



## ESTUDO DE PRODUTIVIDADE EM CITROS ATRAVÉS DA ANÁLISE ELEMENTAR DETERMINADAS EM FOLHAS UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER

A.B. Magalhães<sup>1</sup>, R. Briganti<sup>1</sup>, H.C. Leão<sup>2</sup>, P.R. Villas-Boas<sup>1</sup>, D.M.B.P. Milori<sup>1</sup>

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, habibe.aida@gmail.com, re\_mbs@hotmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@gmail.com

(2) Grupo Fischer, Citrosuco, Rua João Pessoa, 305, 15990-902, Matão, SP, helton.leao@citrosuco.com.br

**Resumo:** Segundo a projeção do Ministério da Agricultura, até 2030 um terço dos produtos agrícolas comercializados no mundo será produzido no Brasil. Para aumentar a produtividade e reduzir desperdícios o Ministério da Agricultura estabeleceu um novo paradigma para o desenvolvimento das produções agrícolas, com boas práticas de manejo, para o uso racional dos recursos naturais, principalmente do solo, da água e da biodiversidade, promovendo uma agricultura sustentável e aumento da oferta de alimentos. O intuito desse trabalho é estudar as diferenças nutricionais em citros de baixa e alta produtividade em duas variedades diferentes através da análise elementar de suas folhas utilizando a técnica LIBS. O LIBS é uma técnica muito eficiente de análise dos nutrientes da planta, pois não necessita de preparo de amostras, além de ser rápida e precisa, podendo ser feita *in loco*.

**Palavras-chave:** citros, produtividade, análise elementar, LIBS.

### **PRODUCTIVITY ANALYSIS IN CITRUS THROUGH NUTRITIONAL COMPOSITION OF ITS LEAVES USING LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY**

**Abstract:** The projection of the Brazilian Department of Agriculture is that until 2030, one third of the world production will be Brazilian. To increase productivity and reduce waste, ensuring our prominent role in the world economy, the Department of Agriculture established a new paradigm for the agricultural production development, with good management practices, rational use of natural resources, mainly of soil, water and biodiversity, promoting sustainable agriculture and increasing food supply. The aim of this work is to study the nutritional differences in citrus in low and high productivity leaves samples in two different varieties of citrus through elemental analysis using LIBS. LIBS is a very efficient plant nutrient analysis technique, because it does not require sample preparation, and is fast and accurate and can be implemented *in situ*.

**Keywords:** citrus, productivity, elemental analysis, LIBS.

## 1. Introdução

Os produtores de citros enfrentam vários desafios com o objetivo de atingir uma ótima produção, dentre eles, o de aumentar a produtividade e diminuir os custos com a adoção de tecnologias cada vez mais sofisticadas (MOLIN; MASCARIN, 2007). Para isso, é necessário garantir que o solo tenha altos níveis de nutrientes e irrigação favorável permitindo crescimento saudável da planta (MATOS JUNIOR, 2009). O desequilíbrio no sistema nutricional ótimo da planta pode acarretar diminuição no crescimento, falhas no metabolismo, no peso e no sabor dos frutos, interferindo diretamente na sua produção.

O objetivo deste trabalho é encontrar, através da espectroscopia de emissão óptica por plasma induzido por laser (LIBS), um método eficiente de análise nutricional da planta para diferentes combinações entre copa e porta-enxerto que resultam em diferentes características de absorção, síntese e utilização de nutrientes (OLIVEIRA *et al.*, 2011). Os mecanismos pelos quais as diferentes variedades influenciam na qualidade dos frutos não são bem conhecidos e o LIBS, por ser uma técnica multielementar, tem grande potencial no estudo de produtividade através da composição mineral das folhas.

### 2.1. Amostras utilizadas

Para a determinação elementar da produtividade em folhas de citros foram utilizadas duas variedades de Citros: Valência/Cleópatra: 2003 - alta produtividade (10 pastilhas) e 2008 - baixa produtividade (9 pastilhas); e Hamlin/Cleópatra: 2004 - alta produtividade (10 pastilhas) e 1994 - baixa produtividade (8 pastilhas). As amostras de folhas de citros são provenientes da região de Matão, interior do estado de São Paulo. Todas as folhas foram

limpas com algodão umedecido em água destilada e seca. Após o processo de limpeza, as folhas foram trituradas manualmente e colocadas em uma estufa a 60 °C durante 36 horas. Em seguida, elas passaram por um processo de moagem criogênica manual. Por fim, 3g de folhas moídas foram introduzidas em um pastilhador e prensadas à alta pressão. Foram confeccionadas pastilhas com cada amostra de folhas de citros recebidas e obtidos 20 espectros por pastilha, 10 tiros em cada face, de modo a minimizar problemas com relação à heterogeneidade da amostra.

## 2.2. Técnica LIBS

O modelo do equipamento utilizado foi um LIBS2500, da empresa Ocean Optics, composto por um laser *Q-switched* de Nd:YAG com pulsos de 8 ns de duração, com comprimento de onda de emissão de 1064 nm e energia máxima em torno de 50 mJ. O sistema de detecção é composto por um conjunto de sete mini-espectrômetros de alta resolução (0,1 nm), que abrange a faixa espectral que vai do ultra-violeta profundo, 189 nm, até o infravermelho médio, 966 nm. Por fim, um detector tipo CCD faz o registro de cada uma das linhas espectrais. Um computador dedicado ao experimento salva os espectros obtidos através de um software de aquisição de dados da Ocean Optics, OOIBase32.

Cada região espectral foi normalizada pela área embaixo da curva do espectro obtido por cada espectrômetro. Após a normalização, a média dos 20 espectros foi calculada para cada amostra. Por fim, determinou-se a área embaixo da curva de cada pico traçando-se uma Lorentziana sobre ele. Essas áreas foram analisadas e através de suas variações procurou-se entender como a concentração elementar interfere na produtividade de uma variedade de citros.

## 3. Resultados e Discussão

Através da análise dessas áreas estudou-se como as diferenças na composição nutricional das folhas, principalmente nos elementos magnésio, cálcio, silício, sódio, ferro, titânio, manganês, cobre e zinco, influenciam na produtividade da variedade estudada. A Figura 1 apresenta a variação nutricional do Zn I (zinco atômico) e Si I (silício atômico) determinados através da área embaixo da curva dos picos 202,55 nm e 288,15 nm respectivamente. Observa-se maior concentração desses elementos em amostras de baixa produtividade para ambas as variedades.

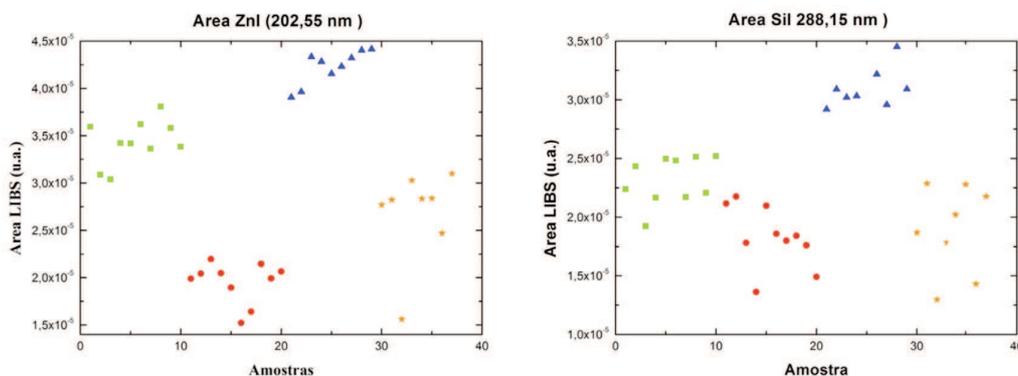


Figura 1. Variação nutricional dos elementos, Zn I e Si I, nas amostras de alta e baixa produtividade para as duas variedades estudadas aqui analisadas através da área embaixo da curva dos picos 202,55 nm e 288,15 nm, respectivamente. Legenda: Gráfico 1a: ■ ZnI Alta Hamlin/Cleopatra, ▲ ZnI Baixa Hamlin/Cleopatra, ● ZnI Alta Valência/Cleopatra, \* ZnI Baixa Valência/Cleopatra. Gráfico 1b: ■ SiI Alta Hamlin/Cleopatra, ▲ SiI Baixa Hamlin/Cleopatra, ● SiI Alta Valência/Cleopatra, \* SiI Baixa Valência/Cleopatra.

A área dos picos dos elementos Mg II (magnésio iônico) e Ca II (cálcio iônico) é menor entre as amostras de alta produtividade para ambas as variedades estudadas, como ilustra a Figura 2.

A variação nutricional dos elementos Ti II (titânio iônico) e Cu II (cobre iônico) depende da variedade de citro analisada, como mostra o gráfico da Figura 3. No caso da Hamlin/Cleopatra a área da curva de Ti II é maior nas amostras de baixa produtividade. Para a Valência/Cleopatra a área da curva de Ti II não mostrou diferença entre as amostras. Através das análises das áreas LIBS para o pico de Cu II na variedade Hamlin/Cleopatra a área de Cu II é maior nas amostras de baixa produtividade. Para a variedade Valência/Cleopatra, a área de Cu II é menor nas amostras de baixa produtividade.

A Tabela 1 sumariza as principais diferenças das variações nutricionais obtidas para os principais macros e microelementos encontrados no espectro citro entre amostras de alta e baixa produtividade de ambas as variedades estudadas aqui.

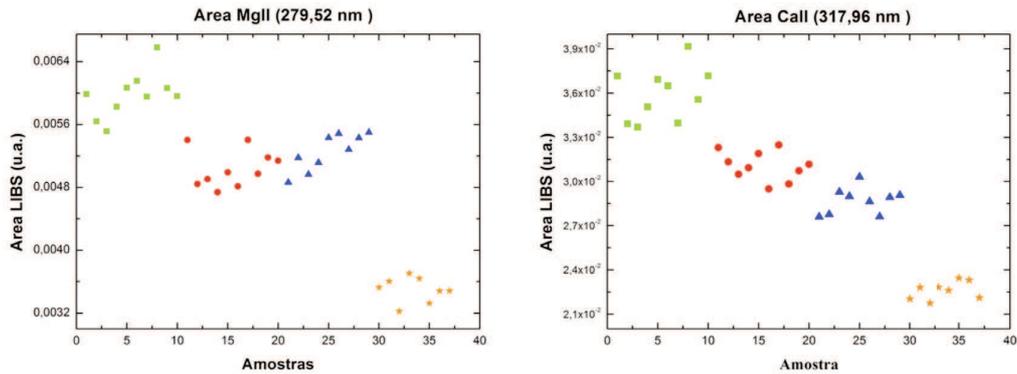


Figura 2. Variação nutricional dos elementos, MgII e CaII, nas amostras de alta e baixa produtividade para as duas variedades estudadas determinados através da área embaixo da curva dos picos 279,52 nm e 317,96 nm, respectivamente. Legenda: Gráfico 2a: ■ MgII Alta Hamlin/Cleopatra, ▲ MgII Baixa Hamlin/Cleopatra, • MgII Alta Valencia/Cleopatra, \* MgII Baixa Valencia/Cleopatra. Gráfico 2b: ■ CaII Alta Hamlin/Cleopatra, ▲ CaII Baixa Hamlin/Cleopatra, • CaII Alta Valencia/Cleopatra, \* CaII Baixa Valencia/Cleopatra.

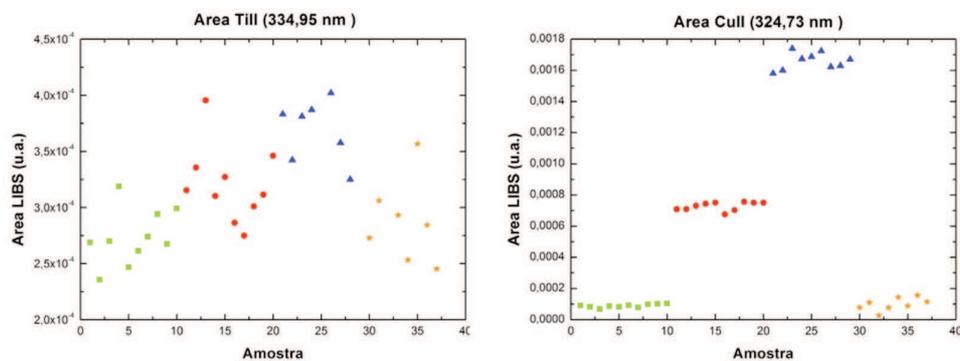


Figura 3. Variação da concentração do elemento Ti II (334,95nm) e Cu II (324,73nm) nas amostras de alta e baixa produtividade para as duas variedades estudadas aqui. Legenda: Gráfico 3a: ■ TiII Alta Hamlin/Cleopatra, ▲ TiII Baixa Hamlin/Cleopatra, • TiII Alta Valencia/Cleopatra, \* TiII Baixa Valencia/Cleopatra. Gráfico 3b: ■ CuII Alta Hamlin/Cleopatra, ▲ CuII Baixa Hamlin/Cleopatra, • CuII Alta Valencia/Cleopatra, \* CuII Baixa Valencia/Cleopatra.

Tabela 1. Sumário da variação nutricional dos elementos típicos encontrados no espectro de citros obtido com o LIBS para as variedades de alta e baixa produtividade.

Elemento	Concentração
Zn I	Alta Prod.<Baixa Prod.
Mg II e Mg I	Alta Prod.>Baixa Prod.
Si I	Alta Prod.<Baixa Prod.
Mn I	Alta Prod.<Baixa Prod.
Na II e Na I	Alta Prod.<Baixa Prod.
Ca II e Ca I	Alta Prod.>Baixa Prod.
Ti II	Depende da variedade
Fe I	Alta Prod.>Baixa Prod.
Cu II	Depende da Variedade

#### 4. Conclusões

O LIBS mostrou grande potencial na investigação da composição elementar das folhas de citros e sua associação com a produtividade da planta no campo para diferentes variedades. Como diferentes variedades resultam em diferentes concentrações de macro e micronutrientes na planta observa-se diferentes espectros elementares característicos de cada variedade. LIBS é um método interessante para aplicação *in loco* por ser rápido e de baixo custo e praticamente não há necessidade de preparação prévia de amostra.

### Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp ( CEPOF - projeto nº 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro. Os autores são gratos à Embrapa Instrumentação pela infraestrutura e apoio fornecidos e a Citrosuco pelo fornecimento das amostras de folhas.

### Referências

- JOSÉ P. MOLIN E LEONARDO S. MASCARIN. Colheita de citros e obtenção de dados para mapeamento da Produtividade. Eng. Agríc., Jaboticabal, v.27, n.1, p.259-266, jan./abr. 2007.
- MATOS JUNIOR, DIRCEU; JOSÉ ANTÔNIO QUAGGIO; HEITOR CANTARELLA E RODRIGO BARCELLI BOARETTO. Citros: Manejo da fertilidade do solo para alta produtividade. Informações Agronômicas, nº 128, Dezembro 2009. [http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/0431445A9BC1C48F83257A900012439B/\\$-FILE/Page5-12-128.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/0431445A9BC1C48F83257A900012439B/$-FILE/Page5-12-128.pdf). Último acesso: 03/09/2014.
- OLIVEIRA, ROBERTO PEDROSO; SOARES FILHO, WALTER DOS SANTOS; SCIVITTARO, WALKYRIA BUENO; ROCHA, PAULO SÉRGIO GOMES. Produção Orgânica de Citros no Rio Grande do Sul. Embrapa Clima Temperado, Sistemas de Produção, 20. ISSN 1806-9207, Versão Eletrônica. Dez. 2011. [http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/sistemas/sistemas-20/cap4\\_porta\\_enxertos\\_para\\_citros.htm](http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/sistemas/sistemas-20/cap4_porta_enxertos_para_citros.htm). Último acesso: 04 de setembro de 2014.