEC e SEP em ambas as curvas, sendo esse uma boa escolha para modelagem, e conseqüentemente na determinação de C por LIBS. Além disso, a partir das curvas obtidas e dos erros calculados, é possível supor que a matriz das amostras da área agrícola e da mata nativa são similares, visto a distribuição uniforme dos pontos ao longo das curvas e das correlações obtidas ($r > 0,90$).

Trabalhos anteriores obtiveram sucesso na aplicação de LIBS para quantificação do carbono total em diversas amostras de solo, alcançando boa correlação com técnicas de referência ($r > 0,89$) [33], [68], [73]. Disso, a aplicação do método empregando LIBS para medição de carbono total do solo sugere que ele pode fornecer medições rápidas e eficientes de carbono total do solo. Em geral, o método utilizando a técnica LIBS deve ser testado e verificado em um conjunto mais abrangente de solos para determinar se as altas correlações encontradas para dois solos se aplicam a solos adicionais (com diferentes texturas e manejos, por exemplo), ou, caso as correlações não sejam válidas, quais ajustes no método são necessários. Mais especificamente, os efeitos de várias propriedades do solo nas medições de LIBS e estimativas associadas do carbono total do solo precisam ser considerados como parte de pesquisas futuras e para determinar a aplicabilidade mais ampla das análises de LIBS.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises de solo e coleta de dados para diagnosticar as áreas agrícolas são uma tendência atual. As técnicas sustentáveis aumentam a eficiência da produção agrícola, sendo possível maximizar o desempenho de produção, além de reduzir as emissões de CO₂. A perspectiva sustentável traz um ciclo de bons resultados para o agricultor e para o meio ambiente, na contribuição da fixação de carbono nos solos, ao incentivar a geração de créditos de carbono.

Apesar da complexidade de interpretações que o índice H_{LIFS} pode fornecer, os resultados mostram a possibilidade de utilização da LIFS como ferramenta para investigar a humificação de matéria orgânica em amostras inteiras de solo, sem a necessidade de extrações químicas. A possibilidade de usar amostras inteiras de solo é relevante em estudos de solos brasileiros, considerando que EPR e NMR geralmente falham se a matéria orgânica não for devidamente separada da fase mineral rica em ferro.

Além disso, a aplicação do método que empregou LIBS para a medição de carbono total do solo sugere que podem ser fornecidas medições rápidas e eficientes de carbono total do solo. Em geral, o método proposto deve ser testado e verificado em um conjunto mais abrangente de solos para determinar se as altas correlações encontradas para os dois manejos de amostras de solos se aplicam a solos adicionais, ou, caso as correlações não sejam válidas, quais ajustes no método são necessários. Mais especificamente, os efeitos de várias propriedades do solo nas medições de LIBS e estimativas associadas do carbono total do solo precisam ser considerados como parte de pesquisas futuras e para determinar a aplicabilidade mais ampla das análises de LIBS.

6 REFERÊNCIAS

- [1] SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. Academic Press, 2^a ed., pag. 1-42, 2003.
- [2] BALSER, T. C. **Humification**. **Encyclopedia of Soils in the Environment**, vol. 4, n. 13, pag. 195–207, 2004.
- [3] LAL, R. **Soil carbon sequestration to mitigate climate change**. *Geoderma*, vol. 123, n. 1–2, pag. 1–22, 2004.
- [4] BALDOCK, J. A. **Composition and Cycling of Organic Carbon in Soil**. *Soil Biology*, pag. 1-35, 2007.
- [5] BENSON, S. **Monitoring Carbon Dioxide Sequestration in Deep Geological Formations for Inventory Verification and Carbon Credits**. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, vol. 5, 2006.
- [6] SORRELL, S.; SIJM, J. **Carbon trading in the policy mix**. *Oxford Review Of Economic Policy*, vol. 19, n. 3, pag. 420-437, 2003.
- [7] FREEDMAN, B.; STINSON, G.; LACOUL, P. **Carbon credits and the conservation of natural areas**. *Environmental Reviews*, vol. 17, pag. 1-19, 2009.
- [8] WORLD BANK GROUP. **State and Trends of Carbon Pricing 2018**. Washington DC, 2018.
- [9] BRASIL. **Lei nº 12187, de 29 de dezembro de 2009**. Institui a política nacional sobre mudança do clima – PNMC e dá outras providências. 29 dez. 2009.
- [10] BRASIL. **Decreto nº 11075, de 19 de maio de 2022**. Estabelece os procedimentos para a elaboração dos Planos Setoriais de Mitigação das Mudanças Climáticas, institui o Sistema Nacional de Redução de Emissões de Gases de Efeito Estufa e altera o Decreto nº 11.003, de 21 de março de 2022. Brasília - DF: Imprensa Nacional, 19 maio 2022.
- [11] KLEBER, M *et al.* **Old and stable soil organic matter is not necessarily chemically recalcitrant: Implications for modeling concepts and temperature sensitivity**. *Global Change Biology*, vol. 17, n. 2, pag. 1097-1107, 2011.
- [12] BASILE-DOELSCH, I.; BALESSENT, J.; ROSE, J. **Are interactions between organic compounds and nanoscale weathering minerals the key drivers of carbon storage in soils?** *Environmental Science and Technology*, vol. 49, n. 7, pag. 3997–3998, 2015.

- [13] MARSCHNER, B *et al.* **How relevant is recalcitrance for the stabilization of organic matter in soils?** *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, vol. 171, n. 1, pag. 91–110, 2008.
- [14] KLEBER, M.; JOHNSON, M. G. **Advances in Understanding the Molecular Structure of Soil Organic Matter.** *Advances In Agronomy*, vol. 106, pag. 77-142, 2010.
- [15] BALDOCK, J. A.; SKJEMSTAD, J. O. **Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack.** *Organic Geochemistry*, vol. 31, n. 7–8, pag. 697–710, 2000.
- [16] LÜTZOW, M. V *et al.* **Stabilization of organic matter in temperate soils: Mechanisms and their relevance under different soil conditions - A review.** *European Journal of Soil Science*, vol. 57, n. 4, pag. 426–445, 2006.
- [17] KÖGEL-KNABNER, I *et al.* **Organo-mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry.** *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, vol. 171, n. 1, pag. 61–82, 2008.
- [18] SOLLINS, P.; HOMANN, P.; CALDWELL, B. A. **Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls.** *Geoderma*, vol. 74, n. 1-2, pag. 65-105, 1996.
- [19] KRULL, E. S.; BALDOCK, J. A.; SKJEMSTAD, J. O. **Importance of mechanisms and processes of the stabilisation of soil organic matter for modelling carbon turnover.** *Functional Plant Biology*, vol. 30, n. 2, pag. 207–222, 2003.
- [20] HAN, L *et al.* **Some concepts of soil organic carbon characteristics and mineral interaction from a review of literature.** *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 94, pag. 107–121, 2016.
- [21] SORENSEN, L. H. **The influence of clay on the rate of decay of amino acid metabolites synthesized in soils during decomposition of cellulose.** *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 7, n. 2, pag. 171–177, 1975.
- [22] TORN, M. S *et al.* **Mineral control of soil organic carbon storage and turnover.** *Nature*, vol. 389, n. 6647, pag. 170-173, 1997.
- [23] SIX, J *et al.* **Stabilization mechanisms of SOM implications for C saturation of soils.** *Plant and Soil*, vol. 241, n. 2, pp. 155–176, 2002.
- [24] CHENU, C.; PLANTE, A. T. **Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: Revisiting the concept of the “primary organo-mineral complex”.** *European Journal of Soil Science*, vol. 57, n. 4, pag. 596–607, 2006.

- [25] THROCKMORTON, H. M *et al.* **The soil matrix increases microbial C stabilization in temperate and tropical forest soils.** Biogeochemistry, vol. 122, n. 1, pag. 35–45, 2015.
- [26] TEJADA, M.; GONZALEZ, J. L. **The relationships between erodibility and erosion in a soil treated with two organic amendments.** Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5: Water Pollution, vol. 91, n. 1–2, pag. 186–198, 2006.
- [27] GATTO, A *et al.* **Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 33, n. 3, pag. 735–740, 2009.
- [28] HOUBA, V. J. G *et al.* **Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent.** Communications in Soil Science and Plant Analysis, vol. 31, n. 9–10, pag. 1299–1396, 2000.
- [29] TÜZEN, M. **Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry.** Microchemical Journal, vol. 74, n. 3, pag. 289–297, 2003.
- [30] MOTA, P. K *et al.* **Soil physical quality in response to intensification of grain production systems.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, vol. 24, n. 10, pag. 647–655, 2020.
- [31] CREMERS, D.; RADZIEMSKI, L. **Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.** John Wiley & Sons Ltd, 2^a ed., pag. 123-150, 2013.
- [32] GOTTFRIED, J. L *et al.* **Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification.** Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, vol. 64, n. 10, pag. 1009–1019, 2009.
- [33] SENESI, G. S.; SENESI, N. **Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to measure quantitatively soil carbon with emphasis on soil organic carbon. A review.** Analytica Chimica Acta, vol. 938, pag. 7–17, 2016.
- [34] KRÜGER, A.L. **Quantificação multielementar em solos utilizando LIBS: estudo com o primeiro e segundo harmônico de laser de Nd: Yag.** Tese (Doutorado em Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
- [35] KIM, G *et al.* **Rapid detection of soils contaminated with heavy metals and oils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS).** Journal of Hazardous Materials, vol. 263, pag. 754–760, 2013.

- [36] MILORI, D. M. B. P.; NETO, L. M.; BAYER, C. **Fluorescência Induzida por Laser para Análise da Matéria Orgânica de Solos Intactos**. São Carlos: EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, pag. 1-19, 2002.
- [37] CHRISTENSEN, B. T. **Physical Fractionation of Soil and Organic Matter in Primary Particle Size and Density Separates**. *Advances in Soil Science*, vol. 20, pag. 1–90, 1992.
- [38] ZECH, W *et al.* **Humic substances distribution and transformation in forest soils**. *Science of the Total Environment*, vol. 117-118, pag. 155-174, 1992.
- [39] ALMENDROS, G.; DORADO, J. **Molecular characteristics related to the biodegradability of humic acid preparations**. *European Journal of Soil Science*, vol. 50, n. 2, pag. 227–236, 1999.
- [40] ROVIRA, P.; VALLEJO, V. R. **Physical protection and biochemical quality of organic matter in mediterranean calcareous forest soils: A density fractionation approach**. *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 35, n. 2, pag. 245–261, 2003.
- [41] CHAOPRICHAN, N. T.; MARÍN-SPIOTTA, E. **Soil burial contributes to deep soil organic carbon storage**. *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 69, pag. 251–264, 2014
- [42] KLEBER, M *et al.* **Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons**. *European Journal of Soil Science*, vol. 56, n. 6, pag. 717–725, 2005.
- [43] KANG, S.; XING, B. **Humic acid fractionation upon sequential adsorption onto goethite**. *Langmuir*, vol. 24, n. 6, pag. 2525–2531, 2008.
- [44] WISSING, L *et al.* **Organic carbon accumulation on soil mineral surfaces in paddy soils derived from tidal wetlands**. *Geoderma*, vol. 228–229, pag. 90–103, 2014.
- [45] BERHE, A. A.; KLEBER, M. **Erosion, deposition, and the persistence of soil organic matter: Mechanistic considerations and problems with terminology**. *Earth Surface Processes and Landforms*, vol. 38, n. 8, pag. 908–912, 2013.
- [46] DENEFF, K *et al.* **Carbon Sequestration in Microaggregates of No-Tillage Soils with Different Clay Mineralogy**. *Soil Science Society of America Journal*, vol. 68, n. 6, pag. 1935–1944, 2004.
- [47] PETH, S *et al.* **Localization of soil organic matter in soil aggregates using synchrotron-based X-ray microtomography**. *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 78, pag. 189–194, 2014.
- [48] CHAPLOT, V.; COOPER, M. **Soil aggregate stability to predict organic carbon outputs from soils**. *Geoderma*, vol. 243–244, pag. 205–213, 2015.

- [49] FALKOWSKI, P *et al.* **The global carbon cycle: A test of our knowledge of earth as a system.** *Science*, vol. 290, n. 5490, pag. 291–296, 2000.
- [50] FAVORETTO, C. M *et al.* **Determinação da humificação da matéria orgânica de um latossolo e de suas frações organo-minerais.** *Quimica Nova*, vol. 31, n. 8, pag. 1994–1996, 2008.
- [51] LEE, W. B *et al.* **Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: A review of material approaches.** *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 39, n. 1, pag. 27–97, 2004.
- [52] PEREIRA-FILHO, E. R. **Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): applications and calibration strategies.** Editora Ibero-Americana de Educação, 2021.
- [53] CRISTOFORETTI, G *et al.* **Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion.** *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n. 1, pag. 86–95, 2010.
- [54] VILLAS-BOAS, P. R *et al.* **Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for soil analysis, part I: Review of fundamentals and chemical and physical properties.** *European Journal of Soil Science*, vol. 71, n. 5, pag. 789–804, 2020.
- [55] FERREIRA, E. C *et al.* **Multiple response optimization of laser-induced breakdown spectroscopy parameters for multi-element analysis of soil samples.** *Applied Spectroscopy*, vol. 63, n. 9, pag. 1081–1088, 2009.
- [56] DO NASCIMENTO, P. C *et al.* **Sistemas de manejo e a matéria orgânica de solo de várzea com cultivo de arroz.** *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, vol. 33, n. 6, pag. 1821–1827, 2009.
- [57] FELLER, C.; BEARE, M. H. **Physical control of soil organic matter dynamics in the tropics.** *Geoderma*, vol. 79, n. 1–4, pag. 69–116, 1997.
- [58] MILORI, D. M. B. P *et al.* **Organic Matter Study of Whole Soil Samples Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy.** *Soil Science Society of America Journal*, vol. 70, n. 1, pag. 57–63, 2006.
- [59] ZOROV, N. B *et al.* **Qualitative and quantitative analysis of environmental samples by laser-induced breakdown spectrometry.** *Russian Chemical Reviews*, vol. 84, n. 10, pag. 1021–1050, 2015.

- [60] BARBAFIERI, M *et al.* **Field assessment of Pb in contaminated soils and in leaf mustard (*Brassica juncea*): The LIBS technique.** Chemistry and Ecology, vol. 27, n. 1, pag. 161–169, 2011.
- [61] BARBINI, R *et al.* **Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soils.** Applied Physics A: Materials Science and Processing, vol. 69, n. 7, pag. 175–178, 1999.
- [62] EPPLER, A. S *et al.* **Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy.** Applied Spectroscopy, vol. 50, n. 9, pag. 1175–1181, 1996.
- [63] HILBK-KORTENBRUCK, F *et al.* **Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence.** Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, vol. 56, n. 6, pag. 933–945, 2001.
- [64] HARMON, R. S.; RUSSO, R. E.; HARK, R. R. **Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review.** Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, vol. 87, pag. 11–26, 2013.
- [65] VILLAS-BOAS, P. R *et al.* **Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for soil characterization, part II: Review of elemental analysis and soil classification.** European Journal of Soil Science, vol. 71, n. 5, pag. 805–818, 2020.
- [66] PARVIN, P.; MORTAZAVI, S. Z. **Laser-induced breakdown spectroscopy.** Handbook Of Laser Technology And Applications, CRC Press, 2^a ed., p. 207-217, 2021.
- [67] BAI, K *et al.* **Correction of C-Fe line interference for the measurement of unburned carbon in fly ash by LIBS.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 31, pag. 2418-2426, 2016.
- [68] NICOLODELLI, G *et al.* **Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines.** Applied Optics, vol. 53, n. 10, pag. 2170, 2014.
- [69] SEGNINI, A *et al.* **Soil carbon stock and humification in pastures under different levels of intensification in Brazil.** Scientia Agricola, vol. 76, n. 1, pag. 33–40, 2019.
- [70] COSTA, V. C *et al.* **Laser induced-breakdown spectroscopy (LIBS): Histórico, fundamentos, aplicações e potencialidades.** Quimica Nova, vol. 42, n. 5, pag. 527–545, 2019.

- [71] ZHANG, T. L *et al.* **Progress of chemometrics in laser-induced breakdown spectroscopy analysis.** Chinese Journal of Analytical Chemistry, vol. 43, n. 6, pag. 939–948, 2015.
- [72] PINHEIRO, J. I. D *et al.* **Probabilidade e estatística: Quantificando a incerteza.** Elsevier, 1ª ed., p. 302-308, 2012.
- [73] EBINGER, M. H *et al.* **Extending the Applicability of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Total Soil Carbon Measurement.** Soil Science Society of America Journal, vol. 67, n. 5, pag. 1616–1619, 2003.