

**PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM PROTÓTIPO DE LIBS DE BANCADA COMPACTO
PARA ANÁLISES AGROAMBIENTAIS**K. Stenio¹, P. R. Villas-Boas², D. M. B. P. Milori²

¹ Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, s/n, 13565-905, São Carlos, São Paulo

² Embrapa Instrumentação, Rua 15 de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, São Paulo

* Autor correspondente, e-mail: kleydson.stenio@gmail.com

Resumo: O agronegócio é uma atividade de grande importância para o Brasil, tendo alto impacto no PIB nacional, e para manter sua alta produtividade é vital fazer uso rotineiro de corretivos e fertilizantes. A análise do solo envolve diversos procedimentos físicos e químicos para avaliar suas características: nutrientes, teor de matéria orgânica, contaminantes e textura. A demanda da agricultura de precisão de elaboração de mapas de fertilidade exige grande número de avaliações, no entanto, ainda não há nenhuma técnica para avaliação em larga escala e a custo acessível para o produtor para realizar essas caracterizações. A Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica que permite avaliar em questão de segundos a composição elementar de solos. Entretanto, sistemas LIBS comerciais não são dedicados para análises de solos e sua interface não é amigável para usuários sem formação científica. Assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver um LIBS de bancada compacto e de fácil utilização para análise elementar de solos. Além da fabricação da plataforma LIBS, foi realizado também todo o desenvolvimento de softwares de controle e aquisição de espectros, bem como realizado um teste da resposta obtida pelo equipamento com resultados satisfatórios.

Palavras-chave: LIBS, espectroscopia óptica, solos, caracterização elementar.

**DESIGN AND CONSTRUCTION OF A COMPACT BENCHTOP LIBS PROTOTYPE FOR
AGRICULTURAL ANALYSIS**

Abstract: Agribusiness is an activity of huge importance for Brazil with high impact on national GDP and to maintain its high productivity the use of correctives and fertilizers is vital. Soil analysis involves several physical and chemical procedures to evaluate its characteristics: nutrients, organic matter content, contaminants and texture. The demand from precision agriculture for fertility mapping requires a large number of samples, however, there is still no technique for large scale evaluation at an affordable cost for the producer to perform these measurements. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a technique that allows the evaluation of elemental composition for soils within seconds. However, commercial bench LIBS systems are not dedicated to soil analysis and their interface is not user friendly for unskilled users. Thus, this work aimed at developing a compact and easy-to-use benchtop LIBS for elementary analysis. In addition to the manufacture of the LIBS platform, software's has been developed for system control and spectra acquisition, as well as a usability test of equipment response with satisfactory results.

Keywords: LIBS, optical spectroscopy, soils, elemental characterization.

1. Introdução

O agronegócio é uma atividade econômica de suma importância para o Brasil, tendo nos últimos anos representado cerca de 20% do PIB nacional (CPEA, 2018). No entanto, a fertilidade do solo agrícola brasileiro é baixa, e para manter a alta produtividade é importante fazer uso rotineiro de corretivos e fertilizantes. Mesmo o PIB do agronegócio estando na casa dos trilhões de

reais, seus dados poderiam ser ainda mais altos se o país dependesse menos da importação de fertilizantes, que é em torno de 70% (ANDA, 2019). Associado ao tema econômico, à questão ambiental também gera grande preocupação, pois a ação antrópica vem alterando cada vez mais o clima no planeta, em decorrência do aumento de gases do efeito estufa na atmosfera. Dessa forma, é necessário encontrar uma convergência sustentável entre a agricultura e o meio ambiente através do monitoramento contínuo da composição química do solo.

A coleta do solo no campo é em sua maioria realizada em delineamento em blocos ao acaso para diversas profundidades (DUARTE, 1996), geralmente de 0 a 100 cm. Nos laboratórios, essas amostras são analisadas com alguma técnica de referência para análise elementar do solo, como por exemplo, Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), Espectroscopia de Absorção atômica (AAS) e Análise Elementar (CHNS - Carbono; Hidrogênio; Nitrogênio; Enxofre). Tais equipamentos, além de difícil portabilização, geram resíduos químicos (resultantes de digestão ácida), necessitam de reagentes e neutralizantes, e demandam um longo tempo de análise.

A Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica que permite avaliar em questão de segundos a composição elementar de solos com pouca ou nenhuma preparação das amostras (HERNÁNDEZ, 2011). Tal técnica tem sido utilizada com sucesso para determinar teores de carbono e matéria orgânica, nutrientes, contaminantes e determinação de textura e pH do solo (NICOLODELLI, 2014; MARANGONI, 2015; VILLASBOAS, 2016; FERREIRA, 2015), entretanto, sistemas LIBS comerciais não são dedicados para análises de solos e sua interface não é amigável para usuários sem formação científica.

Atuando nessa demanda, neste trabalho desenvolveu-se um LIBS de bancada compacto, podendo ser instalado em uma propriedade agrícola ou laboratórios de prestação de serviços agrônômicos. Este equipamento foi construído com o intuito de ser compacto e de fácil utilização, com um software simples para seu controle.

2. Materiais e Métodos

Para a fabricação do protótipo, primeiramente foram delineados quais os elementos compõem um LIBS de bancada convencional. Um esquema de um sistema LIBS pode ser visto na Figura 1.

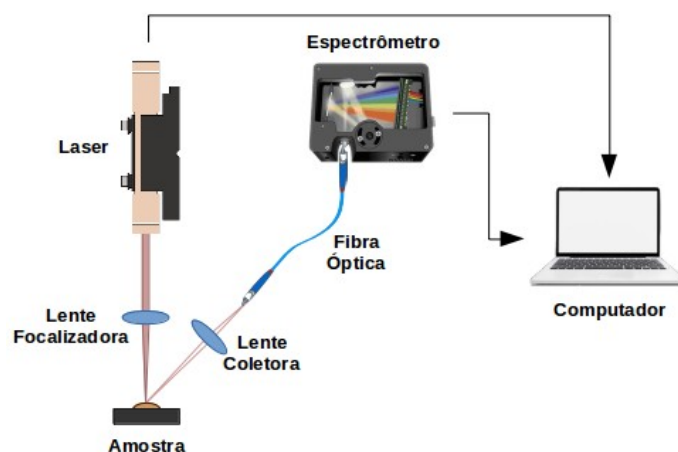


Figura 1. Esquema simplificado de um equipamento LIBS

Assim, como descrito na Figura 1, o protótipo necessitaria encapsular um laser, espectrômetro, um arranjo com lentes e fibra óptica, porta amostra, e um computador. Além desses, é necessário também adicionar uma fonte de energia para os equipamentos.

2.1. Equipamentos utilizados

Por ser um laser de baixo custo, consumo energético e fácil substituição, optou-se por

utilizar o modelo Kigre MK-367, Nd:YAG, com pulso de 4 ns, 1064 nm, 25 mJ de energia e 1 Hz. É focalizado na amostra por uma lente de sílica fundida biconvexa de ½ polegada de diâmetro e 25 mm de distância focal. O plasma gerado pela interação do laser com a amostra é coletado por uma lente de sílica fundida biconvexa de ½ polegada de diâmetro e 100 mm de distância focal, em um ângulo de 45° do eixo do disparo do laser, e seu sinal enviado por uma fibra óptica até o espectrômetro StellarNet EPP2000-LR, detectando emissões entre 190 a 400 nm.

Como computador utilizou-se um *Raspberry Pi 2*, associado à um monitor sensível ao toque PlayTix Spider Essence de 10,1 polegadas. Finalmente, todos os elementos são energizados por uma fonte Corsair CX-430. Os equipamentos utilizados estão dispostos na Figura 2.



Figura 2. Equipamentos utilizados no sistema: laser (a), espectrômetro (b), computador (c), monitor (d) e fonte (e)

2.2. Modelo 3D para fabricação do protótipo

Com todos os elementos definidos e adquiridos, foi então feito um modelo 3D para a fabricação do protótipo. Este modelo levou em consideração o volume necessário para que todos os equipamentos ficassem bem distribuídos e arejados. A Figura 3 mostra duas vistas do modelo criado, uma superior e outra ISO.

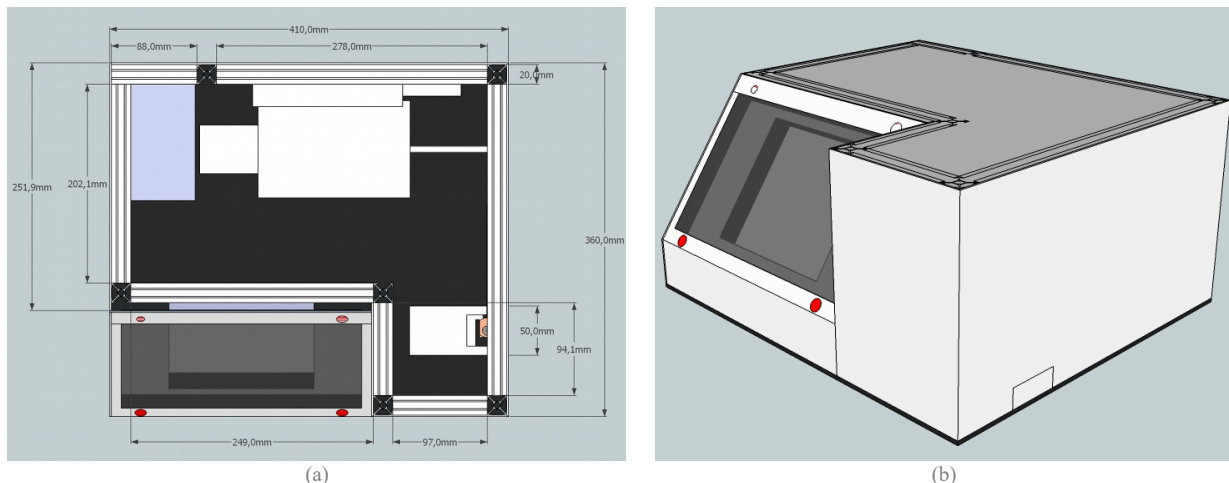


Figura 3. Vistas do projeto 3D para fabricação do protótipo: superior (a) e ISO (b)

2.3. Desenvolvimento de software para controle do laser e salvamento de espectros

Para controle do laser, foi utilizada uma das portas de controle do Raspberry Pi ligada à um módulo relé. Este módulo se conecta ao sistema de disparo do laser (Figura 2a). O espectrômetro é acessado via USB utilizando as bibliotecas de seu driver de código aberto para Linux.

Estes dois módulos são controlados por um terceiro programa desenvolvido para o sistema, chamado de *PyPortableLIBS*, que sincroniza o disparo do laser com a coleta do espectrômetro, realizando a medição e exibindo o espectro para o usuário na tela; ao fim, é salvo um arquivo de texto com os dados obtidos. O programa foi escrito utilizando Python 3 e a sua interface gráfica utiliza a biblioteca PyQt5.

2.4. Teste de obtenção de sinal

Mesmo com o software feito e o sistema executando medições, é necessário verificar se ele é

capaz de gerar modelos de calibração de interesse do agronegócio. Com este foco, foi elaborado um experimento com 7 amostras sintéticas compostas por brometo de potássio, dióxido de titânio e grafite em concentrações variando de 0 a 3%. O propósito do teste é estimar se o equipamento consegue detectar a linha de emissão de C em 247,85 nm e gerar modelos satisfatórios.

3. Resultados e Discussão

O sistema foi fabricado em chapas de alumínio anodizado em cor preta, e após, foram montados e fixados todos os equipamentos descritos na seção 2.1. A Figura 4 mostra como ficou a versão final do equipamento.

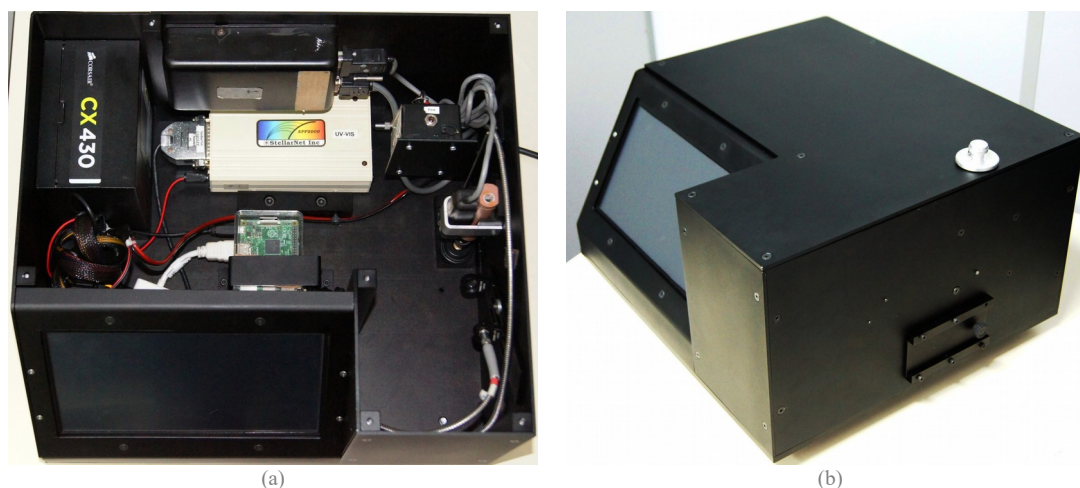


Figura 4. Protótipo finalizado: vista superior (a) e ISO (b)

Após, instalou-se o aplicativo *PyPortableLIBS* e foram realizadas medições com o protótipo. O sistema em operação pode ser visualizado na Figura 5

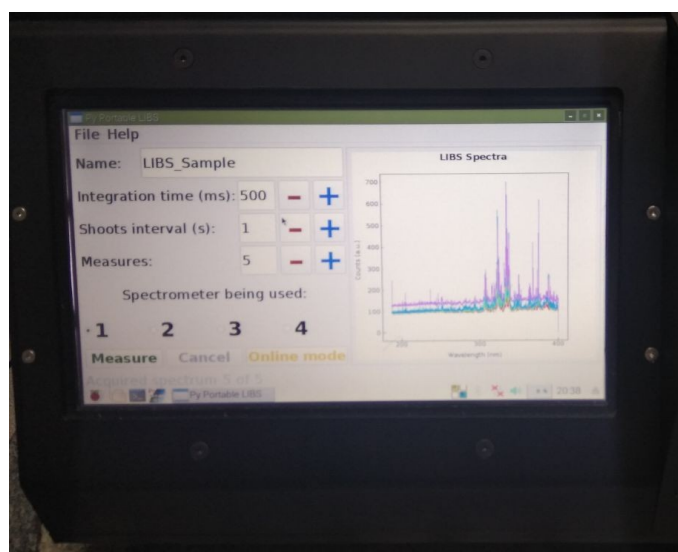


Figura 5. Tela do aplicativo *PyPortableLIBS* sendo executado no protótipo durante uma medição

Foi identificada a linha de emissão de C em 247,85 nm para cada amostra, e calculada sua área. Com os dados das áreas dos picos e sua respectiva concentração de C foi possível montar uma curva de calibração com correlação de 0,86 disposta na Figura 6.

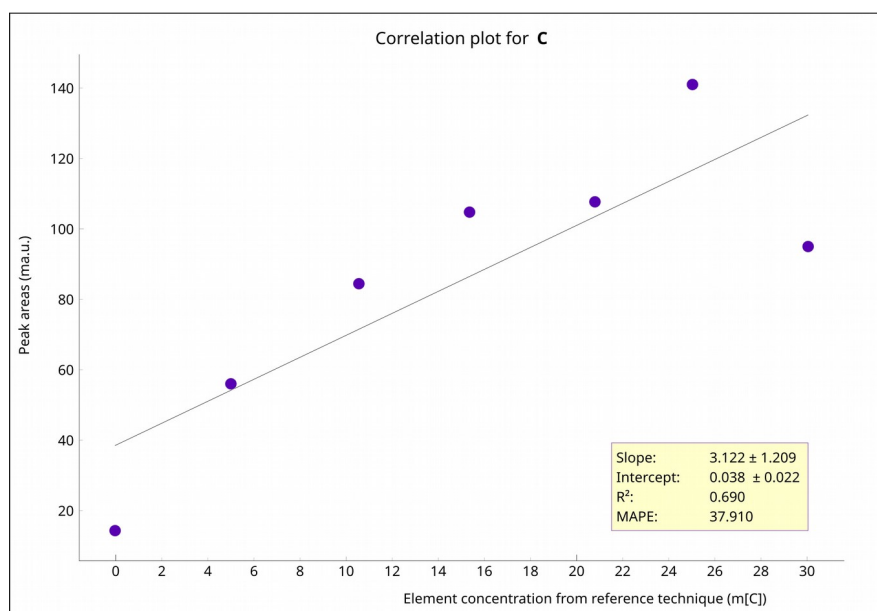


Figura 6. Modelo linear univariado gerado com as amostras de teste

4. Conclusões

O presente trabalho mostra que é possível desenvolver um sistema LIBS compacto e de fácil operação para medidas agroambientais, capaz de detectar C e gerar um modelo linear satisfatório. Para trabalhos futuros, pretende-se caracterizar nutrientes em amostras de solos e fertilizantes.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, do Centro de Pesquisa em Óptica e Fotônica (CEPOF) e da Embrapa Instrumentação.

Referências

- ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS (ANDA); Estatísticas – Principais indicadores do setor de fertilizantes, 2019. Disponível em: <http://anda.org.br/wp-content/uploads/2019/05/Principais_Indicadores_2018.pdf>. Acesso em: 17 set. 2019.
- CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA (CPEA); Relatório do PIB do Agronegócio, 2019. Disponível em: <<http://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>>. Acesso em: 18 set. 2019.
- DUARTE, J. B.; Princípios sobre delineamentos em experimentação agrícola, Goiânia, Goiás. Trabalho de conclusão de Curso de Especialização em Estatística, DEI-IMF/UFG, 1996.
- FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A. et al.; Laser-induced breakdown spectroscopy: Extending its application to soil pH measurements. *Spectrochimica Acta Part B* 110, 2015, p. 96–99.
- HERNÁNDEZ, R. C.; Aplicaciones de la técnica LIBS (Laser induced breakdown spectroscopy) a la caracterización de materiales, Encuentro Internacional de Investigadores en Material y tecnología do Plasma, Bucaramanga, Colombia, 2011, p. 22.
- MARAGONI, B. S.; SILVA, K. S. G. et al.; Phosphorus quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a methodology of analysis to correct physical matrix effects. *Analytical Methods*, 2015, 8, p. 78.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B. S. et al.; Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. *Applied Optics*, Nova York, v. 53, n. 10, p. 2170-2176, 2014.
- VILLAS-BOAS, P. R.; Laser-induced breakdown spectroscopy to determine soil texture: A fast analytical technique. *Geoderma* 263, 2016, p. 195-202.