



DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA LIBS PORTÁTIL PARA ANÁLISE DE SOLO

M. Campos¹, K.S.G. Silva², P.R. Villas-Boas¹, M. Becker³, S. Crestana¹, D.M.B.P. Milori¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, marcelobtu@gmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, silvio.crestana@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br

(2) Departamento de Física, DF/UFSCar, Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, ninloth@gmail.com

(3) USP EESC LabRom, Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13562-590, São Carlos, SP, becker@sc.usp.br

Resumo: O agronegócio brasileiro é responsável por mais de 21 % do PIB brasileiro e com o aumento previsto pela ONU na população mundial de 33 % até o ano de 2050, há necessidade de tecnologias e conhecimentos que otimizem e tornem o processo de produção no campo mais eficiente, como por exemplo a agricultura de precisão. Nesse enfoque, técnicas de caracterização de solo rápidas, que não demandem nenhum tratamento desse solo e que possam ser realizadas *in situ* são extremamente necessárias. A Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser (LIBS) é uma técnica promissora e alternativa às tradicionais, pois pode analisar vários elementos ao mesmo tempo, em uma amostra, em menos de 1 minuto. Com o desenvolvimento tecnológico atual, foi possível desenvolver um sistema LIBS portátil, o qual apresentou excelentes resultados para análises de solos sem nenhum tratamento prévio, sendo possível definir linhas de elementos como C, Al, Si, Co, Ca, Fe, K, entre outros. Durante o SIAGRO 2014 será apresentado esse sistema LIBS portátil acoplado a um robô realizando medidas de modo remoto *in situ*.

Palavras-chave: LIBS, sistema portátil, solos, espectroscopia.

DEVELOPMENT OF A LIBS PORTABLE SYSTEM FOR SOIL ANALYSIS

Abstract: Agribusiness is responsible for over 21 % of Brazilian GNP. According to ONU, the mundial population will increase about 33% until 2050 and will require knowledge and technologies to optimize crop production, for example with precision agriculture. To accomplish such an endeavor, soil analysis requires fast with low or no sample pre-treatment measurements that can also be performed *in situ*. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a promising alternative for traditional techniques, since it can analyze several elements at the same time taking less than 1 minute per sample. With the current technologies, it was possible to develop a portable LIBS system, showing excellent results for soil analysis without any pretreatment. The LIBS spectra showed defined lines of elements such as C, Al, Si, Co, Ca, Fe, K, among others. The portable LIBS system developed in this work will be coupled to a rover and will be presented in Siagro 2014 to perform remote measurements *in situ*.

Keywords: LIBS, portable system, soils, spectroscopy.

1. Introdução

O agronegócio brasileiro é responsável por mais de 21 % do PIB (Produto Interno Bruto) do país e 40 % dos produtos vendidos em outros países. Além disso, é o setor que mais cresce no Brasil, sendo esse aumento de 7 % em 2013, em comparação aos setores de serviços e indústrias, 2 e 1,3 %, respectivamente (MAPA, 2014), mostrando a responsabilidade desse setor para o crescimento do PIB nacional. Nesse crescimento, o desenvolvimento agropecuário deve acompanhar a demanda nacional e mundial de forma sustentável, dessa forma, há necessidade de conhecimentos e tecnologias que otimizem e tornem mais eficiente o processo de produção no campo. Um relatório da ONU (2013) prevê que a população mundial deverá aumentar 33 % até 2050, necessitando urgentemente dessa eficiência do processo, que deverá ser alcançada com ajuda da agricultura de precisão.

No desenvolvimento da agricultura de precisão, constantemente buscam-se novas metodologias para análises que sejam mais rápidas, que não demandem preparação do ambiente, ecologicamente favoráveis (sem a geração de resíduos), de custo mais acessível e aplicável a uma grande variedade de elementos. Com o constante desenvolvimento da tecnologia, a possibilidade dessas análises serem realizadas *in situ* aumenta a cada dia, sendo que alguns métodos analíticos têm se tornado interessantes quando comparados com métodos tradicionais, encontrados na literatura. Entre essas técnicas, destaca-se a Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser, do inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS), que tem a possibilidade de realizar medidas qualitativas, e em alguns casos quantitativas, de nutrientes, metais pesados e de carbono em amostras de solos (Pasquini et al., 2007, Cremers et al., 2001, Ferreira et al., 2008)

LIBS é uma técnica analítica na qual um laser pulsado de alta irradiância é focalizado sobre a superfície do material que se deseja analisar. Essa interação provoca uma microamostragem desse material por ablação e consequentemente a formação de um microplasma (~ 100.000 K), com excitação das espécies presentes. Devido à alta temperatura, o material se dissocia em íons e átomos excitados, que emitem radiação contínua. Após aproximadamente 1 a 2 μ s, o plasma que está se expandindo, se resfria (~ 5.000 a 15.000 K), momento em que ocorre a emissão de radiações características dos elementos constituintes do material (Pasquini et al., 2007). O tempo total, entre o disparo do laser e a aquisição dos dados é bem inferior a 1 segundo, o que garante a vantagem da técnica avaliar, em tempo real, a composição elementar de um material. Além disso, o material para análise necessita apenas de pouco ou quase nenhuma preparação, dispensando o uso de reagentes químicos nesse preparo.

Uma típica montagem de um espectrômetro LIBS é formada basicamente por um laser de alta irradiância, conjunto de lentes, para focalização do laser e coleta das emissões do plasma, fibra ótica para condução das emissões a um espectrômetro e um computador para aquisição e tratamento dos dados. Com o avanço da tecnologia, lasers de alta potência e espectrômetros de alta resolução de tamanhos reduzidos, com baixo consumo energético já são realidade. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um sistema LIBS portátil para ser embarcado em um robô para análises diretas em campo. Esse sistema visa mapear determinados compostos do solo de uma região, indicando, por exemplo, quais os nutrientes em cada região e a sua quantidade, com precisão de centímetros.

2. Materiais e Métodos

Para a construção do sistema LIBS portátil, foi necessária a escolha de equipamentos com baixo consumo de energia, para viabilizar o seu uso como portátil. O sistema foi construído com um laser modelo MK-367, da empresa Kigre, de Nd:YAG pulsado (Q-switched) emitindo em 1064 nm, com energia de pico de 25 mJ, duração de pulso de 4 ns e com uma taxa de repetição de 1 Hz. A alimentação desse laser, que consome apenas 300 mA, é realizada por uma bateria de 12 V. O espectrômetro utilizado modelo EPP2000-LR, da empresa StellarNet Inc., possui detector CCD de 2048 pixels, com faixa espectral de 190 a 400 nm e com resolução ótica de 0,2 nm. A alimentação do espectrômetro é realizada com uma bateria de 5 V, consumindo apenas 100 mA.

Para que seja viável a análise em campo, todos os componentes do sistema LIBS devem ficar a uma altura razoável do solo, para que nenhum choque ocorra durante a movimentação e/ou análise e para que não acumule sujeira nos elementos óticos, o que diminuiria a sua performance. Portanto, acoplar e ajustar o sistema de lentes de coleta, que são os elementos mais próximos ao solo é um dos maiores desafios do projeto. Esse sistema foi desenvolvido de forma que o seu primeiro elemento fique a uma distância de 10 cm do solo.

Paralelamente foi desenvolvido um sistema de controle remoto com um minicomputador, para a aquisição dos dados, com dimensões de um cartão de crédito, reduzindo drasticamente as dimensões do sistema de LIBS Portátil. O sistema foi separado em duas regiões, para facilitar a inserção no robô. Uma região contém o minicomputador, lentes de focalização e de coleta, laser e controlador do laser, com dimensões de 200x200x100 mm e a outra contendo a fonte do laser, o espectrômetro e as alimentações com 250x200x60 mm. Esse sistema acoplado ao robô será apresentado durante o SIAGRO 2014, com uma demonstração ao vivo.

3. Resultados e Discussão

Para o desenvolvimento do sistema LIBS portátil, a construção foi dividida em duas etapas. Na primeira, foi realizada uma montagem parcial do sistema portátil, pois foi utilizada a fibra ótica coletora colocada diretamente na região do plasma formado. Essa etapa precisou ser realizada, pois tanto a distância da coleta das radiações do plasma, como a irradiância do laser influenciam no espectro final. Sendo assim, essa montagem foi utilizada para alinhar o sistema de lente de focalização e determinar a eficiência do laser no sistema LIBS. Para tal teste, foi utilizada uma chapa de alumínio como amostra e obtido o espectro apresentado pela linha preta na Figura 1. O espectro da Figura 1 mostra os picos característicos das transições do alumínio, com boa relação sinal/ruído. Sendo assim, o sistema ficou inicialmente configurado, e foram fixados todos os elementos óticos/mecânicos alinhados.

A segunda etapa do desenvolvimento do sistema LIBS portátil foi a substituição da fibra ótica que estava disposta de tal forma a coletar diretamente a radiação do plasma gerado, para um sistema de lentes para aquisição à distância, sendo possível a coleta da luz do plasma a uma distância segura, sem que o sistema de detecção fosse danificado. Através desse novo sistema, as lentes de coleta foram calibradas, para uma resposta mais próxima possível do obtido pela fibra ótica direta no plasma. O espectro obtido para esse novo sistema é apresentado em vermelho na Figura 1. O novo sistema de lentes de coleta desenvolvido apresenta uma ótima resposta, equiparável ao sistema com a fibra direta e foi fixado no sistema portátil.

Com o sistema portátil previamente montado e ajustado para ser embarcado no robô a uma distância de 10 cm entre o sistema de lente coletora e a amostra, foram realizadas medidas para diferentes tipos de amostras. A Figura 2 apresenta o espectro LIBS obtido pelo sistema portátil em pastilhas de KBr, apresentando novamente uma boa relação sinal/ruído, com os picos do potássio bem definidos.

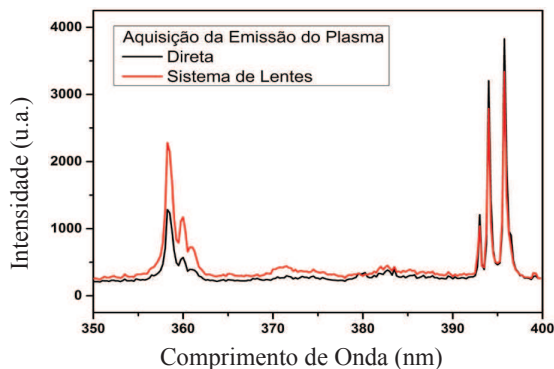


Figura 1. Espectro de uma chapa de alumínio obtido pelo sistema LIBS portátil.

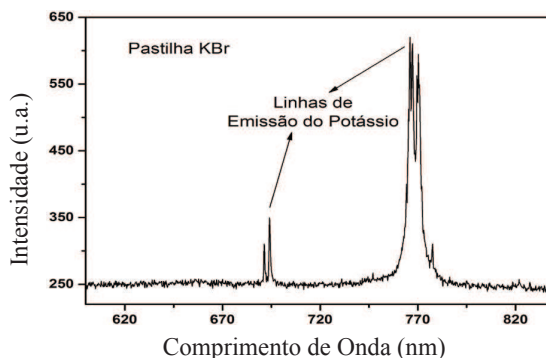


Figura 2. Espectro LIBS da pastilha de KBr obtida pelo sistema portátil.

Essas medidas de K são interessantes do ponto de vista da análise de fertilizantes em solos, podendo assim quantificá-los e descobrir regiões com maior deficiência que outras. Atualmente as análises do solo são realizadas com amostras compostas de 10 a 20 pontos em um talhão coletadas aleatoriamente. Para quantificação elementar, as amostras são tratadas com reagentes químicos que no final da análise geram resíduos. Assim, as análises de solo realizadas dessa forma representam a média de uma área grande e não a heterogeneidade do terreno.

O sistema portátil desenvolvido permite realizar medidas *in situ* com distâncias mais reduzidas entre os pontos, por exemplo, a cada metro. Assim, o sistema desenvolvido pode gerar mapas de nutrientes de um terreno com resoluções melhores e otimizar a aplicação de fertilizante, reduzindo o desperdício e poluição e aumentando a produtividade.

Como o principal objetivo deste trabalho é a análise de solos *in situ* sem preparo, testamos o sistema LIBS portátil desenvolvido para analisar uma amostra de solo indeformada da Fazenda Canchim, Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos-SP. A Figura 3 apresenta o espectro obtido com o sistema desenvolvido. No espectro da Figura 3 podemos observar a boa resolução dos picos referentes a vários elementos. Com essa técnica é possível observar se no solo há contaminação devido a algum elemento, através de uma análise qualitativa no espectro, e também pode ser realizada uma análise quantitativa, realizando o ajuste da linha referente à sua emissão. Esse software já está em desenvolvimento e será adicionado ao microcomputador, para uma pré-análise ao mesmo tempo em que as medidas nos solo são realizadas. Assim qualquer deficiência significativa encontrada durante a pré-análise, os dados podem ser enviados imediatamente para que os problemas sejam resolvidos.

4. Conclusões

O desenvolvimento do sistema LIBS portátil obteve resultados promissores. O sistema de lentes para coleta do plasma, que seria um dos maiores problemas no desenvolvimento, teve um resultado excelente, ficando semelhante ao teste de aquisição com a fibra ótica direta no plasma. A análise da pastilha de KBr apresentou os picos característicos do potássio com grande relação sinal/ruído, mostrando a viabilidade de análise de fertilizantes e nutrientes no solo. O resultado mais importante foi a realização da medida de amostras de solo sem nenhum tratamento, como se tivessem sido realizadas diretamente no solo, obtendo, também, boa relação sinal/ruído, reforçando explicitamente a utilização desse sistema diretamente no plantio, acoplado a um robô.

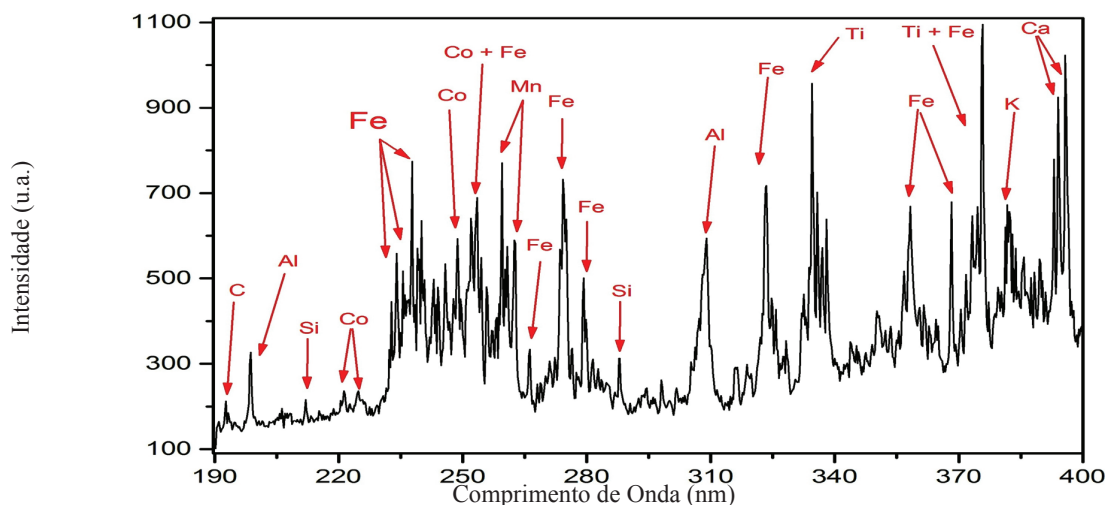


Figura 3. Espectro LIBS de uma amostra de solo intacta obtida pelo sistema portátil.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1), à CAPES e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro.

Referências

- CREMERS, D. A., EBINGER, M. H., BRESHEARS, D. D., UNKEFER, P. J., KAMMERDIENER, S. A., FERRIS, M. J., CATLETT, K. M. & BROWN, J. R., J. Measuring Total Soil Carbon with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Journal of Environmental Quality*, v.30, p. 2202, 2001.
- FERREIRA, E. C., MILORI, D. M. B. P., FERREIRA, E. J., DA SILVA, R. M. & MARTIN-NETO. L., Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable Laser Induced Breakdown Spectroscopy system, *Spectrochimica Acta Part B*, v.63, p. 1216, 2008.
- MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. PIB do agronegócio deve crescer 4% este ano 2014. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2014/02/pib-do-agronegocio-deve-crescer-4porcento-este-ano>>. Acesso em 01 set. 2014.
- ONU. População mundial deve atingir 9,6 bilhões em 2050, diz novo relatório da ONU. Disponível em: <<http://www.onu.org.br/populacao-mundial-deve-atingir-96-bilhoes-em-2050-diz-novo-relatorio-da-onu/>>. Acesso em 01 set. 2014.
- PASQUINI, C., CORTEZ, J., SILVA, L. M. C. & GONZAGA, F. B., Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.18, p.463, 2007.