

Avaliação do modelo plano 3D para determinação de carbono em solos brasileiros utilizando um sistema LIBS automatizado para análise comercial em larga escala

Evaluation of the 3D plane model for determination of carbon in Brazilian soils using an automated LIBS system for large-scale commercial analysis

Kleydson Stênio Gaioso da Silva¹, Amanda Vieira Ribeiro², Vinícius Câmara Costa³, Alfredo Augusto Pereira Xavier⁴, Mauro Henrique de Lima Filho⁵, Paulino Ribeiro Villas-Boas⁶, Ladislau Martin Neto⁷, Aida Bebechibuli Magalhães⁸, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori⁹

¹ Doutor, Agrorobotica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, kleydson.stenio@agrorobotica.com.br

² Graduada, Agrorobotica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, amanda.ribeiro@agrorobotica.com.br

³ Doutor, Agrorobotica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, vinicius.costa@agrorobotica.com.br

⁴ Doutor, Agrorobotica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, alfredo.xavier@agrorobotica.com.br

⁵ Graduado, Agrorobotica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, mauro.lima@agrorobotica.com.br

⁶ Doutor, Embrapa Instrumentação, São Carlos (SP), Brasil, paulino.villas-boas@embrapa.br

⁷ Doutor, Embrapa Instrumentação, São Carlos (SP), Brasil, ladislau.martin@embrapa.br

⁸ Doutora, Agrorobotica Fotônica em Certificações Ambientais, São Carlos (SP), Brasil, aida.magalhaes@agrorobotica.com.br

⁹ Doutora, Embrapa Instrumentação, São Carlos (SP), Brasil, debora.milori@embrapa.br

RESUMO

O solo tem uma grande importância na mitigação dos gases do efeito estufa (GEE), uma vez que armazena pelo menos duas vezes mais carbono do que está contido na atmosfera na forma de dióxido de carbono (CO₂) e pode retê-lo por longos períodos. Nesse contexto, a Conferência Mundial do Clima de 2015, em Paris, lançou a iniciativa 4 por 1000 para promover uma rede voluntária global com foco em aumentar em 0,04% o estoque de carbono no solo e compensar o aumento anual nas emissões antropogênicas de CO₂ na atmosfera. Um dos maiores desafios dessa iniciativa é a disponibilidade de técnicas que permitam a mensuração, reporte e verificação do carbono estocado no solo de forma precisa, reprodutível e economicamente viável. Nesse contexto, a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica promissora para a determinação da fertilidade dos solos, pois é uma técnica de análise rápida e ambientalmente amigável. Neste estudo, o modelo plano 3D que é um caso particular de regressão linear múltipla (MLR) foi usado para a predição do carbono nas amostras de solos. O modelo plano 3D apresentou bom desempenho para as figuras de mérito avaliadas, incluindo: coeficiente de determinação (R²); razão de desempenho interquartil (RPIQ); erro quadrático médio de calibração (RMSEC); e erro quadrático médio de validação (RMSEV). Os resultados deste estudo indicam que a técnica LIBS em conjunto com o modelo 3D tem potencial para a determinação de carbono em solos em escala comercial, fornecendo resultados confiáveis, rápidos e com baixo custo, uma vez que reduz o uso de reagentes químicos e geração de resíduos. Assim, a técnica de LIBS pode contribuir para o mapeamento do carbono visando a definição de zonas de manejo e a aplicação de insumos como fertilizantes, corretivos e sementes a taxa variável.

Palavras-chave: LIBS; modelo 3D; solos, carbono; espectroscopia.

<https://doi.org/10.4322/978-65-86819-38-0.1000069>

 Este é um capítulo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que sem fins comerciais, sem alterações e que o trabalho original seja corretamente citado.

ABSTRACT

Soil is of great importance in mitigating greenhouse gases (GHG), since it stores at least twice as much carbon as is contained in the atmosphere in the form of carbon dioxide (CO₂) and can retain it for long periods. In this context, the 2015 UN Climate Change Conference in Paris launched the 4 per 1000 initiative to promote a global voluntary network focused on increasing soil carbon stocks by 0.04% and offsetting the annual increase in anthropogenic CO₂ emissions into the atmosphere. One of the biggest challenges of this initiative is the availability of techniques that allow us to accurately and economically measure, report and verify soil carbon stocks in a reproducible manner. Laser-induced plasma optical emission spectroscopy (LIBS) is a promising technique for determining soil fertility, being a fast and environmentally friendly analysis technique. In this study, the 3D planar model, which is a particular case of multiple linear regression (MLR), was used to predict carbon in soil samples. The 3D plane model showed good performance for the evaluated parameters, including: coefficient of determination (R²); interquartile performance ratio (RPIQ); root mean square error of calibration (RMSEC); and root mean square error of validation (RMSEV). The results of this study indicate that the LIBS technique together with the 3D model show potential for determining soil carbon stocks on a commercial scale, providing reliable, fast and low-cost results, since it reduces the use of chemical reagents and waste generation. Thus, the LIBS technique can contribute to carbon mapping, aiming at defining management zones and the application of inputs such as fertilizers, soil treatments and seeds at variable rates.

Keywords: LIBS; 3D model; soils; carbon; spectroscopy.

1 INTRODUÇÃO

Na 21ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP 21) realizada em 2015, 195 países, entre eles o Brasil, e a União Europeia (UE) adotaram o Acordo de Paris. Nesse acordo, as partes se comprometeram em limitar o acréscimo da temperatura do globo terrestre ao máximo de 1,5 °C até o ano 2050. Para atingir essa meta é importante que os países signatários reduzam as emissões dos gases do efeito estufa (GEE) na atmosfera até atingir um balanço nulo (Fransen et al., 2017).

O Brasil vem delineando diversas estratégias para poder cumprir as metas estabelecidas, desde o combate ao desmatamento até a implantação de um mercado regulamentado de créditos de carbono (Brasil, 2021). Mesmo com todos os desafios associados a essa agenda (Bolson; Araújo, 2022), o agronegócio surge como um grande parceiro dessas iniciativas devido ao seu potencial de mitigar GEE via sequestro de carbono pelo solo. Basta apenas a regulamentação desse mercado para incentivar mais produtores rurais a aderirem à iniciativa (Anis et al., 2022). A caracterização de carbono nos solos brasileiros é, então, essencial para viabilizar o mercado de crédito nacional, bem como para avaliar o desempenho do país com relação às metas de redução das emissões de GEE. No entanto, o sistema de monitoramento, reportagem e verificação (MRV) do estoque de carbono dos solos é um dos maiores desafios dos projetos de crédito de carbono em áreas agricultáveis pela falta de disponibilidade de técnicas analíticas que permitem a análise em escala do carbono em amostras de solos.

A técnica tradicional para mensurar carbono em solos é a análise elementar por combustão seca (CHNS). Entretanto, o preparo das amostras é laborioso e as análises individuais apresentam alto valor, o que po-

deria inviabilizar seu uso em larga escala. Nessa linha, técnicas fotônicas, como a espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) e a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS), se sobressaem por permitir análises rápidas, com pouco ou nenhum preparo de amostra, além de terem alto potencial para serem portabilizadas e embarcadas em sistemas comerciais. Em particular, o LIBS possui ainda mais vantagens por ser uma técnica multielementar, permitindo, em uma mesma análise, medir tanto o carbono no solo bem como diversos outros parâmetros, incluindo macronutrientes, micronutrientes, pH e textura do solo (Segnini et al., 2014; Buckley, 2015; Ferreira et al., 2015; Villas-Boas et al., 2016).

Em trabalho recente (Stenio et al., 2022), foi proposto um método para determinação de carbono em solos brasileiros com ampla variabilidade textural utilizando regressão linear múltipla (MLR), para o caso em que há apenas duas variáveis. Dessa forma, é possível gerar um plano no espaço (3D) e, a partir da sua equação, fazer predições com boas recuperações e poucos erros. Por fim, este trabalho busca avaliar se o uso desse método é eficiente para gerar bons resultados de predição de carbono, utilizando espectros medidos em um sistema LIBS automatizado para medidas em escala comercial. Do ponto de vista da agricultura de precisão, o mapeamento da matéria orgânica por talhão de produção pode auxiliar na definição de zonas de manejo, visando a aplicação especializada de insumos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Instrumentação

O sistema LIBS utilizado neste estudo é uma tecnologia desenvolvida pela Agrorobótica, incluindo a ins-

trumentação, software e hardware. O sistema LIBS é composto por um laser pulsado de alta energia emitindo no modo fundamental de 1.064 nm, com energia máxima de 50 mJ, taxa de repetição de 10 Hz. Além disso, é composto por um espectrômetro de faixa espectral variando do ultravioleta profundo (UV) ao infravermelho médio (IR), entre 180 nm a 950 nm, com resolução de 0,1 nm e equipado com um dispositivo de carga acoplada (CCD). O sistema LIBS da Agrorobótica tem uma frequência analítica de 1.000 amostras/dia, o que torna a tecnologia comercialmente viável.

2.2 Amostragem e tratamento preliminar das amostras

As amostras de solo usadas para a proposição dos modelos foram amostradas em diferentes estados brasileiros, incluindo Maranhão, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo e Paraná. Além da diferenciação geográfica, as amostras também são provenientes de diferentes manejos, incluindo solos bem manejados e degradados. Nesse cenário, um total de 267 amostras de solos foram amostradas. A amostragem contempla profundidades de 00-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm, 40-60 cm e 60-80 cm.

Após a entrada no laboratório as amostras são submetidas a etapas de tratamento preliminar para posterior análise, de acordo a sequência a seguir:

- (i) O primeiro passo é a secagem das amostras a temperatura ambiente, por um período que pode variar entre 24 horas e 72 horas, dependendo da umidade das amostras e da classe textural. Apesar de ser uma etapa muito demorada, é o método de secagem mais adequado para solos, pois minimiza os efeitos da oxidação de espécies químicas.
- (ii) Após a secagem das amostras, toda a massa de solo deve ser moída com auxílio de um moinho de martelos que rompe os torrões de solo reduzindo o tamanho das partículas e aumentando a homogeneidade.
- (iii) Em seguida, as amostras previamente moídas são peneiradas em peneira com abertura de 2 mm, o que aumenta a uniformidade da distribuição das partículas, tornando-as mais homogêneas.
- (iv) Depois, as amostras são submetidas ao processo de remoção de resíduo vegetal que é realizada por processo de catação.
- (v) Por fim, as amostras são adicionadas a um disco de análise que é introduzido em uma prensa hidráulica com pressão e tempo de prensagem otimizados, e na sequência as amostras são conduzidas para as medidas no sistema LIBS.

2.3 Método de referência

Para a obtenção dos modelos de calibração, todas as amostras de solos foram submetidas à caracterização química para determinação do carbono (%), usando um analisador elementar (CHNS) Perkin-Elmer modelo 2.400 Series II. Também foi realizada a caracterização física das amostras (areia, argila e silte), usando o método da pipeta. Para cada um dos parâmetros físicos foi atribuída uma classe textural – seguindo os manuais de recomendação da Embrapa e do Instituto Agronômico de Campinas (IAC), que são referências nacionais (Camargo et al., 2009; Silva, 2009) –, de acordo com o seu valor de argila (variando de 0 a 1.000): muito arenosa (0-150 g kg⁻¹), arenosa (150-300 g kg⁻¹), média (300-400 g kg⁻¹), argilosa (400-600 g kg⁻¹) e muito argilosa (600-1.000 g kg⁻¹).

2.4 Proposição do modelo de calibração 3D

Neste estudo, a calibração por compatibilização de matriz (CM) utilizando o modelo 3D, que é uma variação da regressão linear múltipla (MLR), foi usada para a determinação do carbono. O modelo do plano 3D estabelece que a concentração de carbono em uma amostra é proporcional a intensidade de uma linha de emissão interferida e uma linha de emissão do interferente, por isso é como um modelo MLR. No entanto, seu diferencial é que ele assume que a linha do interferente deve de ser um dubleto ou tripleto da linha interferida (junto da emissão do carbono) e que o ponto (0, 0, 0) é pertencente ao plano (ou seja, coeficiente linear nulo). Com essas condições de contorno, o modelo se torna suficientemente robusto para determinação de carbono de amostras dos mais variados tipos de textura. Mais detalhes sobre o modelo plano 3D podem ser consultados na publicação de Stenio et al. (2022).

Para a proposição do modelo 3D, as amostras foram separadas em conjunto de calibração (123 amostras) e validação (43 amostras). Após a aquisição dos espectros LIBS provenientes dos conjuntos de calibração e validação, usamos o algoritmo de mapeador de ângulo espectral (SAM) para remoção de espectros outliers, eliminando uma média de dois espectros anômalos por amostra (Stenio et al., 2022). Após a eliminação do outlier, os espectros restantes foram utilizados para compor o espectro médio.

2.5 Parâmetros de desempenho do modelo 3D

Parâmetros de desempenho analítico, como coeficiente de determinação (R^2), razão de desempenho interquartil (RPIQ), erro quadrático médio de calibração (RMSEC) e erro quadrático médio de validação (RMSEV).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Amostras de solo são amostras geoquimicamente complexas do ponto de vista analítico. Mesmo considerando a mesma área (fazenda), a composição química (por exemplo, teor de óxidos de Fe, teor de carbonato de Ca e teor de fragmentos grossos) e a textura dos solos podem apresentar alta variabilidade devido às características intrínsecas, como: origem geológica, manejo utilizado e a profundidade da coleta.

Diante desse contexto, a determinação de carbono em solos por LIBS é um desafio. Além dos fatores supracitados, os espectros LIBS mostram apenas duas linhas de emissão fortes de carbono atômico C I, em 193,03 nm e 247,86 nm. Além disso, o C I em 193,03 nm é interferido pela emissão de Al (Al II 193,04 nm; Al I 193,16 e Al I 193,58), e o C I em 247,86 nm é interferido por uma linha atômica de Fe (Fe I 247,85 nm). Como os solos brasileiros são geralmente ricos em Al e Fe, a quantificação de carbono por LIBS pode ser desafiadora. O modelo 3D foi construído a partir da se-

leção de variáveis usando a área do pico da linha de emissão do C I em 193,03 nm e Al I 193,58 nm. Como já mencionado anteriormente, o modelo 3D é uma variação do MLR, que tem a habilidade de determinar o analito na presença do interferente, uma vez que o interferente esteja presente na calibração. Diante desse cenário, o uso da linha de emissão do Al I 193,58 nm no modelo de calibração é justificável.

A Figura 1 apresenta as concentrações de referência versus concentrações preditas para o modelo 3D, incluindo as amostras do conjunto de calibração (Figura 1a) e validação (Figura 1b). Além disso, também são apresentados os gráficos de resíduos deixados pelo modelo 3D, e aparentemente os resíduos são aleatórios (homocedásticos) em ambos os conjuntos de calibração (Figura 1b) e validação (Figura 1d). A Tabela 1 apresenta as figuras de mérito calculadas para o modelo 3D, além disso incluem comparativos dos valores de RMSEV obtidos nesse estudo (0,39%) com os valores obtidos por Stenio et al. (2022) (0,34%).

Tabela 1. Figuras de mérito do modelo 3D.

Modelo	Calibração (n = 123)			Validação (n = 43)			Stenio et al., 2022		
	RMSEC (%)	R ²	RPIQ	RMSEV (%)	R ²	RPIQ	RMSEV (%)	R ²	RPIQ
3D	0,36	0,84	2,5	0,39	0,80	2,1	0,34	0,93	* valor não calculado

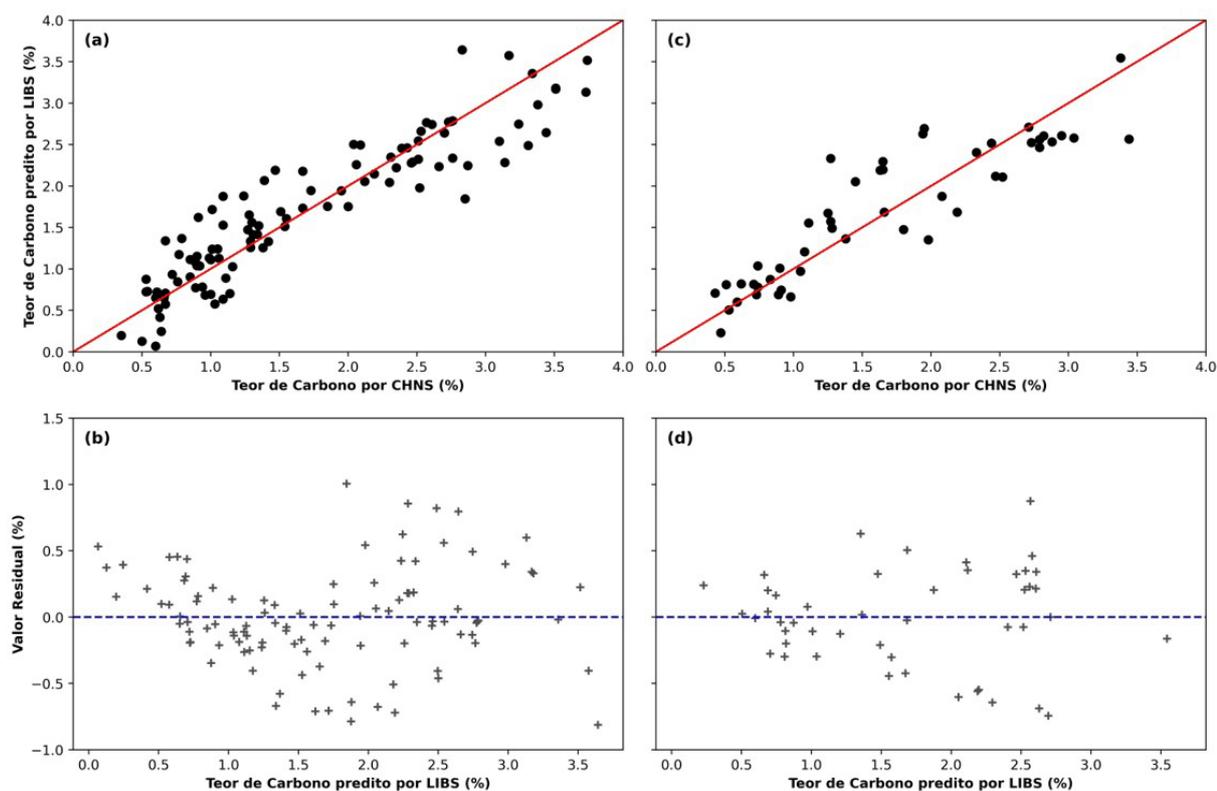


Figura 1. Gráficos de predição e resíduo para os conjuntos de calibração (a-b) e validação (c-d).

Valores adequados de R^2 , RPIQ, RMSEC e RMSEV indicam que o modelo 3D é robusto e possui uma boa capacidade preditiva. Na ciência do solo, modelos com valores de RPIQ > 2,5 são considerados excelente para previsão, modelos com valores de RPIQ entre 2,5 e 2,0 são considerados muito bom, modelos com valores de RPIQ entre 2,0 e 1,7 são considerados bons, modelos com valores de RPIQ entre 1,7 e 1,4 são considerados razoáveis, e modelos com valores de RPIQ < 1,4 são considerados ruins. Neste estudo, o modelo 3D apresentou RPIQ de 2,5 e 2,1 para os conjuntos de calibração e validação, respectivamente, indicando uma capacidade de predição muito boa.

4 CONCLUSÕES

Os dados obtidos corroboram a hipótese de que é possível gerar predições de carbono em solos brasileiros de diversas classes texturais, utilizando um sistema LIBS automatizado para análises de solo em larga escala para a agricultura de precisão. Também o modelo de plano 3D se mostrou eficiente na calibração do equipamento, gerando resultados com boas correlações e baixos erros de predição.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório Nacional de Agro-Fotônica - LANAF (projetos CNPq 440226/2021-0 e Embrapa 20.24.00.059.00.00), a Embrapa Instrumentação, a Agrorobótica (projeto tipo III Embrapa 30.19.00.170.00.00), a FAPESP e a CAPES pelo fomento, bem como aos demais colaboradores que forneceram as amostras de solos.

REFERÊNCIAS

ANIS, C. F.; CARDUCCI, C. E.; RUVIARO, C. F. Mercado de carbono agrícola: realidade ou desafio? **Multitemas**, v. 27, n. 65, p. 163-188, 2022. DOI: <http://doi.org/10.20435/multi.v27i65.3396>.

Bolson, S.H.; Araújo, S.F.. As metas brasileiras ao acordo de paris sobre as mudanças climáticas e o desmatamento ilegal no bioma cerrado: a omissão do estado brasileiro. **RELPE: Revista Leituras em Pedagogia e Educação**, v. 5, n. 1, p. 144-158, 2022.

BRASIL. Câmara dos Deputados. **Projeto de Lei nº 528, de 23 de fevereiro de 2021**. Regulamenta o Mercado Brasileiro de Redução de Emissões (MBRE), determinado pela Política Nacional de Mudança do Clima – Lei nº 12.187, de 29 de dezembro de 2009. Brasília: Câmara dos Deputados, 2021. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/propostas-legislativas/2270639>. Acesso em: 21 out. 2022.

BUCKLEY, S. G. Down to earth: measurements of geological, coal, and soil samples with LIBS. **Spectroscopy**, v. 30, n. 1, 2015.

Camargo, O. A.; Moniz, A. C.; Jorge, J. A.; Valadares, J. M. A. **S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. 2009. Disponível em: https://lab.iac.sp.gov.br/Publicacao/Raij_et_al_2001_Metod_Anal_IAC.pdf. Acesso em: 26 out. 2022.

Ferreira, E. C.; GOMES Neto, J. A.; Milori, D. M.; Ferreira, E. J.; Anzano, J. M. Laser-induced breakdown spectroscopy: extending its application to soil pH measurements. **Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy**, v. 110, p. 96-99, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.sab.2015.06.002>.

Fransen, T.; Northrop, E.; Mogelgaard, K.; Levin, K. **Enhancing NDCS by 2020: achieving the goals of the Paris Agreement**. 2017. Disponível em: <https://www.wri.org/research/enhancing-ndcs-2020-achieving-goals-paris-agreement>. Acesso em 21 out. 2022.

SEGNINI, A.; XAVIER, A. A. P.; OTAVIANI-JUNIOR, P. L.; FERREIRA, E. C.; WATANABE, A. M.; SPERANÇA, M. A.; NICOLODELLI, G.; VILLAS-BOAS, P. R.; OLIVEIRA, P. P. A.; MILORI, D. M. B. P. Physical and chemical matrix effects in soil carbon quantification using laser-induced breakdown spectroscopy. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 5, n. 11, 2014. DOI: <http://doi.org/10.4236/ajac.2014.511080>.

Silva, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

Stenio, K.; Xavier, A. A. P.; Morais, C. P.; Milori, D. M. Carbon quantification in soils with different textures using laser-induced breakdown spectroscopy: spectral interference correction and use of a 3D plane model. **Analytical Methods**, v. 14, n. 42, p. 4219-4229, 2022. DOI: <http://doi.org/10.1039/D2AY01424F>.

Villas-Boas, P. R.; Romano, R. A.; Menezes Franco, M. A.; Ferreira, E. C.; Ferreira, E. J.; Crestana, S.; Milori, D.M.B.P. Laser-induced breakdown spectroscopy to determine soil texture: a fast analytical technique. **Geoderma**, v. 263, p. 195-202, 2016. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.018>.