

**ZONAS DE MANEJO A PARTIR DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE PLASMA
INDUZIDO POR LASER**

Pedro Henrique Vaz Valois^{1,*}, Júlio Cezar Franchini², Henrique Debiasi², Carlos Manoel Pedro Vaz³, Fabricio Bueno Correa⁴, Paulino Ribeiro Villas-Boas³

¹ Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos, SP

² Embrapa Soja, 96001-970, Caixa postal 231, Londrina, PR

³ Embrapa Instrumentação, 13560-970, São Carlos, SP

⁴ COAMO, 87308-445, Campo Mourão, PR

* Autor correspondente, e-mail: vaz.valois@df.ufscar.br

Resumo: O setor agrícola e, em especial, a área de agricultura de precisão tem sido enormemente beneficiada pelos recentes avanços tecnológicos e científicos. A partir de tal modernização, é possível promover o uso mais racional de insumos, preservar e rastrear a qualidade dos produtos agrícolas e mensurar os reais ganhos econômicos e benefícios ambientais. Nesse contexto, a espectroscopia de emissão de plasma induzido por laser (LIBS) surge como ferramenta capaz de trazer qualidade e eficiência à agricultura de precisão a custos menores às análises tradicionais. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi verificar a possibilidade de construir zonas de manejo a partir de dados de LIBS. Para este estudo, foram coletadas 65 amostras de solos da região de Campo Mourão, Paraná. A partir dos espectros LIBS, 30 picos foram selecionados e usados como *features* no algoritmo *K-means*. Com esse procedimento, foram obtidos 3 *clusters* que, provavelmente, tem relação com a variação do teor de argila dos solos. Assim, com esta forma de análise de amostras de solos, foi possível gerar zonas de manejo a partir da informação espectral multi-elementar. Com base nesses agrupamentos, é possível ainda avaliar a contribuição dos elementos na produtividade agrícola do terreno.

Palavras-chave: LIBS, Zonas de Manejo, Agrupamento, Espectroscopia, Krigagem.

MANAGEMENT ZONES FROM LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

Abstract: The agricultural sector and, in particular, the field of precision agriculture have been greatly benefited by the recent technological and scientific advances. Such modernization has enabled not only to promote a more rational use of inputs but also to preserve and track the quality of the products and to measure the real economic gains and environmental benefits. In this regard, Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) turns out to be a lower-cost tool capable of increasing the quality and efficiency of the field in comparison with traditional methods. Thus, this work aimed at developing management zones from LIBS data. For this study, 65 soil samples from Campo Mourão, Paraná were collected and, from the spectra, 30 peaks were selected as features in a K-means algorithm. From this procedure, three clusters, which most likely had a relation with the soil texture, were obtained. Thus, with this form of soil sample analysis, management zones were generated from the multi-element spectral information. Based on these groupings, it is also possible to evaluate the contribution of each element in the agricultural productivity of the land.

Keywords: LIBS, Management Zones, Clustering, Spectroscopy, Kriging.

1. Introdução

A Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser, comumente abreviada por LIBS (do inglês, Laser-induced breakdown spectroscopy), é uma técnica analítica capaz de produzir resultados qualitativos e quantitativos que perpassou por uma vertiginosa ascensão nas três últimas décadas (CREMERS and RADZIEMSKI, 2013, p. 17). O objetivo da técnica é caracterizar um material,

seja qualitativa ou quantitativamente, indicando as espécies químicas existentes e suas respectivas concentrações. Nesse sentido, LIBS demonstrou grande potencial em análises de solo, tornando a técnica muito promissora na área de agricultura de precisão, onde pode substituir muitos métodos analíticos químicos tradicionalmente aplicados (VILLAS-BOAS et al., 2016, p. 4). Por isso, neste trabalho, busca-se inserir a técnica em outros campos de pesquisa, construindo zonas de manejo, definidas por Luchiari Junior et al. (2011) como áreas do terreno de iguais produção potencial, eficiência do uso de insumos e risco de impacto ambiental.

Afinal, frente ao método tradicional, pelo qual as zonas de manejo são construídas a partir de medidas de condutividade elétrica do solo (LUCHIARI JUNIOR et al., 2011), acreditamos que LIBS apresenta a capacidade de trazer mais informações com análises mais rápidas, abastadas em dados e com baixo custo relativo. Com esse objetivo, um mapa de 65 pontos de um terreno na região de Campo Mourão, Paraná, foi segmentado em 3 regiões. O procedimento utilizado, denominado *K-means*, trata-se de um algoritmo de *clustering* alimentado com a intensidade de 30 picos selecionados dos espectros LIBS das amostras de solo de cada um dos pontos do mapa.

Ademais, por meio de comparações com os mapas de Krigagem das análises de referência, foi possível notar forte similaridade entre a distribuição dos *clusters* e o teor de argila dos solos, um atributo do solos que mais tiveram relação com a produtividade da área, indicando provavelmente uma relação entre essas quantidades que pode ser mais rigorosamente estudada e aferida.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostras

As amostras utilizadas para análise na LIBS constituem um grupo de 65 amostras de solo de um lote da Fazenda Indaiá, na zona rural de Campo Mourão, Paraná. A fazenda está localizada nas coordenadas 24°3'8.1" S e 52°27'13.9" W e a distribuição amostral está conforme a Figura 1.

2.2. Descrição do modelo teórico

2.2.1 Técnica Experimental

A técnica LIBS compreende o estudo da emissão óptica do plasma formado por meio da interação laser-matéria. O LIBS permite determinar a concentração dos elementos presentes em uma amostra, independente da sua natureza, da sua constituição ou do seu estado físico. A partir dele, é possível apresentar relações entre as características das linhas espectrais emitidas com a temperatura do plasma e com a densidade eletrônica, produzindo os dados de concentração relativa dos elementos contidos no plasma. (CREMERS and RADZIEMSKI, 2013, p. 17).

2.2.2 Krigagem

A krigagem constitui-se num método de estimação linear e local, efetuado dentro de vizinhanças estacionárias, que procura interpolar pontos conhecidos em um mapa, minimizando, sem viés, o erro de estimação. Para tal, utiliza-se uma ferramenta geoestatística denominada semivariograma para modelagem da variação das características geográficas dos dados. Os semivariogramas devem apresentar uma configuração que é reflexo da regionalização da variável analisada (STURARO, 2015).

2.2.3 Clustering

A análise de *clustering* (agrupamento) é uma técnica de *unsupervised learning* (aprendizado não supervisionado), que busca descobrir estruturas escondidas nos dados, e visa encontrar agrupamentos de tal forma que itens em um mesmo *cluster* (grupo) sejam mais similares entre si do que entre aqueles de outros *clusters* (RASCHKA and MIRJALILI, 2017, p. 347).

O algoritmo de *K-means* é uma técnica de *clustering* de implementação simples e computacionalmente muito eficiente se comparada a outros algoritmos da mesma categoria. Esses fatores provavelmente explicam a sua popularidade tanto na academia quanto na indústria, mas um de seus pontos negativos é a necessidade de se especificar o número *K* de *clusters* a priori. Uma escolha inapropriada para *K* pode resultar em resultados pobres de *clustering*.

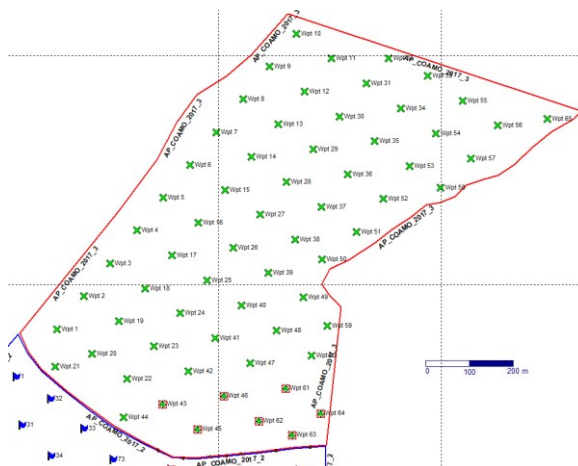


Figura 1. Distribuição das amostras de solo do lote em estudo (em verde) da Fazenda Indaiá, Campo Mourão (obtido a partir do software GPS TrackMaker®, Geo Studio Technology).

2.3. Delineamento experimental

O processo de confecção das pastilhas utilizou balança simples (resolução 0,01 g), pinça de aço inoxidável para catação manual, almofariz de porcelana com pistilo para trituração, peneira granulométrica de 100 mesh, pastilhadores de aço e prensa hidráulica.

Na etapa de análise, as medidas com LIBS foram realizadas com um sistema que era composto por um laser de Nd:YAG da Quantel (modelo *Brilliant*) acoplado com um módulo gerador de segundo harmônico operando com energia máxima de 180 mJ com taxa de 20 Hz para gerar pulsos na região visível. Além desse, foi usado um segundo laser de Nd:YAG da Quantel *Q-switched 1064 nm (Big Sky Laser Ultra)*, energia máxima de 75 mJ e taxa de 20 Hz no sistema de duplo pulso em configuração de geometria colinear. Os feixes foram focados e alinhados por espelhos dicróicos para atingir o alvo sem modo de sobreposição com atrasos intercalados. O tempo de atraso foi definido em 500 ns (MENEGATTI et al., 2017, p. 3731).

Ademais, um sistema 400-Butterfly Aryelle provido de um sensor ICCD com 1024 x 1024 pixels foi utilizado para detectar e selecionar os comprimentos de onda. O espectrômetro opera em duas faixas espectrais, 175 nm - 330 nm (ultravioleta) e 275 nm - 750 nm (visível), com uma resolução espectral de 13 pm - 24 pm e 29 pm - 80 pm respectivamente. A mudança entre as faixas espectrais era realizada manualmente (MENEGATTI et al., 2017, p. 3731).

Em todos os casos, a amostra sofreu ablação na presença do ar atmosférico como gás ambiente e o plasma formado gerou emissões coletadas por uma fibra óptica.

3. Resultados e Discussão

A partir das medidas das 65 amostras, buscou-se realizar uma análise exploratória qualitativa nos espectros para aferir a existência das espécies químicas comuns a todas as amostras por meio da identificação das linhas persistentes dos elementos, conforme listadas na plataforma NIST. Desse método, foi possível identificar 32 linhas dos analitos Al, C, Ca, Fe, K, Mg, N, Na, Si, e Ti a partir de ao menos 2 picos persistentes. Em seguida, a intensidade das linhas selecionadas foi utilizada como *features* dos dados e, a partir delas, padrões capazes de construir mapas de zonas de manejo foram buscados. Para tal, uma matriz de amostras x contribuição, de dimensões 65 x 30, foi construída, unindo a região UV e visível, na qual a contribuição (*contr*) da linha foi definida segundo a fórmula

$$contr = \frac{\text{área do pico}}{\text{área do espectro}} \quad (1)$$

Com a padronização de todas as linhas, foi aplicado o algoritmo de *K-means* para 3 *clusters*.

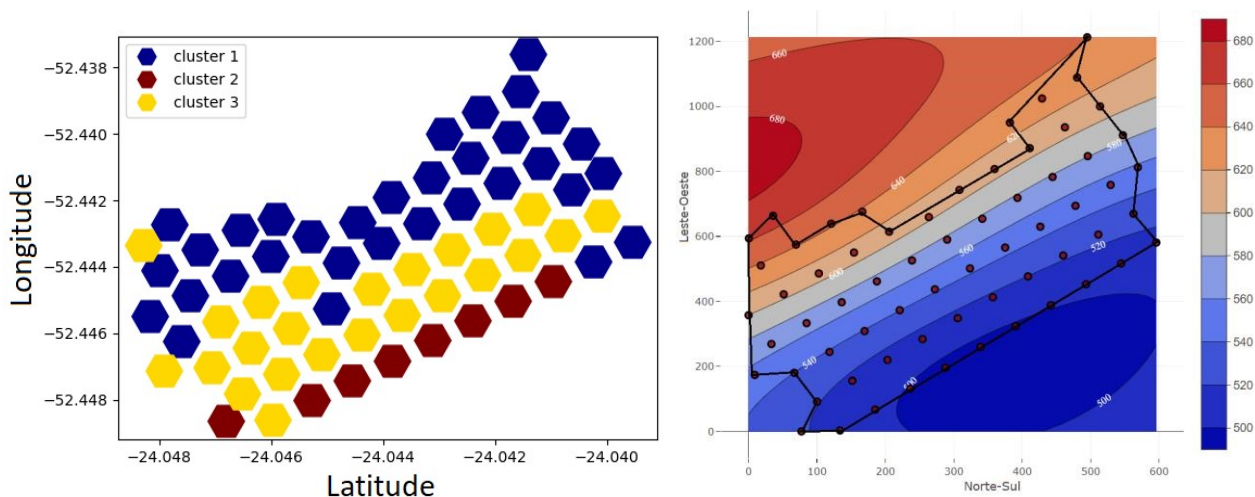


Figura 2. *Clustering* via *K-means* com 3 *clusters* a partir das matrizes UV e VIS (à esquerda) e mapa de *krigagem* dos dados de referência de argila (à direita). As linhas em preto na imagem da direita delimitam a região que se tem amostras.

O resultado do clustering na Figura 2 indica um aspecto muito importante das amostras: há concordância entre os dados do LIBS e a posição espacial dos *clusters*, i.e., apesar de não ter sido informado em momento algum a localização das amostras, o algoritmo de *clustering* encontrou proximidade entre as amostras através da contribuição das linhas. Em termos de geoestatística básica, isso é algo que pode ser visto com trivialidade: amostras próximas devem ter características similares. Entretanto, isso não é óbvio em LIBS em razão dos efeitos de matriz, o que leva à conclusão que o método foi capaz de observar similaridade nas amostras apesar de tais efeitos e, confere fortes indícios de que as matrizes em cada *cluster* são similares.

Esse resultado já permite considerar tratamentos distintos a cada uma das regiões demarcadas pelos *clusters*. Afinal, dado que a intensidade da linha de emissão está associada, ainda que de maneira não linear, com a concentração relativa do elemento na amostra, espera-se que entre as amostras de um mesmo *cluster* as concentrações dos elementos sejam próximas. Então, cada região pode ser considerada uma zona de manejo, na qual a mesma quantidade de insumos deve ser utilizada em todos os pontos contidos nela.

Por outro lado, é preciso levar em conta quais elementos químicos compõem a matriz utilizada no processo de *clustering*. Nesse caso, a maior parte da matriz é composta por Al, Fe, Mg, Ti, Ca e Si, que são espécies que compunham a maior parte do solo analisado segundo à quantificação de referência utilizada neste trabalho. Nesse sentido, é razoável esperar que o que distingue cada *cluster* é a concentração de um ou mais desses elementos. Assim, é possível comparar os *clusters* com os valores de concentração disponível de referência de apenas uma ou duas amostras de cada região e identificar qual elemento químico é invariante, sendo, portanto, menos significativo no processo de *clustering*. Nesse ponto, ressalta-se que apesar da invariância em concentração, não necessariamente há invariância na intensidade das linhas em razão dos efeitos de matriz observados em LIBS.

Em que pese tais considerações, é possível conceber um método de construção de zonas de manejo desses resultados, no qual não mais seria necessário fazer análises químicas de todos os pontos do terreno, mas de apenas alguns dentro de cada *cluster* previamente construído com LIBS.

Por fim, outro ponto que deve ser destacado sobre o resultado do clustering é a sua direção: com exceção dos outliers nas bordas clusters, ao traçar linhas separando cada cluster, vê-se uma tendência na direção noroeste-sudeste do gráfico. Assim, quando procuramos tal direcionamento nos mapas de krigagem dos dados de referência, encontra-se tendência similar apenas no mapa de argila, conforme visto na Figura 2. A comparação entre o mapa e o resultado do *clustering* na Figura 2 permite assumir uma forte relação entre as linhas consideradas e a argila segundo o algoritmo de *K-means*. Destaca-se, ademais, a forte correlação que o teor de argila possuía com a

produtividade para esse terreno, sendo o fator que melhor explicava essa grandeza. Assim, acredita-se ser possível construir zonas de manejo relacionadas diretamente com a produtividade do solo ou com outras quantidades utilizando os dados de LIBS.

4. Conclusões

O presente estudo demonstrou que é possível agrupar amostras de solo a partir de dados de LIBS que pode ser usado para construir mapas de zonas de manejo. Neste estudo, mostramos que os grupos obtidos tiveram relação com o gradiente de variação do teor de argila, que foi um atributo dos solos que mais tiveram relação com a produtividade da área. A vantagem do uso de LIBS se deve à grande quantidade de dados fornecida pelo espectro, o que é conveniente para técnicas de *clustering* como *K-means*. Por fim, esse trabalho demonstra uma forma de aplicação de LIBS em zonas agrícolas para uso em agricultura de precisão. A técnica proposta é mais rápida, simples e menos custosa e pode ainda fornecer resultados mais amplos em relação às técnicas convencionalmente utilizadas, como a análise por condutividade elétrica do solo.

Agradecimentos

Ao Rodrigo Hirata pelo suporte nos experimentos. Ao suporte financeiro da FAPESP (Proc. 2016/19065-3).

Referências

- CREMERS, D. A. and RADZIEMSKI, L. J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. John Wiley & Sons, Ltd, second edition, 2013. ISBN 9781118567371.
- LUCHIARI JUNIOR, A. et al. Zonas de manejo: teoria e prática. Embrapa Instrumentação - Capítulo em livro científico (ALICE), 2011.
- MENEGATTI, C. R. et al. Semi-quantitative analysis of mercury in landfill leachates using double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. Applied optics, 56(13):3730–3735, 2017.
- RASCHKA, S. and MIRJALILI, V. Python machine learning. Packt Publishing Ltd, 2017.
- STURARO, J. R. Apostila de geoestatística básica. Unesp. Departamento de Geologia Aplicada - IGCE. Rio Claro, 2015.
- VILLAS-BOAS, P. R. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy to determine soil texture: A fast analytical technique. Geoderma, v. 263, p. 195–202, 1 fev. 2016.