

# Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária

Anais

Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária  
Anais



Apoio:



Ministério da  
Agricultura, Pecuária  
e Abastecimento



Editores

Carlos Manoel Pedro Vaz

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

Silvio Crestana





## ANÁLISE DE SOLOS UTILIZANDO TÉCNICAS FOTÔNICAS VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE EQUIPAMENTOS PORTÁTEIS PARA MEDIDAS *IN SITU*.

J.S. Cabral<sup>1</sup>, G. Nicolodelli<sup>2</sup>, C. Carvalho<sup>3</sup>, B.S. Marangoni<sup>4</sup>, J.E. Corá<sup>5</sup>, D.M.B.P.C. Milori<sup>6</sup>

- (1) Universidade Federal de Uberlândia - INFIS, Av. João Naves de Ávila, 2121, 38408-100, Uberlândia, MG, jadersc@infis.ufu.br
- (2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1,452, 13560-970, São Carlos, SP, nicolodelli@hotmail.com
- (3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1,452, 13560-970, São Carlos, SP, camilamc.mila@gmail.com
- (4) Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, Km 235 - SP 310, 13565-905, São Carlos, SP, marangoni@ufscar.br
- (5) Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, Via de Acesso prof. Paulo Donato, s/n, 14884-900, Jaboticabal, SP, cora@fcav.unesp.br
- (6) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1,452, 13560-970, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br

**Resumo:** O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, conseqüentemente, é líder na produção de bioetanol, uma energia limpa e renovável que se encaixa no modelo de economia sustentável tão discutido e buscado por nossa sociedade. Nosso estado de São Paulo concentra 60% desta produção nacional, representando uma fatia considerável na escala de produção mundial. Todo esse potencial econômico é acompanhado de perto pela comunidade científica, que desenvolve inúmeras pesquisas buscando uma melhora na eficiência de produção e uma redução dos impactos ambientais causados pelo plantio. Entretanto, o estudo de solos das áreas de plantio necessita de resultados a respeito dos teores e formas estruturais da matéria orgânica (MO), bem como da dependência do acúmulo de carbono no solo de acordo com o tipo de manejo do mesmo. É neste contexto que está fundamentado o presente trabalho, que tem como objetivo empregar técnicas fotônicas, com potencial de portabilidade para análise *in situ*, no estudo do solo utilizado no plantio de cana-de-açúcar, considerando-se os diferentes tipos de manejo. Neste trabalho, apresentaremos a montagem do sistema LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) duplo pulso e as melhorias obtidas nos espectros LIBS de amostras de solo de cana-de-açúcar para diferentes tipos de manejo.

**Palavras-chave:** LIBS, cana-de-açúcar, tipos de manejo, duplo pulso.

### SOILS ANALYSIS USING PHOTONIC TECHNIQUES FOR THE DEVELOPMENT OF PORTABLE EQUIPMENT FOR *IN SITU* MEASUREMENTS

**Abstract:** Brazil is the largest producer of cane sugar, consequently, is a leading producer of bioethanol, a clean and renewable energy that fits into the sustainable economy model as discussed and pursued by our society. Our state of São Paulo concentrates 60% of national production, representing a considerable share in the range of world production. All this economic potential is closely monitored by the scientific community, which develops numerous studies seeking an improvement in production efficiency and a reduction of environmental impacts caused by the planting. However, the study of soils in plantation areas need results about the contents and structural forms of organic matter (OM) as well as the dependence of the accumulation of carbon in the soil according to the type of the same management. It is the context that the present work is based, which aims to employ photonic techniques, with potential portability for *in situ* analysis, for the soil's study used in sugar cane's planting, considering the different types of management. In this work, we present the assembly of the double-pulse LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) system and the improvements obtained in the LIBS spectra of soil samples from cane sugar to different types of management.

**Keywords:** LIBS, cane sugar, types of management, double pulse

## 1. Introdução

O solo é o maior reservatório de carbono terrestre. Estima-se que ele armazene em torno do dobro da quantidade de carbono quando comparado com a atmosfera e a biomassa vegetal. O manejo do solo pode torná-lo

dreno ou fonte de carbono para atmosfera e, portanto seu papel no ciclo de carbono é de fundamental importância nos estudos de cenários futuros visando mudanças climáticas globais. Face ao exposto, a estimativa dos estoques de carbono nos solos e a avaliação de seu comportamento dinâmico sob diferentes usos do solo e cenários climáticos é um domínio de pesquisa em plena expansão. Cientistas que trabalham com inventários e estoques de carbono no solo, modelagem e previsão de cenários frente às mudanças climáticas globais têm forte interesse em uma instrumentação que determine que forma rápida o conteúdo de carbono e sua qualidade (estrutura química). Além disso, pesquisadores que atuam na avaliação de manejo de solos sob atividades agropecuárias têm interesse neste tipo de instrumentação para o desenvolvimento da agricultura de baixo carbono. Podemos mencionar o Projeto ABC, Agricultura de Baixo Carbono, onde a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA) em parceria com a Embaixada Britânica e com o apoio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) e do Banco do Brasil realiza política de capacitação e disseminação da prática de agricultura de baixa emissão de carbono (CO<sub>2</sub>).

Neste trabalho, apresentaremos a montagem do sistema LIBS duplo pulso e as melhorias obtidas nos espectros LIBS de amostras de solo de cana-de-açúcar para diferentes tipos de manejo.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Descrição da espectroscopia LIBS

A técnica LIBS é um tipo de espectrometria de emissão atômica que utiliza a geração de plasma através de pulsos curtos de alta potência de um laser. A duração do pulso de laser é tipicamente de nanossegundos (ns), entretanto existem experimentos que utilizam laser de picossegundos (ps) e femtossegundos (fs) (MIZIOLEK, PALLESCHI e SCHECHTER, 2006). A focalização do feixe laser de alta potência na amostra (~GW/cm<sup>2</sup>) provoca a ablação de uma pequena porção da matéria, da ordem de nanogramas, a qual gera uma pluma de plasma a uma temperatura superior a 50.000 K. Nessa temperatura, o material se dissocia em íons e átomos excitados, emitindo um contínuo de radiação, o que não é útil para a caracterização de materiais. Devido à alta velocidade dos elementos no plasma, ocorre uma expansão supersônica e adiabática, resfriando o plasma para um valor entre 5.000 K e 15.000 K em aproximadamente 1 - 2  $\mu$ s, onde é possível medir as linhas de emissão atômica/iônica e identificar os elementos presentes. O tempo necessário entre o pulso de ablação e a aquisição da radiação pode variar entre 1 a 10  $\mu$ s.

### 2.2. Sistema LIBS duplo pulso

O sistema LIBS duplo pulso é composto por duas fontes de excitação, uma no infravermelho, em 1064 nm e outra no verde, em 532 nm. O pulso de 1064 nm possui energia máxima de 75 mJ, largura de 6 ns e é gerado pelo laser *Q-switch* de Nd:YAG Ultra, da fabricante Quantel. Já o pulso de 532 nm possui energia máxima de 180 mJ, largura de 4 ns e é gerado pelo laser *Q-switch* de Nd:YAG Brillant, da fabricante Quantel acoplado a um módulo de geração de segundo harmônico. O miniespectrômetro utilizado foi o EPP2000, modelo LSR4, da fabricante Stellarnet, com resolução de 0,4 nm, na faixa de 190 a 400 nm,

### 2.3. Preparo de amostras utilizadas

As amostras de solo utilizadas pertenciam a quatro tipos diferentes de manejo de solo da cultura de cana-de-açúcar: i) cana crua (CC); ii) cana queimada (CQ); iii) cana crua com adição de cinzas e iv) cana crua com adição de torta de filtro.

As amostras de cana crua (CC) e cana queimada (CQ) foram obtidas em uma fazenda de produção comercial de cana-de-açúcar (SP81-3250), localizada na cidade de Mococa, SP. O solo foi classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo, sem mudança estrutural abrupta (EMBRAPA, 2006). A região da coleta era composta de solos pertencentes a dois talhões vizinhos com diferentes históricos de manejo: cana crua (CC), com histórico de cinco anos de colheita mecanizada com resíduos da cultura deixado sobre a superfície do solo; cana queimada (CQ), com histórico de cinco anos de queima e colheita manual da cultura. Essa região era formada por sete linhas de plantio, com 1,5 m de espaçamento entre as linhas e 12 m de comprimento.

Já as amostras com adição de cinzas e torta de filtro também foram obtidas de uma fazenda comercial localizado no município de Itajobi-SP. O solo foi classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo (EMBRAPA, 2006). As adições de cinzas e torta de filtro foram realizadas em duas dosagens: i) 0 Mg/ha e ii) 40 Mg/ha. A aplicação em cobertura foi realizada em cana - soca de 2º corte. Os tratamentos culturais (adubação, controle de daninhas) seguiram recomendações técnicas para a cultura. A região de coleta era constituída por oito linhas da cultura de 15 m de comprimento, espaçadas por 1,5 m, totalizando 180 m<sup>2</sup>.

No total, temos 14 amostras diferentes, sendo três de cana crua (CC), três de cana queimada (CQ), quatro com doses de cinza e quatro com doses de torta de filtro. Todas as amostras foram peneiradas para remoção de raízes e sujeiras e moídas para obtenção de partículas menores que 0,15 mm. Em seguida, pastilhas homogeneizadas destas amostras foram preparadas usando uma prensa hidráulica de pressão de  $2,72 \times 10^7$  Pa por aproximadamente 30 s.

### 3. Resultados e Discussão

O primeiro resultado que apresentamos, Figura 1, é o aumento de sensibilidade proporcionado pelo sistema LIBS Duplo pulso quando comparado ao sistema LIBS pulso único. Observe que o espectro LIBS obtido no sistema duplo pulso, em vermelho, é mais intenso que o espectro obtido com apenas um pulso no infravermelho, lembrando que em ambas as medidas a energia total foi mantida constante em 100 mJ. Logo, de modo geral o sistema LIBS duplo pulso aumenta a sensibilidade do sinal para estas amostras de solo.

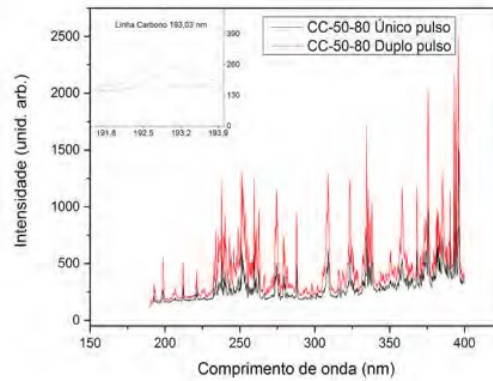


Figura 1. Comparação entre os espectros LIBS duplo pulso (em vermelho) e LIBS único pulso (em preto). No gráfico inset, destacamos a região do pico de 193,03 nm do carbono.

Após uma média de 15 espectros obtidos para cada amostra (pastilha), realizamos a quantificação do carbono presente em cada amostra. O método utilizado para a quantificação de carbono utiliza a área de seu pico de emissão 193,03 nm. Abaixo, a figura 2 ilustra a quantificação de carbono (área do pico em 193,03 nm) para as 14 amostras de solo obtidas através do LIBS duplo pulso e do LIBS pulso único.

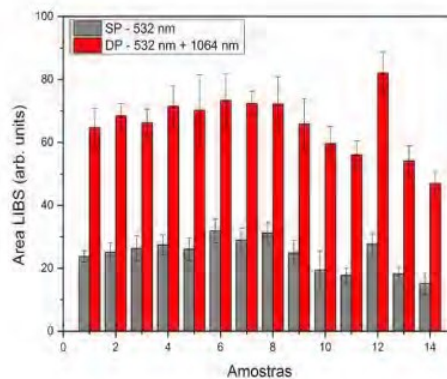


Figura 2. Quantificação de carbono. Em vermelho, temos o sinal obtido a partir do LIBS duplo pulso e em cinza, o obtido a partir do LIBS único pulso.

### 4. Conclusões

Nossas primeiras conclusões, neste trabalho, foram que nestas medidas preliminares, não observamos uma mudança significativa de carbono com relação ao tipo de manejo utilizado, figura 2. O que notamos é um volume maior de carbono na camada superficial, profundidade de 0-5 cm, quanto no manejo de cana crua (amostra 9), quanto no manejo de cana queimada (amostra 12). Em camadas mais profundas, esse volume sofre uma redução, observada nas amostras 10 e 11 (CC) e nas amostras 13 e 14 (CQ). Esse estudo da dinâmica do carbono, em diferentes manejos, continua sendo investigado para uma melhor compreensão dos fenômenos, uma vez que o novo sistema montagem, LIBS duplo pulso, possibilita uma maior sensibilidade do sinal, levando a uma maior acurácia das medidas.

## Agradecimentos

Agradecemos a FAPEMIG, ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp ( CE-POF - projeto nº 2013/07276-1, projeto nº 2012/22196-1 e projeto nº 2012/24349-0) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro.

## Referências

- FORTES, F. J. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical chemistry*, v. 85, n. 2, p. 640–69, doi:10.1021/ac303220r, 2013.
- HAHN, D. e OMENETTO, N. breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community. *Applied spectroscopy*, v. 64, n. 12, p. 335–66, doi:10.1366/000370210793561691, 2010.
- HAHN, D. W. e OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Applied spectroscopy*, v. 66, n. 4, p. 347–419, doi:10.1366/11-06574, 2012.
- MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V. e SCHECHTER, I. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Illustrate ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. p. 620
- PISCITELLI, V. S. et al. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy: Experimental study of lead emission intensity dependence on the wavelengths and sample matrix. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 64, n. 2, p. 147–154, doi:10.1016/j.sab.2008.11.008, 2009.
- RASHID, B. et al. A comparative study of single and double pulse of laser induced breakdown spectroscopy of silver. *Physics of Plasma*, v. 18, n. 073301, 2011.
- SANTOS, D. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 71-72, p. 3–13, doi:10.1016/j.sab.2012.05.005, 2012.
- SCOTT, R. H. e STRASHEIM, A. Laser-induced plasmas for analytical spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 25, p. 311–332, 1970.
- ST-ONGE, L.; DETALLE, V. e SABSABI, M. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 57, n. 1, p. 121–135, doi:10.1016/S0584-8547(01)00358-5, 2002.