

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

MANUEL ALEJANDRO CERNA LARENAS

**Desenvolvimento de um sistema LIBS à distância
embarcável para aplicações em campo**

São Carlos

2019

Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Departamento de Engenharia Mecânica

Manuel Alejandro Cerna Larenas

Desenvolvimento de um sistema LIBS à distância embarcável para aplicações em campo

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo Para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Programa de Engenharia Mecânica.

Área de concentração:
Dinâmica de Máquinas e Sistemas

Orientador: Dr. Daniel Varela Magalhães
Co-orientadora: Dra. Débora M. B. P. Milori

ESTE EXEMPLAR TRATA-SE DA
VERSÃO CORRIGIDA.
A VERSÃO ORIGINAL ENCONTRA-SE
DISPONÍVEL JUNTO AO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
MECANICA DA EESC-USP.

São Carlos, SP
2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

C411d Cerna Larenas, Manuel Alejandro
Desenvolvimento de um sistema LIBS à distância
embarcável para aplicações em campo / Manuel Alejandro
Cerna Larenas; orientador Daniel Varela Magalhães;
coorientadora Débora Marcondes Bastos Pereira Milori.
São Carlos, 2019.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Dinâmica
e Mecatrônica -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2019.

1. Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser. 2.
LIBS á distancia. 3. Potássio em solo. 4. Agricultura
de precisão. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **MANUEL ALEJANDRO CERNA LARENAS**.

Título da tese: "Desenvolvimento de um sistema LIBS à distância embarcável para aplicações em campo".

Data da defesa: 29/08/2019.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Daniel Varela Magalhães - (Orientador)** APROVADO
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Associado **José Carlos De Melo Vieira Júnior** APROVADO
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Dr. **Gustavo Deczka Telles** APROVADO
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Dr. **Paulino Ribeiro Villas Boas** APROVADO
(Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária/EMBRAPA)

Prof. Dr. **José Miguel Vadillo** APROVADO
(Universidad de Málaga/Espanha)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:
Prof. Associado **Carlos De Marqui Junior**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

À minha mãe Blanca, meu pai Manuel, e minhas irmãs Blanca e Jimena.

Agradecimentos

Aos meus grandes amigos e colegas Jorge Pablo Moraga Galdames e Andrés David Rodríguez Salas, pelas inúmeras conversas e discussões sobre trabalho, ciência, filosofia, religião, e um longo etc.

Ao meu orientador Daniel, minha co-orientadora Débora, e ao Dr. Marcelo Becker, pelos conselhos e a grande confiança recebida.

Aos colegas da EESC-USP e do IFSC-USP, especialmente do Laboratório de Robótica Móvel.

Aos colegas do Laboratório de Óptica e Fotônica da Embrapa Instrumentação, especialmente a Camila Miranda Carvalho, pela sua amizade e ajuda nesta tese.

À Universidade de São Paulo e à Embrapa Instrumentação, instituições onde eu desenvolvi meu trabalho.

Agradeço também à CAPES pelo fundamental suporte financeiro recebido.

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano”

Isaac Newton

RESUMO

CERNA LARENAS, MANUEL ALEJANDRO. **Desenvolvimento de um sistema LIBS à distância embarcável para aplicações em campo.** 2019. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, Brasil.

Devido principalmente ao contínuo crescimento da população mundial, espera-se um importante aumento da demanda global de alimentos nas próximas décadas. Esse grande desafio pode ser enfrentado aumentando a eficiência dos processos de produção agrícola, onde os fertilizantes desempenham um papel central. Neste trabalho é apresentado um protótipo de um sistema de Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser, conhecido como LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), capaz de obter informação elementar do solo diretamente no campo, quando integrado com uma plataforma robótica móvel (ou rover). Tal informação se pode utilizar tanto para identificação dos macro e micro nutrientes presentes, quanto para avaliar sua concentração. O sistema foi desenvolvido visando trabalhar com o potássio que, junto com o nitrogênio e o fósforo, constituem os fertilizantes mais importantes para a agricultura. O instrumento, o Módulo LIBS, foi implementado em uma configuração à distância (ou Stand-off LIBS), utilizando os seguintes componentes comerciais principais, um laser de 50 mJ em 1064 nm, um telescópio de 200 mm de abertura, e um espectrômetro na faixa 600-800 nm. Os testes feitos com amostras de solo com níveis de compactação similares ao solo de uma cultura, mostraram a viabilidade de uso da informação espectroscópica coletada pelo protótipo para medir a concentração de potássio no solo. Nestes testes também foi mostrada a possibilidade do uso do Módulo LIBS quando montado sobre um rover.

Palavras-chave: Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser, LIBS á distancia, Potássio em solo, Agricultura de precisão.

ABSTRACT

CERNA LARENAS, MANUEL ALEJANDRO. **Development of a Stand-off LIBS for use in field.** 2019. Doctoral Thesis – School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos – SP, Brazil.

Due mainly to the continued growth of the world population, a significant increase in global food demand is expected in the coming decades. This great challenge can be addressed by increasing the efficiency of agricultural production processes, where fertilizers play a central role. In this work, a prototype of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy system, known as LIBS, capable of obtaining elementary soil information directly in the field, when integrated with a mobile robotic platform, is presented. This information can be used both to identify the macro and micro nutrients present, and to evaluate their concentration. In this project, the system was developed to work with potassium which, together with Nitrogen and Phosphorus, are the most important base elements in fertilizers. The instrument, the LIBS Module, was implemented in a Stand-off configuration using commercial components including a 50 mJ laser at 1064 nm, a 200 mm aperture telescope, and a 600-800 nm spectrometer. The tests made with soil samples with compaction levels similar to the soil crop, showed the feasibility of using the spectroscopic information collected by the prototype to evaluate the potassium concentration in the soil. In these tests the feasibility of using the LIBS Module when mounted on a rover was also studied.

Keywords: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Stand-off LIBS, Potassium in soil, Precision Agriculture.

Sumário

1. Introdução	1
Objetivos	5
2. Técnica LIBS	6
2.1. Conceitos básicos	6
2.2. LIBS à distância	11
Sistema LIBS do rover Curiosity da NASA.....	15
Abordagem usada nesse projeto: LIBS à distância	20
3. Desenvolvimento do Módulo LIBS	22
Requerimentos para o sistema	22
Visão geral do sistema	24
3.1. Seleção da configuração óptica	25
LIBS em ângulo	25
LIBS colinear ou coaxial	26
3.2. Sistema de coleta	28
Tipos principais de telescópios	30
Parâmetros principais de um telescópio	31
Comparativa entre telescópios refratores e refletores	33
Assuntos a considerar no projeto do sistema de coleta	35
3.3. Sistema de focalização de disparo	44
Estimação da cintura do feixe utilizando o telescópio para focalizar	47
3.4. Integração dos sistemas de disparo e focalização	51
3.5. Sistema de energia	57
3.6. Análise, controle e sincronização	61
3.7. Suporte mecânico	62
3.8. Sistema completo	64
3.9. Sistema de autofocalização	67

4. Montagem do Módulo LIBS sobre o rover Mirã II	70
Montagem no laboratório	71
Alinhamento dos sistemas ópticos	72
Montagem no rover Mirã II	74
5. Testes e Resultados	76
Sistema de autofocalização	81
6. Conclusões	84
Referências	86

Lista de figuras

Figura 1.1. Evolução do consumo total de fertilizante NPK no Brasil	2
Figura 1.2. Aumento Relativo do uso de fertilizantes no Brasil em relação ao Mundo	2
Figura 2.1.1. Etapas principais do processo LIBS quando utilizado com lasers de nanosegundos	8
Figura 2.1.2. Exemplo de espectro LIBS do solo mostrando linhas espectrais	9
Figura 2.1.3. Etapas principais de um sistema LIBS típico de bancada	10
Figura 2.2.1. Sistema comercial de bancada LIBS2500plus da OceanOptics	11
Figura 2.2.2. Configurações possíveis para um sistema LIBS	13
Figura 2.2.3. Fotos de alguns sistemas LIBS nas três configurações	14
Figura 2.2.4. Esquema mostrando a localização dos instrumentos e de algumas ferramentas de Curiosity	16
Figura 2.2.5. Mastro do Curiosity	17
Figura 2.2.6. Interior da Unidade do Mastro (MU) do ChemCam	17
Figura 2.2.7. Esquema geral do instrumento ChemCam mostrando a Unidade do Mastro (MU) e a Unidade do Corpo (BU)	18
Figura 2.2.8. Placa com os alvos de referência utilizados para calibração	18
Figura 2.2.9. Sistema de focalização de disparo do ChemCam de Curiosity	19
Figura 2.2.10. Sistema de coleta de sinal LIBS do ChemCam de Curiosity	20
Figura 2.2.11. Representação conceitual dos sistemas	21
Figura 3.1. Aspecto geral do sistema LIBS montado sobre o rover Mirã II	23
Figura 3.2. Esquema geral dos blocos constituintes do sistema e sua interação	24
Figura 3.1.1. Tipos de configurações ópticas de um sistema LIBS	26
Figura 3.2.1 Esquema de mudança do elemento secundário com o plano objeto em um telescópio Newtoniano	29
Figura 3.2.2. Esquema dos tipos de telescópios mais comuns	31
Figura 3.2.3. Definição de ângulo sólido e sistema de coleta do LIBS 2500	36
Figura 3.2.4. Abertura efetiva de um telescópio	37
Figura 3.2.5. Tubo óptico Celestron C8-A XLT com sistemas de montagem	41
Figura 3.2.6. Sinais LIBS do dubleto de potássio obtidas pelo LIBS 2500	42
Figura 3.2.7. Esquema geral do sistema de coleta	43
Figura 3.3.1. Expansor de feixe 5X BE05-1064 da Thorlabs	44
Figura 3.3.2. Expansor de feixe kepleriano contendo um plano focal entre as lentes	44

Figura 3.3.3. Cintura do feixe e profundidade de campo em um feixe gaussiano	45
Figura 3.3.4. Focalização utilizando um elemento convergente simples	45
Figura 3.3.5. Exemplo de melhoras na focalização utilizando múltiplos elementos	46
Figura 3.3.6. Esquema óptico simplificado do sistema de focalização proposto	47
Figura 3.3.7. Esquema de um telescópio Smith-Cassegrain Celestron	49
Figura 3.3.8. Sistema de focalização de disparo	50
Figura 3.4.1. Simulação no software GaussianBeam do sistema de disparo	51
Figura 3.4.2. Disposição dos elementos do Sistema de disparo sobre a plataforma do rover Mirã II	52
Figura 3.4.3. Uso do software OpticalRayTracer para projetar o Sistema de coleta	53
Figura 3.4.4. Detalhe da propagação dos feixes no telescópio do Sistema de coleta	54
Figura 3.4.5. Sistema de coleta e Sistema de disparo compartilhando o mesmo eixo	55
Figura 3.4.5. Suporte do espelho secundário (Es) e do espelho E2	56
Figura 3.5.1. Esquema elétrico do sistema de alimentação do Módulo LIBS	57
Figura 3.5.2. Curva de descarga com corrente constante da bateria UP12120	59
Figura 3.5.3. Distribuição dos componentes do Sistema de energia sobre a plataforma do rover Mirã II	60
Figura 3.7.1. Esquema do suporte mecânico dos sistemas ópticos do Módulo LIBS	62
Figura 3.7.2. Fotografia do suporte mecânico antes de montar os elementos ópticos principais	63
Figura 3.7.3. Fotografia do suporte mecânico com os elementos ópticos dos sistemas de coleta e disparo montados	63
Figura 3.8.1. Esquema geral do sistema completo	64
Figura 3.8.2. Esquemas da disposição dos componentes do Módulo LIBS sobre a plataforma do rover Mirã II	65
Figura 3.8.3. Sistema completo montado na bancada para testes em laboratório	66
Figura 3.9.1. Esquema geral do sistema de focalização simples testado	69
Figura 4.1. Sistema de disparo montado sobre o suporte flutuante	70
Figura 4.2. Sistema de disparo e coleta montados sobre a plataforma no laboratório	70
Figura 4.3. Vista da disposição dos elementos sobre a plataforma	71
Figura 4.4. Detalhe do suporte dos espelhos centrais do sistema de disparo	71
Figura 4.5. Vista do sistema de disparo	72
Figura 4.6. Alinhamento do sistema de coleta	73
Figura 4.7. Alinhamento do Sistema de disparo	73

Figura 4.8. Quadro de alumínio para o transporte	74
Figura 4.9. Empilhadeira para a montagem	74
Figura 4.10. Sistema LIBS montado no interior da plataforma inferior do rover Mirã II ..	75
Figura 4.11. O Módulo LIBS montado sobre o rover Mirã II	75
Figura 5.1. O rover com o Módulo LIBS sendo utilizado para capturar os espectros	76
Figura 5.2. Captura de tela mostrando um espectro capturado pelo espectrômetro	76
Figura 5.3. Espectro médio obtido utilizando como alvo uma placa de alumínio	77
Figura 5.4. Detalhe dos picos do dubleto do potássio da amostra de alumínio	77
Figura 5.5. Sistema LIBS analisando uma amostra de solo	78
Figura 5.6. Captura de tela mostrando um espectro LIBS da amostra de solo	78
Figura 5.7. Espectros médios das duas amostras de solo utilizadas	79
Figura 5.8. Detalhe dos picos do dubleto do potássio para as duas amostras de solo utilizadas	79
Figura 5.9. Curvas médias dos picos do potássio	80
Figura 5.10. Picos normalizados para o dubleto de potássio	80

Lista de tabelas

Tabela 1.1. Importações de fertilizantes minerais no Brasil	2
Tabela 3.1.1. Comparativa entre LIBS angular e LIBS colinear	27
Tabela 3.2.1. Relação entre a distância focal e o aumento, a claridade e o campo de visão	32
Tabela 3.2.2. Comparativa entre alguns tipos de telescópio Celestron	34
Tabela 3.2.3. Estimativa da área real efetiva para os quatro telescópios avaliados	39
Tabela 3.2.4. Especificações tubo óptico Celestron C-8	40
Tabela 3.3.1. Comparação de sistemas de focalização	46
Tabela 3.3.1. Estimativa dos parâmetros principais do sistema analisado	49
Tabela 3.4.1. Características dos pulsos gerados pelo laser Quantel Centurion+	51
Tabela 3.5.1. Capacidade da bateria UP12120 em função do tempo de descarga	57
Tabela 3.5.2. Tempo de descarga com corrente constante em função da tensão final da bateria Unipower UP12120	58
Tabela 3.5.3. Características principais do inversor utilizado no sistema de energia	58
Tabela 3.5.4. Tempo estimado de operação do laser quando utilizar 4, 3, 2, e uma bateria	60
Tabela 5.1. Resumo dos resultados obtidos para o sistema implementado	82

1. Introdução

O problema da alimentação da população é, indiscutivelmente, um dos mais importantes que a humanidade tem enfrentado ao longo da história. Embora a quantidade de pessoas com fome tenha diminuído nas últimas décadas, segundo o relatório SOFI 2015 da ONU, ainda, aproximadamente 800 milhões de pessoas no mundo sofrem de fome, especialmente na África e Ásia. No caso do Brasil, o relatório indica que foi atingida a meta de redução significativa da proporção de pessoas com fome, chegando a menos de 5%, mesmo assim a fome atinge milhões de brasileiros. O problema torna-se ainda mais difícil de resolver, considerando que a população mundial atual é de aproximadamente 7,5 bilhões de pessoas e que de acordo com as projeções da ONU pode chegar a 8 bilhões em 2025 e quase 10 bilhões em 2050 (ONU, 2013). A mesma FAO em seu relatório SOFI 2014 afirma que a redução da fome mundial requer uma abordagem holística do problema, tendo em consideração:

- a) aumentar a produtividade agrícola;
- b) melhorar o acesso aos insumos, à terra, aos serviços, à tecnologia e aos mercados;
- c) promover o desenvolvimento rural;
- d) promover medidas de proteção social.

O grande desafio de aumentar a produtividade nos processos agrícolas pode ser atingido melhorando o uso de um dos principais insumos¹, os fertilizantes, que junto com a água são provavelmente os maiores contribuintes para empreender esta tarefa (IFA-UNEP, 2000).

Um ponto muito importante a ser considerado é que o Brasil importa mais de 70% dos intermediários de fertilizantes minerais de que precisa (tabela 1.1) e que essa demanda teve uma clara tendência crescente ao longo das décadas passadas (figura 1.1). Sendo assim, otimizar o uso dos fertilizantes poderia dar tempo até que soluções mais profundas sejam implementadas.

¹ Os Insumos agrícolas correspondem às despesas e investimentos necessários para obter os produtos finais. Os principais são, os adubos e os fertilizantes, os defensivos (pesticidas ou produtos fitossanitários), os corretivos (neutralizantes da acidez do solo), e as sementes.

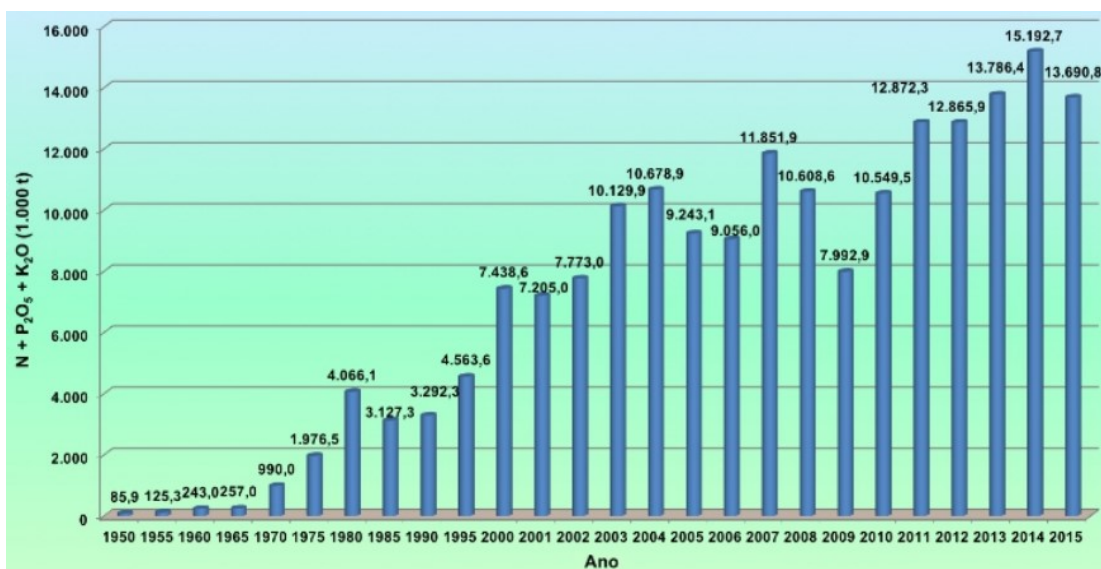
2 Capítulo 1. Introdução

Tabela 1.1. Importações de fertilizantes minerais no Brasil. O consumo na tabela foi calculado como: $PN + I - E$.

	2013	2014	2015	2016
PN: Produção Nacional de Fertilizantes (ton)	9305	8818	9115	5864
I: Importações de Fertilizantes (ton)	21619	24036	21087	15010
E: Exportações de Fertilizantes NPK (ton)	657	677	526	373
Importações vs Consumo (%)	71.4	74.7	71.1	73.2

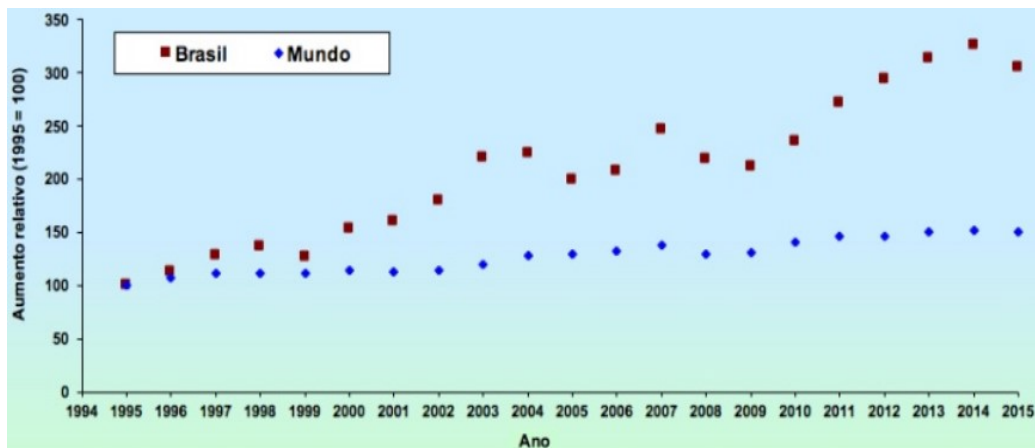
Fonte: Adaptada de ANDA, 2016.

Figura 1.1. Evolução do consumo total de fertilizante NPK no Brasil.



Fonte: IPNI, 2016.

Figura 1.2. Aumento Relativo do uso de fertilizantes no Brasil em relação ao Mundo.



Fonte: IPNI, 2016.

Os fertilizantes tanto orgânicos quanto minerais são insumos agrícolas que contêm nutrientes² essenciais para o crescimento e desenvolvimento adequado das plantas, portanto estão diretamente relacionados à eficiência dos processos agrícolas. Estes nutrientes podem ser divididos em três grupos: (IFA-UNEP, 2000):

- a) macronutrientes primários: nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) são necessários em grande quantidade pelas plantas, sendo muito importantes na composição delas e nos processos fundamentais das células vegetais;
- b) macronutrientes secundários: enxofre (S), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) são necessários em quantidades menores que os macronutrientes, mesmo assim, têm grande influência na produtividade;
- c) micronutrientes: boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e zinco (Zn) são requeridos em menores quantidades que os macronutrientes.

Sendo assim, os fertilizantes nitrogenados, fosfatados e potássicos, conhecidos como NPK, são os mais utilizados, pois suplementam as deficiências mais comuns e são requeridos em maior quantidade pelos cultivos. A fórmula da mistura NPK indica os teores percentuais na forma de nitrogênio elementar (N), pentóxido de fósforo (P_2O_5) e óxido de potássio (K_2O) (Pina, 2000).

O nitrogênio é parte das células vegetais e animais, tem uma importância fundamental no crescimento das plantas, sendo muito necessário na síntese da clorofila e no processo fotossintético. O fósforo está relacionado com a fotossíntese, os processos energéticos da planta, a respiração e com outros processos celulares. O potássio é vital para a fotossíntese e muito importante nos processos que fornecem energia para a planta, além de aumentar sua resistência às doenças (IPNI, 1998).

Em geral, é muito interessante e necessário dispor de ferramentas que permitam fazer uma determinação de elementos químicos para uma grande quantidade de amostras, de forma rápida e simples, para assim poder avaliá-los diretamente num terreno agrícola. No caso de contar com uma ferramenta prática de mapeamento químico do solo se poderia:

- a) usar a quantidade adequada de adubos ou fertilizante para cada setor da lavoura: isso assegura que as plantas e o solo realmente recebam a quantidade de nutrientes necessários para o seu correto crescimento, evitando assim o sobre consumo, aumentando a produtividade e diminuindo os efeitos ambientais negativos, especialmente em relação à degradação da

² Também temos os nutrientes não minerais: carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), que são obtidos pela planta desde o ar e da água.

4 Capítulo 1. Introdução

qualidade do solo, à poluição das fontes de água, a emissão de gases do efeito estufa e subprodutos não comerciais da fabricação de fertilizantes;

b) realizar um monitoramento ao longo do tempo dos teores dos nutrientes do solo numa superfície agrícola, para avaliar e/ou definir as estratégias de produção mais adequadas;

c) melhorar o uso de insumos defensivos (produtos fitossanitários) e corretivos (neutralizantes de acidez) na lavoura, incrementando ainda mais a produtividade.

Objetivos

Objetivo geral

Implementar um protótipo de um sistema LIBS à distância embarcável em veículos autônomos e avaliar seu uso na agricultura.

Objetivos específicos

1. Implementar a óptica de coleta do sistema LIBS para seu uso com amostras à distância.
2. Implementar a óptica de emissão do sistema LIBS para seu uso com amostras a distância.
3. Determinar sua utilidade para análise elementar de potássio em solo.

2. Técnica LIBS

2.1. Conceitos básicos

LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) ou Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser é uma técnica óptica para obter informação da composição química elementar de uma amostra. Esta metodologia utiliza um laser de alta potência muito bem focalizado sobre a superfície do alvo para excitar energeticamente os componentes atômicos da amostra, para assim obter os sinais espectrais emitidos e conseguir a informação qualitativa e quantitativa de uma amostra após seu processamento. Atualmente, LIBS é uma importante técnica especialmente útil quando se precisa fazer análises da composição elementar sobre um amplo número de elementos químicos praticamente de qualquer amostra. (ANABITARTE et al., 2012). LIBS também destaca-se por sua capacidade de trabalhar em campo, dado que é uma técnica rápida e os equipamentos são comparativamente simples e compactos, permitindo a obtenção de sistemas portáteis. Isso gera a potencialidade de uma grande quantidade de aplicações frente a outros métodos analíticos (CREMERS et al., 2009)

Algumas das vantagens do LIBS são (SALLÉ et al., 2007; CREMERS et al., 2009; FORTES et al., 2010; GALBÁCS et al., 2015):

- a) as amostras não precisam ou precisam de pouco preparo;
- b) detecção de múltiplos elementos químicos simultaneamente;
- c) as amostras podem estar em estado sólido, líquido ou gasoso;
- d) é rápido e simples quando comparado com métodos químicos³;
- e) pode-se utilizar para fazer análise à distância (até centenas de metros);
- f) é muito conveniente para medições em campo;
- g) é uma técnica sem contato entre o instrumento e a amostra;
- h) é praticamente não destrutiva.

Desvantagens da técnica (CREMERS et al., 2009; GAUDIUSO et al., 2010; GALBÁCS et al., 2015; MENEZES et al., 2015):

- a) tem baixa repetibilidade (precisão) e sensibilidade (limite de detecção) devido à pouca massa ablada em uma análise típica (dezenas de microgramas);

³ Algumas das técnicas espectrométricas padrões para análise atômico são: ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry; ETA-AAS: Electrothermal Atomization-Atomic Absorption Spectrometry; ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

b) O efeito matriz⁴ é forte devido à complexa interação entre o laser e a amostra.

Um problema importante no LIBS, que afeta as análises quantitativas, é que a intensidade do sinal emitido pelo plasma depende das características químicas e físicas da amostra estudada, do gás ao redor da nuvem de plasma e das características do sistema de disparo dos pulsos laser (principalmente o comprimento de onda, a energia e a densidade de potência atingida). Portanto, o processo de calibração é um dos mais complexos para se realizar (SALLÉ et al., 2007). Nestes quesitos de precisão e sensibilidade, que afetam o seu desempenho quantitativo, o LIBS ainda não pode competir com os métodos espectroscópicos elementares padrão.

Num caso típico, esquematizado na figura 2.1.1, quando um pulso laser de alta potência e de curta duração (alguns ns) incide na superfície de uma amostra sólida, o mesmo é absorvido elevando rapidamente a temperatura até 10000-20000K formando um plasma (CREMERS et al., 2009; GAUDIUSO et al., 2010). Esse plasma gera inicialmente uma forte emissão contínua de fundo, que depois de alguns μ s diminui o suficiente para que os sinais espectrais característicos dos átomos componentes da amostra original comecem a ser reconhecíveis (SALLÉ et al., 2007). No caso de amostras sólidas, considera-se usualmente que fluências maiores a 1 GW/cm^2 produzem plasma em relação estequiométrica com a amostra, i.e., as concentrações dos elementos no plasma são as mesmas da amostra sob análise. Dependendo das condições de geração, o tempo de vida típica máxima do plasma é de 100μ s aproximadamente (GALBÁCS et al., 2015). Para o sinal ser adquirido apropriadamente é preciso que o sistema espectroscópico espere algumas dezenas de ns até poucos μ s para que o sinal contínuo diminua, tempo conhecido como de retardo; e a continuação ele meça durante umas centenas de ns até dezenas de μ s, numa janela temporal adequada chamado de tempo de integração. Esses dois tempos, de retardo e de integração, são muito importantes instrumentalmente, pois seu ajuste permite otimizar o sistema de aquisição do sinal LIBS. (SALLÉ et al., 2007)

A análise qualitativa, isto é, a identificação dos elementos químicos presentes na amostra original, é feita identificando as linhas espectrais associadas a estes elementos, como na figura 2.1.2. A análise quantitativa, i.e., a determinação da concentração dos elementos presentes, pode ser empreendida a partir das intensidades dos picos do espectro. Porém, esta

⁴ O efeito matriz consiste na variação da resposta instrumental ao analito devido à presença de outros componentes numa amostra. Isto é, ainda que a concentração de analito seja igual em uma amostra e uma dissolução de analito puro, os sinais obtidos na medição serão diferentes.

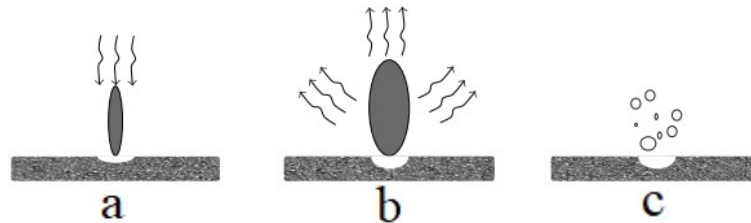
não é uma tarefa trivial dado que as intensidades dos picos não dependem só da concentração dos elementos presentes na amostra, mas também das características do plasma formado e do importante efeito matriz (FORTES et al., 2010; MENEZES et al., 2015).

Uma abordagem utilizada nestes casos para fazer a estimativa de concentração é a obtenção de informação do plasma, como temperatura e densidade eletrônica, e realizando a quantificação sem necessitar de materiais padrões de referência.

Em termos simples, para um sistema típico utilizando um laser de nanosegundos, podem-se distinguir três etapas na evolução do plasma, ver figura 2.1.1 (SINGH et al., 2007; ANABITARTE et al., 2012):

- a) geração do plasma: o potente pulso laser (com vários MW) incide sobre a amostra aumentando rapidamente sua temperatura (em pico segundos), fundindo e vaporizando a amostra, e ionizando os átomos;
- b) expansão e resfriamento: nesta etapa as condições do plasma permitem a emissão dos sinais característicos dos elementos da amostra. Uma forte emissão de fundo inicial dá passo, depois de alguns microssegundos, a sinais com informação elementar útil;
- c) ejeção de partículas e condensação: o material começa a se resfriar e condensar sem emitir radiação. Esta etapa não é de interesse na aquisição do sinal LIBS.

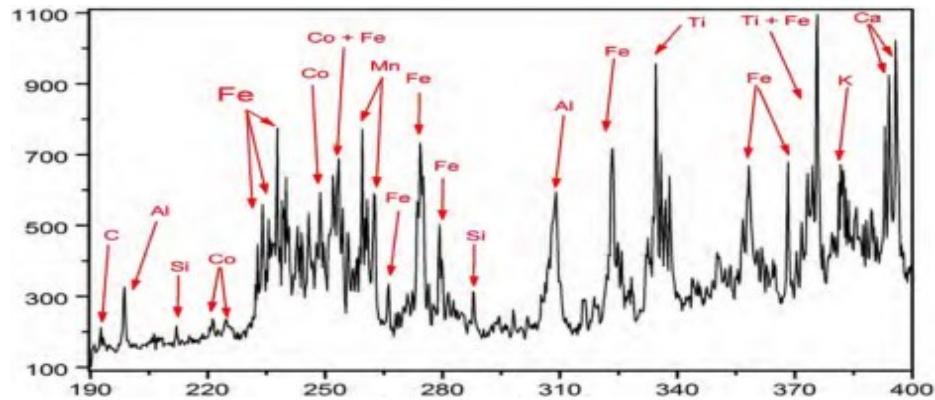
Figura 2.1.1. Etapas principais do processo LIBS quando utilizado com lasers de nanosegundos. a) Geração do plasma. b) Expansão e resfriamento. c) Ejeção de partículas e condensação.



Fonte: ANABITARTE et al., 2012

A figura 2.1.2 mostra um espectro típico de uma amostra de solo, obtido com a técnica LIBS, utilizando um sistema portátil montado para avaliar sua utilidade no campo.

Figura 2.1.2. Exemplo de espectro LIBS do solo mostrando linhas espectrais correspondentes a diversos elementos.



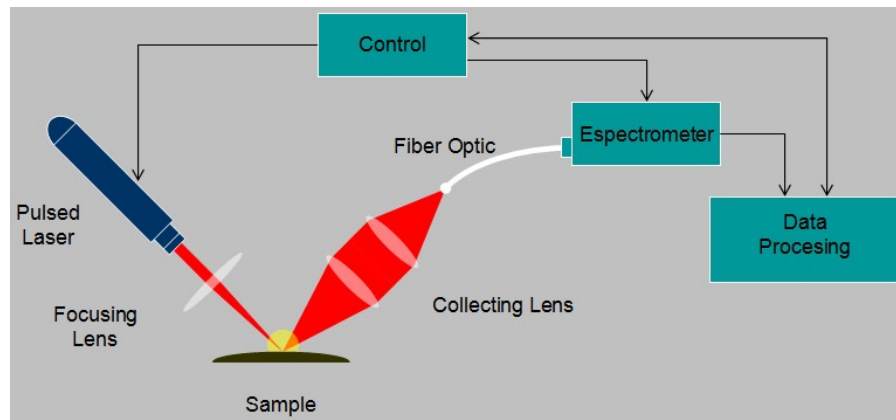
Fonte: CAMPOS et al., 2014.

Para gerar apropriadamente o plasma em sólidos tem que ser superado um limiar de $1\text{GW}/\text{cm}^2$, para a densidade de potência na amostra, no entanto, para evitar a formação de plasma no ar perto do alvo, a irradiância não pode ser maior que $300\text{GW}/\text{cm}^2$ (SALLÉ et al., 2007).

Um sistema LIBS típico de bancada é composto de três etapas principais, representadas na figura 2.1.3:

- a) Sistema de disparo: sua função é depositar a energia óptica do pulso laser numa área muito localizada na amostra, para assim induzir a geração de plasma nela. Está composto de um laser pulsado de grande potência (vários MW) junto com um sistema óptico, usualmente lentes convergentes, utilizados para fazer a focalização do feixe sobre a amostra;
- b) Sistema de coleta: encarregado de captar o sinal emitido pelo plasma e separá-lo nas suas componentes espectrais. É composto de uma ou mais lentes convergentes ou espelhos côncavos, de uma fibra óptica, e de um ou mais espectrômetros selecionados de acordo com a faixa espectral de interesse;
- c) Sistema de sincronização, controle e processamento: sua tarefa essencial é a sincronização entre o laser e o espectrômetro gerando os tempos de retardo e integração apropriados para maximizar a aquisição do sinal. Também, dependendo do equipamento, poderia realizar a tarefa mais complexa do processamento dos sinais obtidos para fazer a análise química da amostra. Em outros casos, poderia apenas exibir um gráfico ou salvar os dados na memória.

Figura 2.1.3. Etapas principais de um sistema LIBS típico de bancada. Sistema de disparo, Sistema de coleta, e Sistema de sincronização, controle e processamento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O processamento dos espectros LIBS com fins analíticos qualitativos pode ser feito utilizando PCA (Análise de Componentes Principais), PLS (Mínimos Quadrados Parciais), DA (Análise discriminante), SVM (Máquina de Vetores de Suporte), ANN (Rede Neuronal Artificial), entre outros. Já nas análises quantitativas, podem-se utilizar PLS, MLR (Regressão Multilinear), PCR (Regressão de Componentes Principais), ANN, e outros. Sendo as áreas de aplicação mais importantes (GALBÁC et al., 2015):

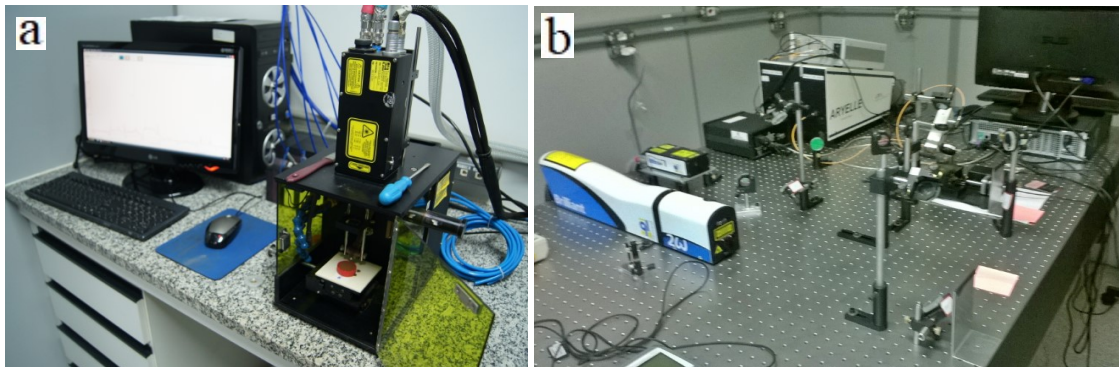
- a) na indústria: controle de qualidade, análise de aços, células fotovoltaicas, vidros, etc.;
- b) na biologia e na medicina;
- c) no monitoramento ambiental e na geologia;
- d) na análise forense;
- e) aplicações em condições extremas, e.g., exploração espacial.
- f) em nanomateriais;
- g) na arqueologia, objetos artísticos e no patrimônio cultural;
- h) nos ambientes perigosos: radiativos, explosivos;

2.2. LIBS à distância

Entre as diferentes opções possíveis para configurar os sensores LIBS, temos os sistemas de bancada e os sistemas para uso em campo:

a) sistemas LIBS de bancada: é o sistema típico, tanto na sua forma comercial, como o LIBS2500plus da OceanOptics, quanto montado numa mesa óptica em um laboratório. Nestes sistemas, a amostra precisa ser coletada, preparada e levada até o instrumento para fazer a análise. A figura 2.2.1.a mostra um sistema comercial para uso no laboratório, enquanto a figura 2.2.1.b apresenta um instrumento LIBS montado sobre uma mesa óptica no laboratório. Um sistema LIBS disposto no laboratório não pode ser levado até o campo devido a seu tamanho, fragilidade, requerimentos energéticos, etc. Portanto não é possível aproveitar sua grande flexibilidade para fazer ajustes ou mudanças no sistema, nem trabalhar em um ambiente controlado;

Figura 2.2.1. a) Sistema comercial de bancada LIBS2500plus da OceanOptics. b) Sistema LIBS montado em uma bancada de laboratório.



Fuente: Elaborada pelo autor.

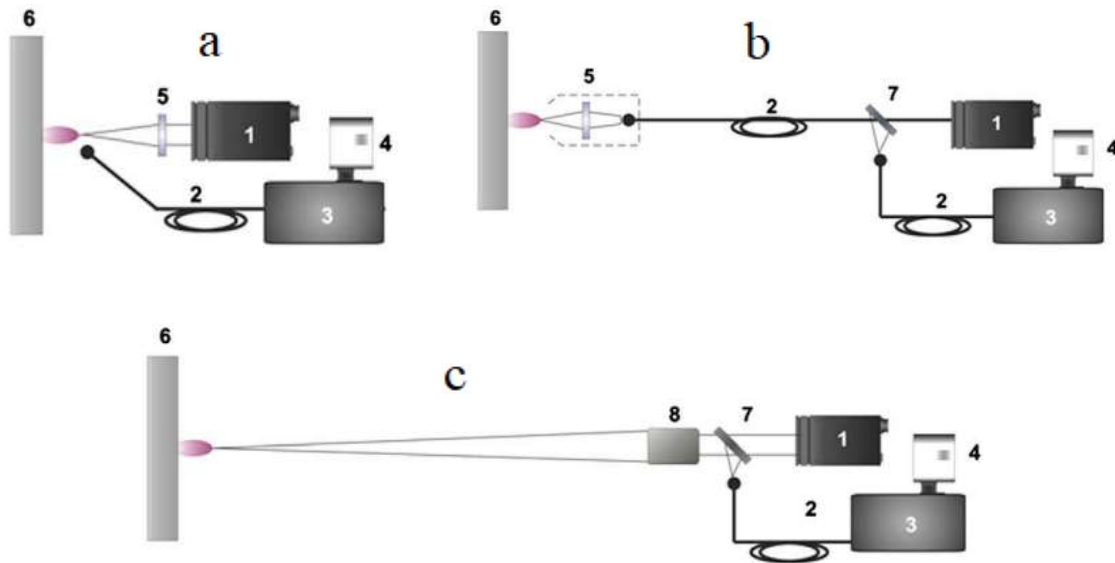
b) sistemas LIBS para trabalho em campo: contam com a opção de ser levados até o local onde encontram-se os elementos para serem analisados. Estes instrumentos são muito úteis nos casos onde as amostras não podem ser deslocadas até o laboratório, pelo seu tamanho, fragilidade, etc.; como no caso de prédios, obras de arte, etc.; ou quando o alvo está em uma posição inacessível ou perigosa para o operador, como em partes altas de prédios, ou outras estruturas. Entre os sistemas projetados para uso no campo, podem-se distinguir três configurações que dependem da forma específica como são transmitidos os sinais ópticos entre a amostra e o instrumento (FORTES et al., 2010, 2013; SENESI, 2014), ver a figura 2.2.2 para um exemplo gráfico;

- LIBS portátil ou in-situ (RAKOVSKÝ et al., 2014), contém os componentes de disparo laser e de coleta do sinal, em um pequeno sistema de fácil manuseio. É necessário usar lasers pequenos e eficientes, e espectrômetros compactos de faixa ampla. Nestes sistemas o equipamento todo é levado diretamente até a posição da amostra, para isso, o instrumento deve ser suficientemente leve para poder manipulá-lo frente a amostra, além disso deve possuir suficiente autonomia energética para se trabalhar em um tempo razoável (Figura 2.2.2.a, 2.2.2.d);

- LIBS remoto: neste caso, os componentes mais delicados, pesados e volumosos, laser, telescópio, espectrômetro, e baterias, ficam perto dos objetos analisados, entanto que os pulsos do laser e o sinal LIBS coletado viajam através de uma fibra óptica de comprimento adequado. Neste caso, o operador precisa manusear apenas a fibra óptica e sua lente de focalização, integrados em um mesmo módulo, sendo estes elementos leves quanto comparados com o sistema total, ver a figura 2.2.2.c;

- LIBS à distância, ou stand-off (SALLÉ et al., 2007): são instrumentos onde tanto os pulsos laser geradores de plasma na amostra, quanto a luz emitida pelo plasma, propagam-se através do ar; assim estes instrumento ficam fisicamente separado da amostra, até centenas de metros, ver a figura 2.2.2.b. Os pulsos de disparo e os sinais do plasma são dirigidos-coletados usualmente por algum tipo de telescópio. É muito útil para alvos fisicamente inacessíveis, mas com linha de visão direta, ou em ambientes perigosos ou inadequados para pessoas ou equipamentos. Esses sistemas podem analisar rapidamente uma grande área, fazendo uma varredura, e precisam sempre de um sistema de disparo capaz de gerar um plasma útil a distância, além de um sistema de coleta suficientemente sensível. Apesar de sua versatilidade estes instrumentos não são realmente portáteis, senão transportáveis, devido ao tamanho dos elementos necessários para seu trabalho, especialmente o telescópio e seu suporte, o banco de baterias, o laser de grande energia necessário nessas distâncias, etc.

Figura 2.2.2. Configurações possíveis para um sistema LIBS. a) Portátil, o sistema é suficientemente compacto para ser levado até a amostra. b) Remoto, os pulsos do laser e os sinais coletados são enviados até a amostra através de uma fibra óptica, o laser, o espectrômetro, e o detector, ficam afastados da amostra. c) À distância, O sistema todo fica longe da amostra, os pulsos laser e os sinais LIBS viajam através do ar. 1: Laser, 2: Fibra óptica, 3: Espectrômetro, 4: Detector, 5: Focalizador, 6: Amostra, 7: Espelho dicróico, 8: Telescópio.



Fonte: FORTES et al., 2010.

Nos sistemas LIBS à distância, onde é preciso focalizar os pulsos laser sobre uma amostra afastada do instrumento, é da máxima importância minimizar a área irradiada para assim atingir um nível de irradiância adequado para a geração de plasma útil.

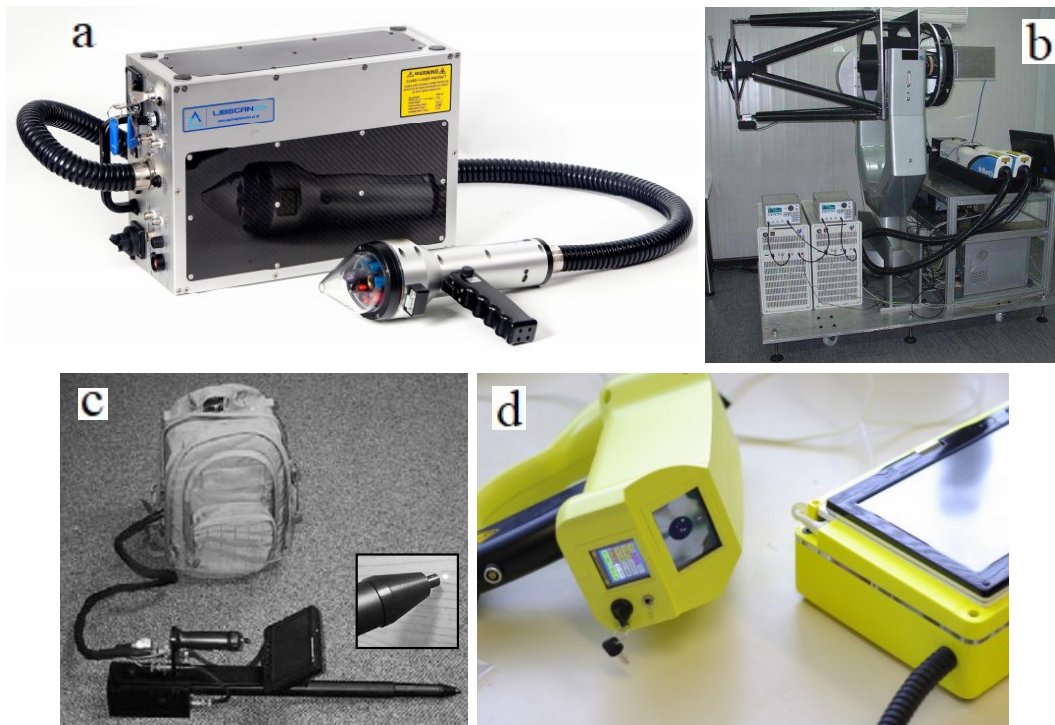
Da teoria da propagação dos feixes gaussianos, tem-se que para um feixe com fator de qualidade M^2 , a sua cintura do feixe ω_0 , isso é, o raio do feixe na posição r do plano imagem, é dada por (SALLÉ, 2007 et al.; PALANCO et al., 2004):

$$\omega_0 = \frac{2\lambda r}{\pi D} M^2 \quad (1)$$

sendo λ o comprimento de onda, e D o diâmetro do feixe incidente no elemento de focalização. A variável r representa a distância entre o elemento de focalização e a superfície da amostra que vai se analisar. Observa-se que a cintura do feixe aumenta linearmente com a distância até a amostra, então a área irradiada aumenta quadraticamente com r e, portanto, a irradiância diminui quadraticamente com a distância r . O parâmetro M^2 quantifica a qualidade do perfil emitido pelo laser, no caso de um laser com perfil gaussiano puro, obtém-se valor

mínimo para esse fator, i.e., $M^2=1$. O comprimento de onda influi diretamente no valor de ω_0 , quanto menor for λ , menor a cintura do feixe, e portanto, maior a fluência; porém, usualmente apenas o laser Nd:YAG é utilizado nas aplicações à distancia (SALLÉ et al., 2007). Na equação 1, quanto maior D , menor é ω_0 , então seria desejável que o feixe incidente tenha grande diâmetro, por exemplo, expandindo-o antes de chegar até o elemento de focalização⁵.

Figura 2.2.3. Fotos de alguns sistemas LIBS nas três configurações. a) Sistema portátil comercial LIBSCAN 25+. b) Sistema à distância. c) Sistema remoto. d) Sistema portátil. Os sistemas portáteis, a) e d), contém o laser e a óptica de disparo de pulsos e coleta do sinal, dentro da cabeça do instrumento.



Fonte: a) Applied Photonics Ltd. b) Laserna et al., 2012. c) Cremers et al., 2009. d) Rakovský et al., 2012.

A profundidade de foco do feixe (DOF: depth of field, depth of focus), é uma indicação da precisão requerida para ajustar a superfície do alvo à posição de máxima irradiância. Quanto maior o DOF menor sensibilidade à posição da amostra. Também, o DOF representa a faixa onde a amostra pode se posicionar recebendo sempre, pelo menos, a metade da irradiância máxima⁶, existente na posição ω_0 . Para o feixe que está sendo considerado, a DOF está dada na equação 2, onde observa-se que a DOF aumenta quadraticamente com a distância

⁵ Esta abordagem é utilizada nos sistemas LIBS à distância. Tipicamente, o feixe é expandido mediante um telescópio galileano ou kepleriano invertido.

⁶ Portanto, o DOF corresponde ao dobro da distância de Rayleigh.

r , assim quando a mostra fica mais longe no instrumento, é menor a necessidade de focalizar com muita precisão sobre ela.

$$DOF = \frac{8\lambda}{\pi} \left(\frac{r}{D} \right)^2 M^2 \quad (2)$$

Nos lasers típicos utilizados nos sistemas LIBS stand-off, são logrados pulsos de vários MW de potência, porém, para gerar plasma espectroscopicamente útil numa superfície sólida é preciso atingir um limiar de fluência mínima de 10^9 W/cm², sem ultrapassar o nível de 3×10^{10} W/cm², caso contrário, seria gerado plasma no ar que está perto à superfície da amostra impedindo de obter um sinal apropriado dela (PALANCO et al., 2004; SALLÉ et al., 2007).

Tal como acontece com as múltiplas aplicações feitas com os sistemas de bancada, os sistemas LIBS para análises no campo têm também numerosas e variadas aplicações. Os sistemas LIBS na configuração portátil têm sido utilizados, entre outros, para determinar concentração de cobre em amostras de solo (FERREIRA et al., 2008), avaliação de contaminantes em amostras ambientais (PIERCE et al., 2004), em reconhecimento geoquímico (RAKOVSKÝ et al., 2012); enquanto que Cremers utilizou LIBS remoto para monitorar ameaças radiológicas, nucleares e explosivas (CREMERS, 2012). Por outro lado, o LIBS à distância tem sido usado no campo da herança cultural para analisar a catedral de Málaga desde 35 metros de distância (GAONA et al., 2013); para detectar desde 30 metros, ameaças radiológicas (GAONA et al., 2014), para analisar quantitativamente materiais radioativos através de uma janela (GONG et al., 2014), analisar rochas e solo no planeta Marte até uma distância de 7 metros (MAURICE et al., 2012).

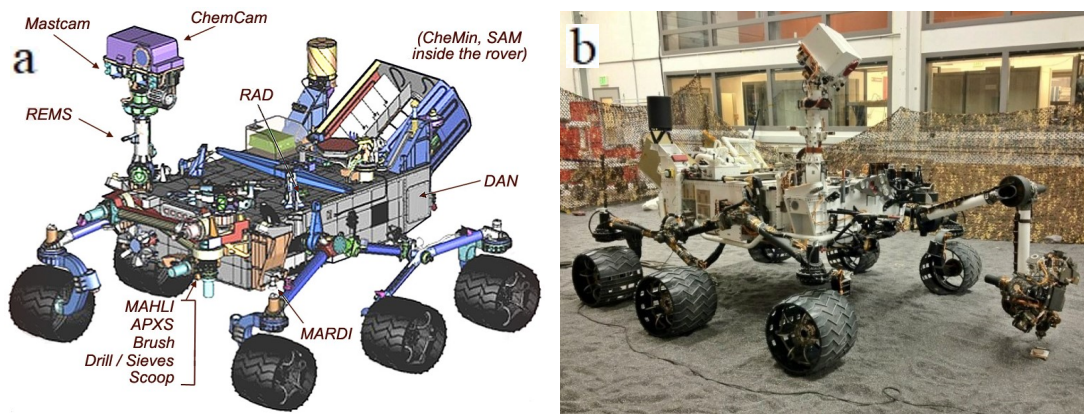
Sistema LIBS do rover Curiosity da NASA

Entre as aplicações de um sistema LIBS à distância, destaca-se o instrumento ChemCam (Chemistry and Camera) do rover Curiosity (ou rover MSL, Mars Science Laboratory) preparado para análises em materiais de interesse geológico em Marte. Ele faz parte de um sistema rover - LIBS⁷ muito parecido conceitualmente ao sistema Módulo LIBS -

⁷ O rover Curiosity possui além do ChemCam, vários outros instrumentos científicos, como, câmeras MastCam, câmera MAHLI, câmera de pouso MARDI, câmeras Hazcams, câmeras Navcams, espectrômetro de raios X

rover Mirã II que está sendo desenvolvido nesta parceria EESC-USP - Embrapa Instrumentação. Uma ampla descrição dos objetivos científicos e das partes constituintes e seu funcionamento deste instrumento ChemCam, foram expostos nos trabalhos de Maurice et al. (2012) e Wiens et al. (2012). O ChemCam é um sistema LIBS que foi montado no mastro do rover marciano Curiosity na NASA, projetado para obter informação elementar das rochas e solo do Marte, posicionadas em distâncias entre 1.5 e 7 m. Nesse mastro vai também uma câmera para capturar imagens detalhadas das crateras geradas pelos pulsos LIBS e imagens contextuais dos alvos analisados, além de câmeras de outros instrumentos presentes no rover. É interessante mencionar que a cintura do feixe (ω_0) dos pulsos laser emitidos tem 175 μm a 2 m de distância, e 275 μm a 7 m (MAURICE et al., 2012). Os espectrômetros, ficam no corpo do rover recebendo os sinais por meio de uma fibra óptica. Nas figuras 2.2.4 até 2.2.6 mostram-se alguns componentes do rover e do instrumento ChemCam.

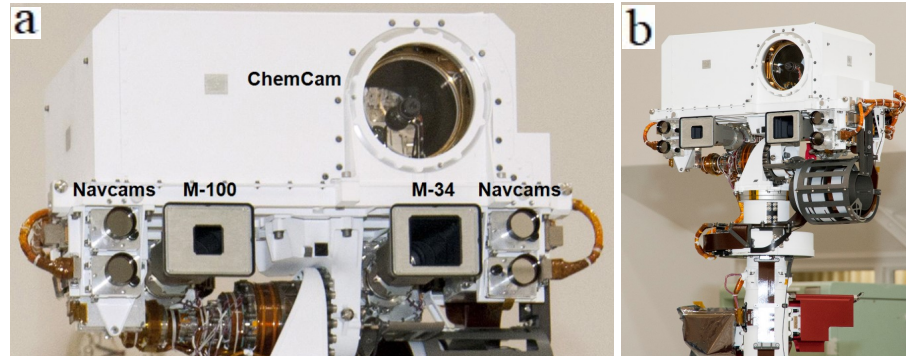
Figura 2.2.4. a) Esquema mostrando a localização dos instrumentos e de algumas ferramentas de Curiosity. b) Fotografia do aspecto geral do rover. Pode-se perceber o tamanho usando o prédio como referência.



Fonte: www.nasa.gov.

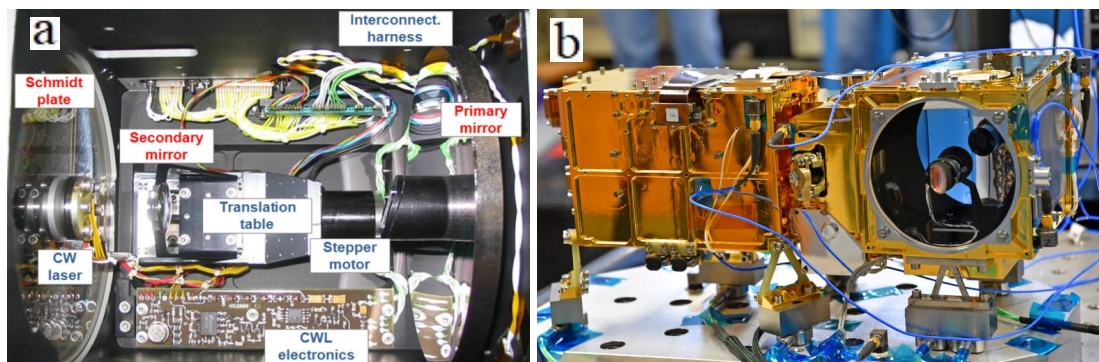
APXS, instrumento para análise químico CheMin, analisador de compostos orgânicos SAM, detector de radiação RAD, detector de água e hidrogênio REMS, estação meteorológica REMS.

Figura 2.2.5. Mastro do Curiosity. Destaca-se no centro na janela circular o laser contínuo para focalização, e atrás dele, o espelho primário do sistema LIBS. Além de algumas das câmeras do rover: dois pares de câmeras de navegação (Navcams), uma câmera de 100 mm de distância focal (M-100), e outra de 34 mm (M-34).



Fonte: www.nasa.gov.

Figura 2.2.6. a) Interior da Unidade do Mastro (MU) do ChemCam. Mostram-se os elementos ópticos principais do sistema LIBS (em vermelho) além dos elementos do subsistema de focalização (em Azul). b) Vista exterior do MU sem caixa de proteção, placa de Schmidt, laser contínuo, nem espelho secundário. Observa-se o espelho primário e o espelho plano utilizado para refletir o feixe laser até o espelho secundário.



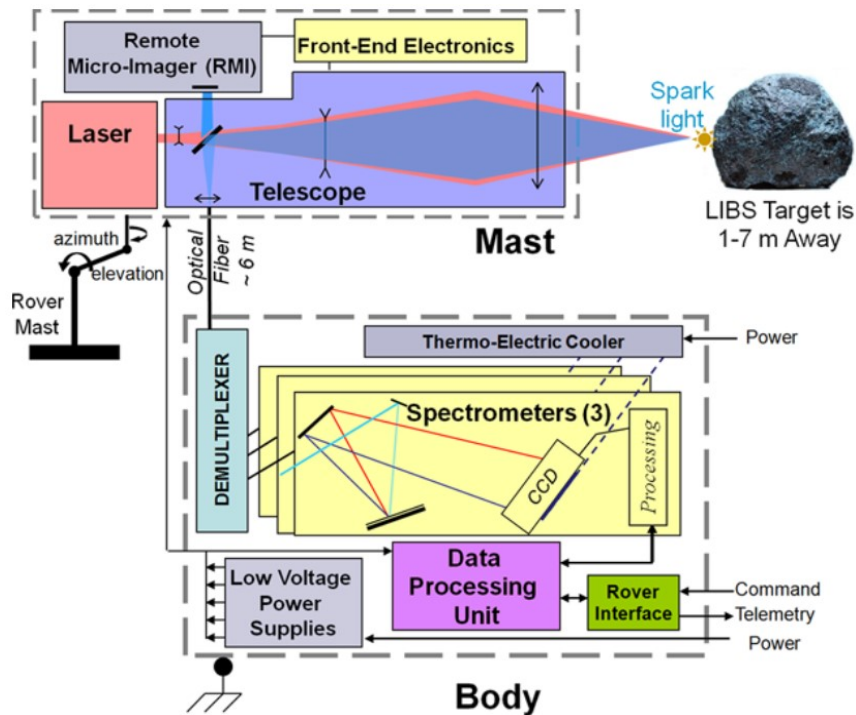
Fonte: a) Maurice et al., 2012. b) www.nasa.gov.

O ChemCam encontra-se dividido em duas unidades principais, as quais são esquematizadas na figura 2.2.7:

- a) a Unidade do Mastro (MU: Mast Unit), contendo três sub-unidades independentes, o laser, a câmera para imagens contextuais, e o sistema de focalização;
- b) a Unidade no Corpo do rover (BU: Body Unit), com três espectrômetros cobrindo a faixa 242-800 nm, o demultiplexor óptico, o processador digital (DPU), e a fonte principal.

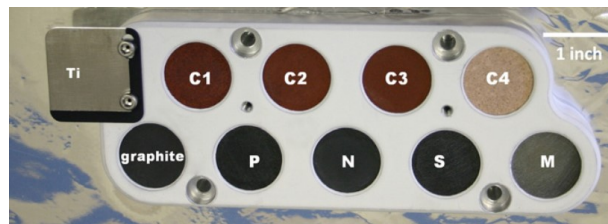
Também existem mais dois componentes importantes além da MU e da BU, a fibra óptica que os liga opticamente, e a placa com alvos de referência para calibração do sistema LIBS posicionada no corpo do rover, figura 2.2.8.

Figura 2.2.7. Esquema geral do instrumento ChemCam mostrando a Unidade do Masto (MU) e a Unidade do Corpo (BU).



Fonte: WIENS et al., 2012.

Figura 2.2.8. Placa com os alvos de referência utilizados para calibração. C1 até C4: referências cerâmicas, P: Picrite, N: Norite, S: Shergottite, M: Macusanite, Ti: Titânio.



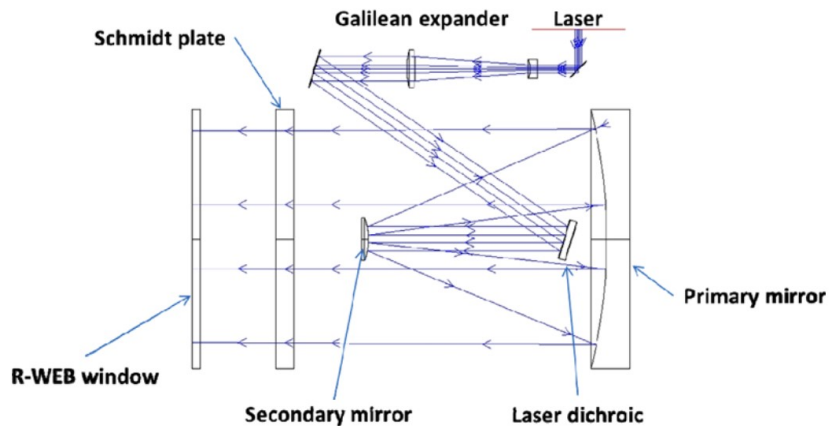
Fonte: FABRÉ, 2011.

Dentro de uma caixa isolada e com controle térmico, a RWEB (Remote Warm Electronic Box) posicionada na parte superior do masto, encontram-se os elementos principais do analisador LIBS: o sistema de focalização de disparo e o sistema de coleta de sinal. Os dois utilizam o telescópio como elemento comum para realizar suas funções. Entre as características mais importantes do telescópio estão o diâmetro do espelho primário: 110 mm, o diâmetro do espelho secundário: 18 mm, e o tipo: Schmidt-Cassegrain com superfícies esféricas de alumínio.

Sistema de disparo

É baseado em um laser Nd:KGW, com comprimento de onda de 1067 nm, energia por pulso de 35 mJ, duração de pulso de 5.5 ns, e fator de qualidade de $M^2=1.5$, valores dados para a faixa ótima de trabalho, entre -15 e 0°C (MAURICE et al., 2012). Para focalizar numa área pequena à distância atingindo o limiar de 1 GW/cm², o feixe original do laser foi expandido várias vezes utilizando um telescópio Galileano, antes de passar pelo espelho secundário onde se expandiu novamente. Finalmente o espelho primário fez a focalização sobre a superfície da amostra, figura 2.2.9. Para fazer a focalização dos pulsos, desloca-se o espelho secundário mediante uma etapa linear controlada por um sistema que determina opticamente a posição da amostra.

Figura 2.2.9. Sistema de focalização de disparo do ChemCam de Curiosity. Esquema dos feixes no telescópio. O elemento “Laser dichroic” permite introduzir o pulso do laser dentro do sistema óptico do telescópio. Esse elemento atua como espelho para os comprimentos de onda do laser (1067 nm).

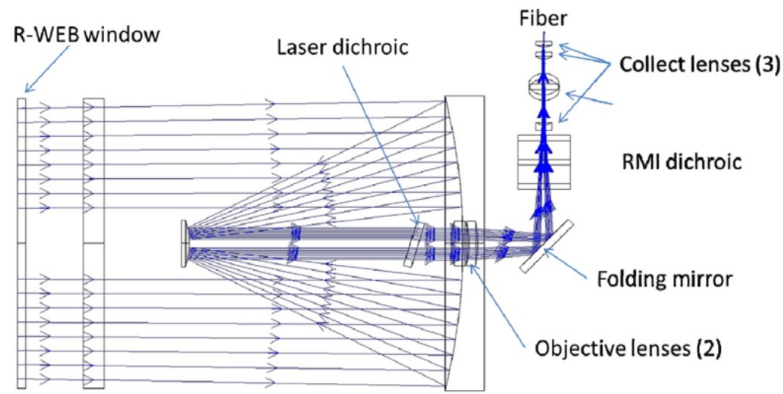


Fonte: MAURICE et al., 2012.

Sistema de coleta de sinal

A coleta do sinal LIBS no ChemCam é feita invertendo o caminho óptico seguido pelos feixes de luz no sistema de disparo, mas apenas até o elemento “Laser dichroic”, na figura 2.2.9 e 2.2.10. Neste caso, a luz proveniente do plasma passa pelo elemento porque é transparente para comprimentos de onda na faixa visível, assim a luz pode se propagar através dos seguintes elementos ópticos até chegar à fibra óptica e daí aos espectrômetros.

Figura 2.2.10. Sistema de coleta de sinal LIBS do ChemCam de Curiosity. Esquema dos feixes no telescópio. O elemento “Laser dichroic” que nos comprimentos de onda do sistema de disparo atua como espelho, com os comprimentos de onda do sistema de coleta (242-800 nm) atua como janela transparente. Assim, o sinal coletado pode passar até a fibra óptica que leva ela até os espectrômetros para sua quantificação espectral.



Fonte: MAURICE et al., 2012.

Sistema de Captação de imagens

Além das capacidades de focalizar pulsos laser sobre a amostra para gerar plasma, e de coletar o sinal óptico correspondente, os sistemas dentro da MU têm a função de capturar imagens detalhadas das crateras formadas pelo processo de ablação e da zona ao redor delas.

Abordagem usada nesse projeto: LIBS à distância

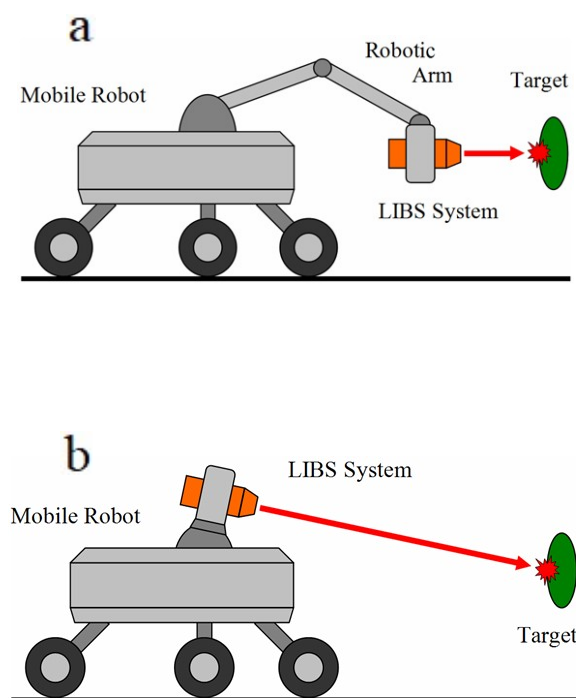
Caso seja necessário fazer uma análise LIBS de forma autônoma, utilizando como transportador uma plataforma robótica móvel, é possível usar uma abordagem baseada nos sistemas portáteis ou nos sistemas à distância:

- a) utilizando um sistema portátil, portanto, leve, de foco fixo e, de curto alcance, montado sobre um manipulador robótico (ou braço robótico) que pode levá-lo até a amostra e orientá-lo apropriadamente. Para isso, o manipulador tem que possuir grande precisão e estabilidade, além de precisar de 5 graus de liberdade. Neste caso a complexidade do manipulador é compensada com a simplicidade do sistema LIBS, especialmente devido a trabalhar com foco fixo e distância focal curta, ver figura 2.2.11.a.
- b) usando um sistema LIBS à distância, montado em uma base simples, com um ou dois graus de liberdade, ou mesmo fixa para aproveitar o movimento da plataforma robótica. Para isso, o

instrumento LIBS precisaria um sistema de emissão dos pulsos laser de maior energia, além de um sistema de coleta de sinal bem mais refinado e sensível, portanto de maior tamanho.

Neste projeto trabalhou-se sob a segunda abordagem, pois um sistema LIBS à distância montado sobre um suporte simples tem a grande potencialidade de poder trabalhar com qualquer amostra posicionada ao redor do sistema, mesmo perto ou longe dentro do seu raio de ação.

Figura 2.2.11. Representação conceitual dos sistemas. a) O braço robótico permite levar o instrumento LIBS até a amostra. b) O sistema pode fazer a captura dos sinais à distância.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3. Desenvolvimento do Módulo LIBS

Requerimentos para o sistema

O sistema desenvolvido foi projetado para se montar sobre uma plataforma robótica móvel (ou rover) encarregada de transportá-lo no campo para fazer a análise do solo. Assim, dado que a configuração opto-mecânica do sistema LIBS permite sua construção, ajuste e testes iniciais independentemente do rover, vai ser denominado de “Módulo LIBS”.

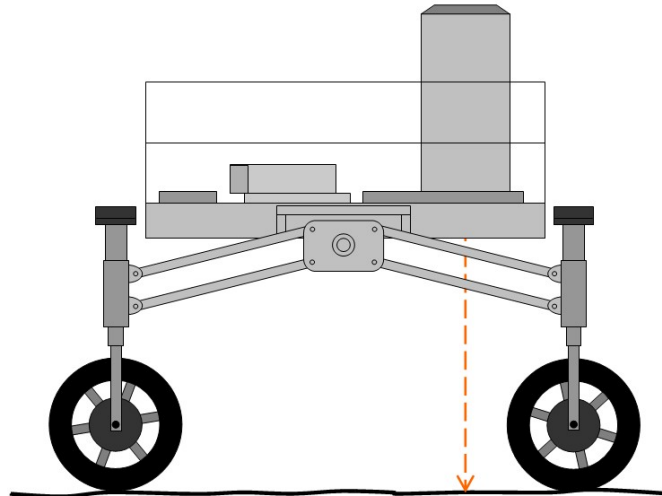
Neste protótipo LIBS o plano focal estará numa posição fixa com respeito a plataforma, podendo-se obter os espectros das amostras que fiquem dentro do plano focal \pm alguns milímetros⁸. Portanto, precisa-se que o sistema rover-Módulo LIBS trabalhe sobre solo com sua superfície suficientemente nivelada, i.e., com variações de milímetros. Isso pode-se conseguir adicionando um raspador fixo no rover, que além de nivelar, serve para retirar a capa superficial de material não compactado do solo, facilitando a obtenção dos sinais LIBS.

A distância de trabalho do Módulo LIBS é determinada pela altura da plataforma do robô móvel (rover) onde será montado para fazer a coleta de dados. Essa distância é de uns 70 cm. O sistema precisa gerar um tiro vertical, pois assim diminui a distância em relação à amostra, desse modo, o uso da energia é otimizado, a focalização é melhorada e a coleta de dados é facilitada. A figura 3.1 mostra uma representação do rover com o sistema LIBS respeitando as escalas de tamanho.

Por outro lado, dada a importância econômica e ambiental dos fertilizantes, neste projeto o sistema implementado será utilizado para fazer análise quantitativa de K em solos. Isso permite definir a faixa espectral de trabalho onde encontra-se o duplete do potássio (aproximadamente 766-770 nm), sendo os comprimentos de onda mais recomendáveis para trabalhar com esse elemento (STIPE et al., 2012; MARANGONI et al., 2014).

⁸ O intervalo ao redor do plano focal onde os sinais LIBS podem-se obter, está relacionado com a distância de Rayleigh (Z_R), onde a radiância de um feixe gaussiano é a metade do seu valor na sua cintura (w_0).

Figura 3.1. Aspecto geral do sistema LIBS montado sobre o rover Mirã II, em Desenvolvimento no Laboratório de Robôs Moveis da EESC-USP. O esquema foi feito respeitando os tamanhos relativos dos sistemas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Dado que este sistema tem que ser utilizado em condições realistas, nesta etapa do desenvolvimento, espera-se conseguir análises úteis com amostras com pouco preparo, e que finalmente o protótipo funcional⁹ obtido para esse sistema LIBS à distância sirva para avaliar a viabilidade desta abordagem.

Resumindo, os requerimentos para o sistema LIBS são:

- a) distância de trabalho: 70 cm na vertical;
- b) analisar o elemento potássio K;
- c) analisar o solo com pouco preparo;
- d) obter um protótipo funcional.

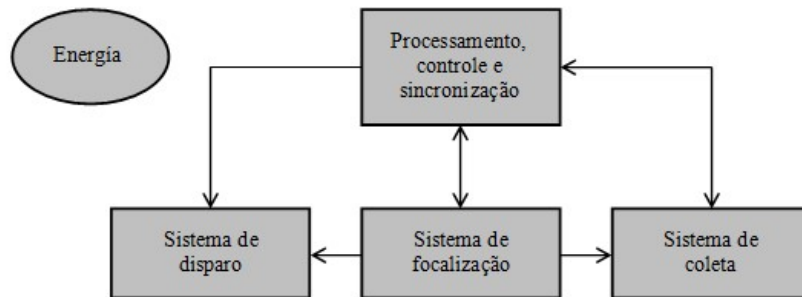
⁹ Outros aspectos importantes para um produto final não vão ser considerados explicitamente nesse projeto: eficiência energética; resistência á vibração, chuva e temperatura; robustez mecânica e elétrica; baixo peso, etc.

Visão geral do sistema

As diversas partes do Módulo LIBS à distância desenvolvido podem ser agrupadas funcionalmente em quatro subsistemas principais, figura 3.2:

- a) Sistema de coleta: sua função é a aquisição do sinal LIBS à distância de trabalho e sua análise espectral. Seus elementos principais são: um telescópio de abertura apropriada para obter o sinal, uma fibra óptica para transmiti-la, e um ou mais espectrômetros;
- b) Sistema de disparo: encarregado de gerar e transmitir o sinal de energia sobre a amostra. Possui como componentes essenciais um laser pulsado de alta potência e um sistema de lentes e espelhos para projetar o laser focalizado sobre o alvo;
- c) Análise, controle e sincronização: este subsistema tem a missão de guardar e/ou processar os dados obtidos, controlar e coordenar o funcionamento do sistema, e de se comunicar com o rover. Abrange elementos de hardware e software do sistema;
- d) Energia: a função de esta parte é prover a energia elétrica necessária para o funcionamento dos outros subsistemas. É formada por um banco de baterias e um inversor, além de sistemas de proteção e monitoramento.

Figura 3.2. Esquema geral dos blocos constituintes do sistema e sua interação



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1. Seleção da configuração óptica: LIBS em ângulo v/s LIBS colinear

A primeira decisão que deve ser tomada durante a concepção do sistema, é sobre a escolha da configuração da óptica principal a ser utilizada no sistema LIBS à distância. Existem duas opções que podem ser consideradas (SALLÉ et al., 2007): LIBS em ângulo e LIBS colinear ou coaxial.

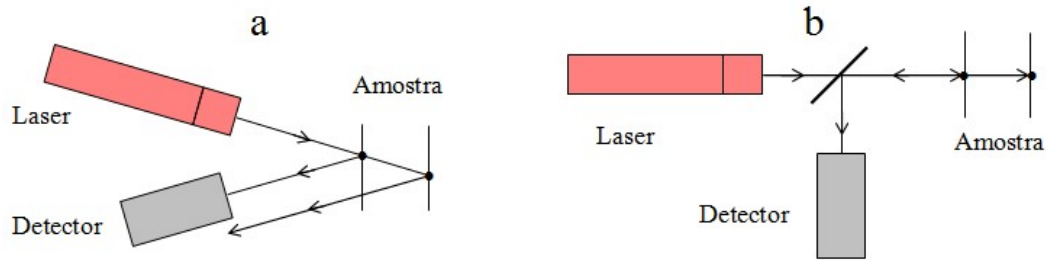
LIBS em ângulo

Nesta configuração os elementos essenciais, o laser pulsado de disparo e o sistema de coleta de sinal, são posicionados de modo que os seus eixos ópticos formem um ângulo de convergência entre eles, por exemplo, o ângulo de convergência de uns 30° mostrado na figura 3.1.1 (a).

Nos sistemas de bancada esta é a opção mais utilizada, pois possui algumas características interessantes, tais como a necessidade de menos elementos e a facilidade de montagem. Porém, sua operação é mais difícil de ser realizada, já que o ajuste dos elementos requer mais trabalho, além de reajustes serem requeridos toda vez que ocorre uma mudança na posição da amostra. No caso de automatizar sua operação seriam necessários três acionamentos: o controle da profundidade do sistema de disparo, o controle da profundidade do sistema de coleta e o controle da posição horizontal de um dos dois sistemas (porém, isso muda o ângulo de convergência entre os sistemas). Além disso, um sistema automático deste tipo é mais fácil de projetar, pois os subsistemas são praticamente independentes, mas sua operação coordenada é mais complexa.

Dado que possui menos elementos ópticos, a energia de disparo, a energia coletada e sua resposta espectral são melhores, mas, ao trabalhar em ângulo, as distâncias efetivas até a amostra aumentam, diminuindo assim as energias disponíveis. Este último efeito é muito mais marcante a curtas distâncias, sendo desprezível a dezenas ou centenas de metros, podendo considerar-se, nestas condições, que um sistema LIBS em ângulo trabalha em igualdade de condições em relação a um sistema LIBS colinear.

Figura 3.1.1. Tipos de configurações ópticas de um sistema LIBS. (a) Em ângulo, (b) Colinear. Os pontos na linha da amostra representam as posições possíveis de ser analisadas. O sistema em ângulo precisa de um ajuste mais complexo quando a amostra muda de posição.



Fonte: Elaborada pelo autor.

LIBS colinear ou coaxial

Nesta configuração, mostrada na figura 3.1.1 (b), os eixos ópticos dos sistemas de disparo e de coleta são superpostos utilizando um elemento misturador-separador adicional, que pode ser um espelho dicróico, espelho furado ou similar. Esta configuração é utilizada em alguns trabalhos com destaque especial para o seu uso em ChemCam do MSL (Curiosity).

Esta abordagem tem uma operação mais simples, porém seu projeto é mais difícil e sua montagem tem que ser mais cuidadosa. A distância desde o sistema até a amostra é a mínima possível, aumentando os níveis de energia disponíveis, porém, são afetados pela introdução do elemento misturador-separador, que afeta também a resposta espectral.

Para automatizar este tipo de configuração seria preciso usar dois acionamentos: o controle de profundidade do sistema de disparo e o controle de profundidade do sistema de coleta. Mas como estes sistemas compartilham o mesmo eixo óptico, seria possível controlá-los utilizando apenas um acionamento posicionado no eixo comum, como é feito por Maurice et al. (2012). Além dessa maior simplicidade mecânica, esta aproximação é mais eficiente energeticamente e facilita a integração dos elementos do sistema, tornando-o mais leve e compacto.

A tabela 3.1.1 mostra um resumo das características do LIBS manual e automático.

Tabela 3.1.1 – Comparativa entre LIBS angular e LIBS colinear.

		LIBS angular	LIBS colinear
LIBS manual	Quantidade de elementos	–	+
	Facilidade de montagem	+	–
	Facilidade de operação	–	++
	Facilidade do projeto	+	–
<hr/>			
LIBS Automático	Quantidade mínima de acionamentos a utilizar	3	1
	Facilidade de operação	–	++
	Complexidade óptica	–	+
	Complexidade mecânica	++	–

Fonte: Elaborada pelo autor.

Portanto, a configuração do LIBS colinear é mais apropriada para implementar o sistema LIBS à distância e foi selecionada para ser implementada no Módulo LIBS.

3.2. Sistema de coleta

Utilizando modelos simples para descrever o sistema de coleta em geral, e desprezando a absorção do ar, e os defeitos e aberrações no sistema óptico, temos:

- a) a irradiância (densidade de potência óptica) do pulso laser no ponto de focalização diminui de forma proporcional à distância entre o sistema de disparo e a amostra, isto se deve ao aumento da cintura do feixe à medida que a amostra vai se afastando. Este conceito será aprofundado na seção 3.3 que trata do sistema de focalização de disparo;
- b) a energia do sinal LIBS, obtida da amostra, diminui de forma diretamente proporcional ao quadrado da distância, dado que, assumindo uma emissão pontual, a energia vai se distribuindo na superfície de uma esfera com raio crescente.

Em distâncias relativamente pequenas, como neste deste trabalho, o primeiro efeito poderia ser desprezado ao melhorar o sistema de disparo, por exemplo usando vários elementos ópticos em vez de uma lente única, ficando apenas o segundo efeito para aproximar o comportamento do sinal LIBS e que permite projetar o sistema de coleta.

Portanto para o sistema à distância desenvolvido, a coleta de sinal LIBS foi o assunto mais crítico resolvido, por isso a descrição do sistema começa com ele.

As características desejáveis para o Sistema de Coleta são:

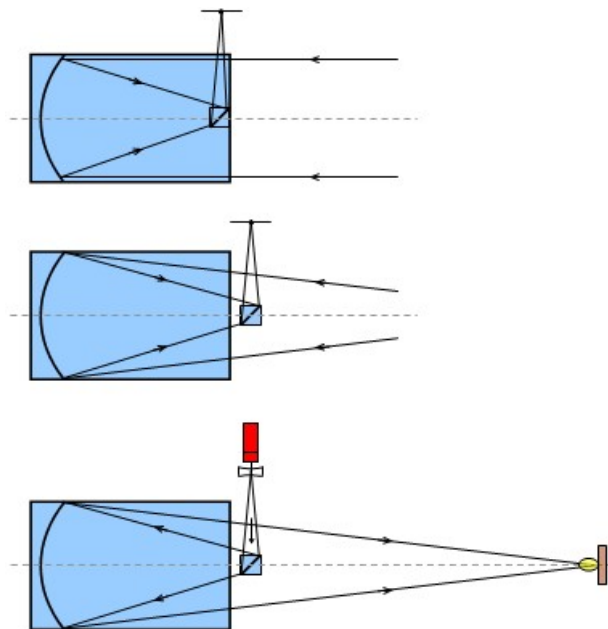
- a) grande sensibilidade: que depende diretamente da área (abertura) de coleta principal do sistema utilizado;
- b) resposta espectral adequada: dependente do tipo de elemento utilizado (lentes, espelhos, espelhos dicróicos, fibra óptica) assim como dos seus materiais (tipo de vidro das lentes, tipo de revestimento metálico dos espelhos, tipo de revestimento das superfícies);
- c) compacto e robusto: dependente do tipo de telescópio (refrator, refletor, catadióptico), que possuem diferentes tamanhos, proporções, pesos, rigidez e custos;
- d) integração com os outros sistemas: especialmente o sistema de disparo, para aproveitar o mesmo eixo óptico, gerando um sistema geral mais rígido, compacto, leve e econômico em termos de energia.

O sistema de coleta está encarregado de captar o sinal LIBS, gerado pelo disparo do laser sobre a amostra e enviá-lo por meio de uma fibra óptica até um ou mais espectrômetros, onde o espectro do sinal vai ser determinado.

Para isso ser feito apropriadamente, o sistema de coleta tem que subtender o maior ângulo sólido possível em relação ao ponto onde o plasma é gerado, então, esse sistema idealmente tem que ter uma grande área frente ao plasma e estar posicionado perto dele. Além disso, na prática também é muito importante que ele tenha uma resposta espectral adequada aos sinais de interesse presentes no dado obtido.

No caso dos Stand-off LIBS (ST-LIBS), os sistemas de coleta são chamados de telescópios, ainda que o sistema faça uma medição a curta distância (desde alguns metros até centenas de metros), ou não sejam utilizados verdadeiramente para formar uma imagem do plasma. Além disso, no caso de ser utilizado um telescópio astronômico comercial, deve-se ter presente que em uso normal o plano objeto fica localizado no infinito, portanto para utilizá-los diretamente com distâncias terrestres, as posições dos seus elementos ópticos devem ser ajustados, muitas vezes fora da estrutura original, figura 3.2.1. Isto pode ser uma tarefa difícil dada a precisão de construção desses telescópios, especialmente quando se deseja focalizar muito perto do sistema.

Figura 3.2.1 Esquema de mudança do elemento secundário com o plano objeto em um telescópio Newtoniano. Um telescópio é projetado para receber a luz de objetos muito longes. Então, quando é preciso captar a sinal de um plasma gerado perto do telescópio, o espelho secundário tem que se deslocar para fora do tubo óptico. Exatamente o mesmo acontece no caso de precisar focalizar um feixe laser num plano posicionado perto do telescópio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tipos principais de telescópios

Dada a importância crítica do sistema de coleta para um sistema ST-LIBS, serão apresentados brevemente os tipos de telescópios e os seus parâmetros principais. Para este propósito os conceitos e esquemas utilizados serão simplificados, representando apenas uma lente nas objetivas e nas oculares, porém em um telescópio real são utilizados grupos de lentes que podem ser muito complexas, especialmente no caso das oculares de maior qualidade.

Do ponto de vista óptico, os telescópios podem ser divididos em duas partes principais:

- a) objetiva: elemento primário de um telescópio, corresponde à lente ou espelho principal utilizado para captar a luz incidente;
- b) ocular: elemento intercambiável usado para ajustar a imagem ao olho ou sensor onde a imagem irá se formar finalmente.

De acordo com a disposição da objetiva e da ocular, e com os tipos de elementos utilizados, os telescópios podem ser classificados em três grupos principais:

- a) telescópio Refrator: utiliza lentes na objetiva e na ocular, quando são utilizados na observação terrestre são comumente chamados de luneta. Dois subtipos importantes desses telescópios são:

- Telescópio Galileano (figura 3.2.2 (a));
- Telescópio Kepleriano (figura 3.2.2 (b)).

- b) telescópio Refletor: sua objetiva é constituída por um espelho côncavo, chamado de espelho principal, e sua ocular por uma lente. Além disso, utiliza-se um espelho secundário para desviar a luz internamente, diminuindo o comprimento do tubo óptico, facilitando a observação. Os dois subtipos principais são:

- Telescópio Newtoniano (figura 3.2.2 (c)): objetiva: espelho esférico, ocular: lente, espelho secundário: plano;

- Telescópio Cassegrain (figura 3.2.2 (d)): objetiva: espelho parabólico furado, ocular: lente, espelho secundário: hiperbólico.

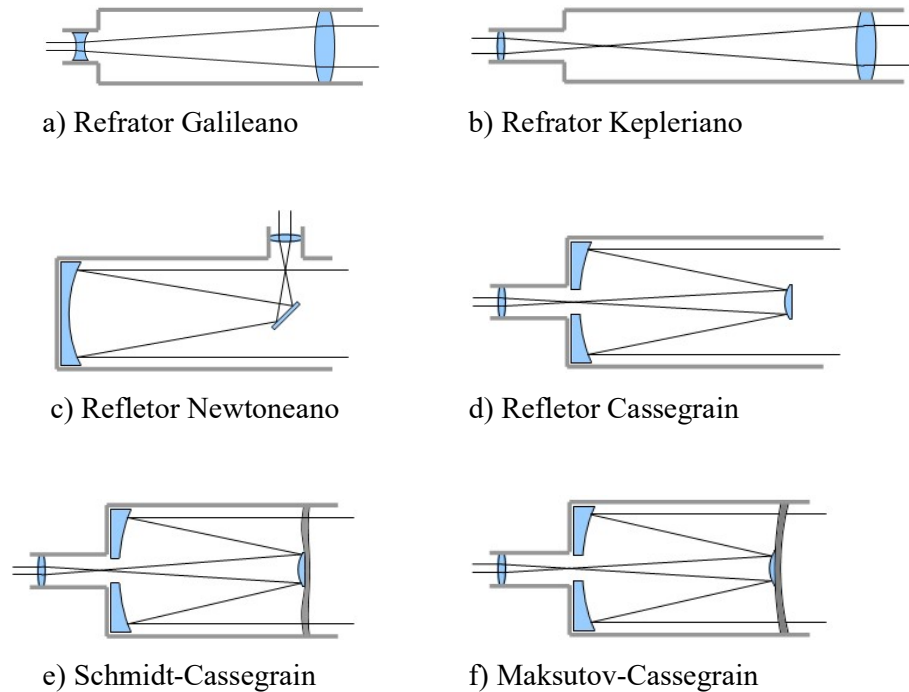
- c) telescópio Catadióptrico: (catóptico: refrator - dióptrico: refletor): combinam lente e espelhos para formar a imagem. Os desenhos mais populares são:

- Schmidt-Cassegrain (figura 3.2.2 (e)): lente corretora: placa de Schmidt, espelho esférico furado;

- Maksutov-Cassegrain (figura 3.2.2 (f)): lente corretora: menisco divergente, espelho esférico furado.

d) além de inúmeras variantes.

Figura 3.2.2. Esquema dos tipos de telescópios mais comuns.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Parâmetros principais de um telescópio

Abertura ou claridade óptica (A_p : aperture)

É a característica principal de um telescópio e corresponde à sua capacidade para coletar a luz. É definido como o diâmetro efetivo do elemento objetivo, i.e., a lente objetiva num refrator, o espelho primário num refletor, ou a lente corretora num catadióptrico. Sempre é desejável uma abertura grande, pois:

- a) aumenta a quantidade de luz coletada, e por tanto, obtêm-se imagens mais intensas;
- b) melhora a resolução do telescópio, i.e., o grau de detalhe das imagens;
- c) diminui a difração dos objetos brilhantes, melhorando a definição.

Distância focal do telescópio (*FL*: focal length)

Corresponde à distância efetiva entre o elemento objetivo e o plano da imagem. É desejável uma distância focal grande. Um comprimento focal maior em geral produz maior luminosidade e aumento do telescópio, além de um menor campo de visão.

Tabela 3.2.1. – Relação entre a distância focal e o aumento, a claridade e o campo de visão.

FL: Distância focal	longa	curta
aumento	+	-
claridade, luminosidade	+	-
campo de visão	-	+

Fonte: Elaborada pelo autor.

Razão focal (*FR*: focal ratio)

É definida como: $FR = FL / A_p$. Uma razão focal maior é indicadora de um grande aumento, mas obtendo-se um pequeno campo de visão. Comumente a notação para uma razão focal de n é f/n ou fn , e.g., uma $FR=6$ denota-se por $f/6$ ou $f6$.

Aumento do telescópio (*M*: magnification)

Pode se obter da expressão: $M = FL / FL_{ocular}$. O aumento indica o tamanho aparente dos objetos observados através de um telescópio, sendo um fator de menor importância na avaliação da qualidade de um telescópio.

Comparação entre telescópios refratores e refletores

Refrator:

a) vantagens:

- maior estabilidade e brilho da imagem;
- manutenção mínima.

b) desvantagens:

- aberração cromática;
- pequenas aberturas disponíveis;
- grandes comprimentos do tubo óptico, razão focal $FR \approx 15$;
- alto custo quando comparado com um espelho do igual diâmetro, 4-10 vezes maior.

Refletor:

a) vantagens:

- ausência de aberração cromática;
- grandes objetivas disponíveis;
- dimensões pequenas, razão focal $FR \approx 7$: comprimento tubo 1/4 dos refratores;
- menor custo que um refrator equivalente.

b) desvantagens:

- maior perda de luz por refletância, e obstrução pelo espelho secundário-suporte;
- difração pelo espelho secundário e suporte;
- manutenção do metalizado, prata: 6 meses, alumínio: ~ 4 anos;
- espelhos esféricos têm aberração esférica, campo reduzido e pouco aumento;
- efeito de convecção do ar ao redor do espelho principal.

Catadióptico

a) vantagens:

- quase sem aberração cromática e esférica;
- muito compacto e leve;
- dimensões pequenas, razão focal $FR \approx 8$: comprimento metade dos refletores.

b) desvantagens:

- menor brilho e contraste quando comparado com um refletor;
- mais caros e delicados.

A tabela 3.2.2, apresenta algumas características de telescópios, tomando como exemplo a marca Celestron, que permitem fazer uma comparação especialmente das aberturas e dos comprimentos do tubo óptico. Observa-se claramente que os desenhos Schmidt-Cassegrain (S-C) têm as maiores aberturas e os comprimentos do tubo menores, tornando-os a melhor escolha para um sistema embarcável.

Tabela 3.2.2. Comparativa entre alguns tipos de telescópio Celestron.

Desenho óptico	Refrator	Newton	Newton	S-C	S-C	S-C	S-C
Abertura (mm)	150 (6")	150 (6")	200 (8")	150 (6")	203 (8")	235 (9¼")	280 (11")
Distância focal (mm)	1200	750	1000	1500	2032	2350	2800
Razão focal	f/8	f/5	f/5	f/10	f/10	f/10	f/10
Comprimento do tubo óptico (cm)	128 (51")	69 (27")	69 (27")	40 (16")	43 (17")	56 (22")	61 (24")
Comprimento/Abertura	8.5	4.6	3.5	2.7	2.1	2.4	2.2
Ocular (mm)	20 (60×)	20 (38×)	20 (50×)	20 (75×)	25 (81×)	25 (94×)	40 (70×)
Peso do tubo (kg)	8.6	4.5	6.3	4.5	5.5	9.5	12.7
Preço aprox. (USD)				1000	1500	2200	3000

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assuntos a considerar no projeto do sistema de coleta

Área frontal de coleta

Uma característica fundamental do sistema coletor de sinal é sua capacidade para captar a maior quantidade de energia luminosa que seja possível obter do plasma induzido na amostra, isso orienta a escolha do tamanho mínimo das lentes ou espelhos principais que serão utilizados. Quanto maior a distância, maior deve ser o tamanho do sistema de coleta.

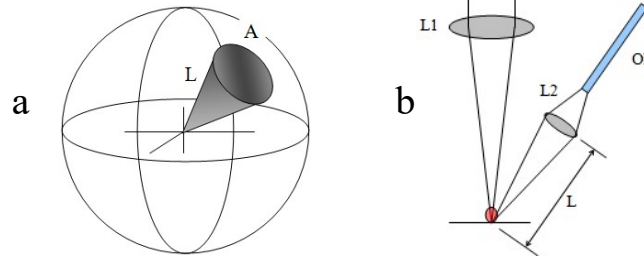
O ângulo sólido ω subtendido por um sistema de coleta depende tanto da distância L entre o plasma e o elemento objetivo (lente ou espelho), quanto da sua área frontal A . No caso de utilizar uma lente ou espelho de secção frontal circular de diâmetro d tem-se:

$$\omega \equiv \frac{A}{L^2} \Rightarrow \omega = \frac{\pi d^2/4}{L^2} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{d}{L} \right)^2$$

assim, o ângulo sólido depende apenas da razão d/L , portanto, no caso ideal, se a distância L até a amostra varia na mesma proporção que o diâmetro d do sistema de coleta, o ângulo sólido vai se manter constante e a energia luminosa coletada vai ser a mesma. Então a razão d/L pode ser utilizada diretamente para comparar os ângulos sólidos subtendidos por diferentes sistemas de coleta.

O sistema LIBS 2500 da OceanOptics pode ser utilizado como referência para estimar o tamanho da óptica de coleta. Este sistema, esquematizado na figura 3.2.3 (a), é constituído apenas por uma pequena lente convergente L_2 com 5 mm de diâmetro, que é posicionada aproximadamente a 10 mm da amostra, durante o uso normal do equipamento. A fibra óptica principal (OF) após receber a sinal, divide-se em 7 fibras que levam a informação até os espectrômetros CCD correspondentes. Então, a energia recebida por cada fibra é um sétimo da energia total captada pela lente de coleta. Isso é equivalente a que cada fibra individual recebe a luz por meio de uma lente de diâmetro $\sqrt{7} = 2,65$ vezes menor do que a lente L_2 , i.e., 1.89 mm.

Figura 3.2.3. a) Esfera utilizada para definir o ângulo sólido. b) Esquema do sistema de coleta do LIBS 2500 da OceanOptics.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No caso ideal, um sistema de coleta à distância que produza o mesmo ângulo sólido que o LIBS 2500 teria que ter a sua mesma razão d/L . Então, a razão desta lente de coleta é:

$$\frac{d}{L} = \frac{1,89 \text{ mm}}{10 \text{ mm}} = 0,189 \Rightarrow d = 0,89 L$$

Dado que para o sistema em desenvolvimento a distância de trabalho é de aproximadamente 70cm, então, na pior condição o diâmetro a ser alcançado é:

$$d = 0,189 \cdot 70 \text{ cm} = 13,23 \text{ cm} \Rightarrow A = 137,47 \text{ cm}^2 @ 70 \text{ cm}$$

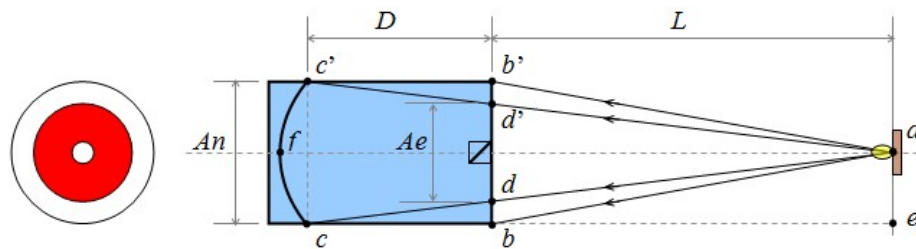
Assim, por exemplo, se o sistema de coleta for baseado num telescópio refrator, sua lente de abertura teria que ser de 13.23 cm para que seja capaz de receber o sinal LIBS em forma equivalente ao sistema LIBS 2500. Porém, um telescópio refrator com esse diâmetro é inviável, portanto, temos que utilizar obrigatoriamente um telescópio refletor do tipo Schmidt-Cassegrain, ver figura 3.2.2.e, dado seu menor comprimento. Porém, deve-se fazer um ajuste no cálculo da área estimada de coleta dado que o espelho primário fica ao fundo do tubo óptico em vez de uma lente objetiva num refrator.

Abertura efetiva de um telescópio quando utilizado a curta distância

Quando um telescópio refletor ou catadióptrico é utilizado para observação astronômica, a luz incidente chega em forma de feixes paralelos, não sendo importante que o espelho primário esteja posicionado ao fundo do tubo, porém em nosso caso o telescópio vai ser utilizado a curta distância e os feixes luminosos chegarão de forma divergente, fazendo com que o ângulo sólido subtendido pelo espelho primário de um telescópio seja menor que o

ângulo sólido que geraria uma lente de igual diâmetro posicionada na parte frontal do sistema de coleta. O efeito da lente corretora no caso de um telescópio catadióptico pode ser desprezado, pois sua única função é corrigir a curvatura do espelho primário esférico fazendo que ele seja equivalente a um espelho de forma ideal, i.e, parabólico, assim, pode-se considerar que um telescópio Schmidt-Cassegrain ou Maksutov-Cassegrain é equivalente a um telescópio refletor com espelhos otimizados.

Figura 3.2.4. Dado que um telescópio tem seu espelho posicionado ao fundo do tubo óptico, a abertura efetiva diminui quando é preciso focalizar um objeto que fica perto do telescópio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Deseja-se obter a abertura efetiva (Ae) e a área efetiva ($Area_e$) de um telescópio refletor utilizado nas condições da figura 3.2.4. Ela mostra um esquema de um telescópio refletor onde o espelho primário é representado pela linha curva $c-f-c'$, An corresponde à abertura nominal do telescópio, isso é, ao valor da abertura quando ele é utilizado para observação astronômica, esse valor An também corresponde à abertura de um telescópio refrator quando sua lente primária é posicionada na linha $b-b'$. A distância $d-d'$ é a abertura efetiva, ou Ae , obtida quando o telescópio é utilizado para focalizar no ponto a . Assim, a Ae representa a abertura equivalente de um elemento primário posicionado em $c-c'$, projetado sobre a linha $b-b'$. A grandeza D corresponde aproximadamente ao comprimento do telescópio e L é a distância até a amostra posicionada no ponto a .

Então, a razão entre a abertura efetiva e a nominal é:

$$\frac{\overline{ae}}{ec} = \frac{\overline{db}}{bc} \Rightarrow \frac{An/2}{D+L} = \frac{An/2 - Ae/2}{D} \Rightarrow \frac{Ae}{An} = \frac{L}{D+L},$$

e também, a razão entre área efetiva e nominal é:

$$\frac{Area_e}{Area_n} = \frac{\pi(Ae)^2/4}{\pi(An)^2/4} = \left(\frac{Ae}{An}\right)^2 \Rightarrow \frac{Area_e}{Area_n} = \frac{L^2}{(D+L)^2},$$

É fácil ver que nas condições de uso nominal do telescópio:

$$L \gg D \Rightarrow Ae = An \wedge Area_e = Area_n$$

Deve-se descontar também a área bloqueada pelo espelho secundário. Usualmente os espelhos primários de telescópio de tamanho médio têm um diâmetro aproximadamente três vezes maior que o secundário, e por tanto, sua área é 9 vezes maior. Então a área $Area_r$ de coleta do telescópio refletor projetada no plano $b-b'$, que efetivamente pode ser utilizada para coletar a luz emitida desde o ponto a é:

$$Area_r = Area_e - Area_{2^{ario}} = Area_e - Area/9 = \frac{\pi}{4} \left((Ae)^2 - \frac{(An)^2}{9} \right)$$

assim,
$$\frac{Area_r}{Area_n} = \frac{1}{(An)^2} \left((Ae)^2 - \frac{(An)^2}{9} \right) = \left(\frac{Ae}{An} \right)^2 - \frac{1}{9}$$

$$\Rightarrow \frac{Area_r}{Area_n} = \frac{L^2}{(D+L)^2} - 0.11$$

Novamente, para distâncias muito grandes, $L \gg D \Rightarrow Area_r = 0.89 Area_n$ e obtém-se a maior área possível, correspondente à área total do telescópio menos a área da obstrução central.

Outra conseqüência a ser considerada, quando um telescópio refletor é utilizado para coletar luz de pontos muito próximos, é a existência de uma distância mínima de uso a partir da qual a obstrução do espelho secundário bloqueia completamente o sinal de interesse.

Agora, pode-se estimar a área nominal que deve possuir um telescópio refletor para que sua área efetiva real seja o valor que foi calculado anteriormente:

$$\text{Abertura desejada} = 13.23 \text{ cm e } \text{Área desejada} = 137.47 \text{ cm}^2$$

A tabela 3.2.3. apresenta uma comparação apenas entre os telescópios Schmidt-Cassegrain, onde tem sido estimadas as áreas e aberturas projetadas, isto é, as áreas e aberturas que os telescópios realmente apresentam na sua entrada e que permitem compará-los com o sistema LIBS 2500 que está sendo utilizado como referência. A razão (Área projetada/Área desejada) indica quanto se aproxima cada telescópio à área e à abertura

desejadas. Dado que, em essas curtas distâncias a posição da amostra influi grandemente, na tabela são mostradas as estimativas feitas para algumas distâncias (50, 60 e 70cm).

Tabela 3.2.3 – Estimativa da área real efetiva para os quatro telescópios avaliados. Nas distâncias de trabalho consideradas, 50, 60 e 70 cm, o telescópio com melhor desempenho é o Schmidt-Cassegrain de 8” (SC-8”), além de possuir pouco peso e comprimento.

Telescópio	SC-6”	SC-8”	SC-9¼”	SC-11”
Abertura nominal (mm)	150	203	235	280
Área nominal (cm ²)	176.71	415.48	433.74	615.75
D, comprimento do tubo (cm)	40	43	56	61
<i>L</i> = 50 cm				
Área projetada (cm ²)	35.10	74.39	48.80	57.21
Abertura equivalente projetada (cm)	6.69	9.73	7.88	8.53
Área projetada / Área desejada (%)	25.5	54.1	35.5	41.6
Ab. equiv. projetada / Ab. desejada (%)	50.6	73.5	60.0	64.5
<i>L</i> = 60 cm				
Área projetada (cm ²)	44.18	95.28	68.33	83.67
Abertura equivalente projetada (cm)	7.50	11.01	9.33	10.32
Área projetada / Área desejada (%)	32.1	69.3	49.7	60.86
Ab. equiv. projetada / Ab. desejada (%)	56.7	83.2	70.5	78.0
<i>L</i> = 70 cm				
Área projetada (cm ²)	52.12	113.73	86.16	108.08
Abertura equivalente projetada (cm)	8.15	12.03	10.47	11.73
Área projetada / Área desejada (%)	37.9	82.7	62.7	78.6
Ab. equiv. projetada / Ab. desejada (%)	61.6	90.9	79.1	88.7
Peso do tubo (kg)	4.5	5.5	9.5	12.7
Preço aprox. (USD)	1000	1500	2200	3000

Fonte: Elaborada pelo autor.

O telescópio selecionado é o Schmidt-Cassegrain de 8” (SC-8”), pois apresenta a melhor área real efetiva para coletar o sinal, além de ter um comprimento pequeno, praticamente igual ao do SC-6” e um peso e preço significativamente menores que as outras opções maiores.

O valor adotado para L foi o comprimento do telescópio, mas na verdade o espelho fica mais perto da entrada e L tem realmente um valor menor, portanto as áreas e aberturas projetadas na tabela 3.2.3 são maiores.

Tubo óptico possível de utilizar no sistema de coleta

Comercialmente os fabricantes de telescópios chamam de tubo óptico a um telescópio privado dos sistemas de suporte mecânico e orientação espacial, o tripé, elementos que podem ser muito refinados dado que tem que posicionar com grande precisão o telescópio e mantê-lo estável especialmente quando são utilizados para astrofotografia. O tubo óptico selecionado para ser utilizado no Módulo LIBS foi o Celestron C8 com sistema de montagem CG-5, mostrado na figura 3.2.5 e cujas características principais são apresentadas na tabela 3.2.3.

Tabela 3.2.4 – Especificações tubo óptico Celestron C-8.

Desenho	Schmidt – Cassegrain Catadióptrico
Abertura efetiva	203.2 mm – 8”
Distância focal nominal	2048 mm – 80.6”
Razão focal nominal	f/10
Espelho primário	Esférico, FL = 406.4 mm – 16”, $\varnothing = 209.6$ mm – 8.25”
Espelho secundário	Esférico, FL = 123.2 mm – 9.7”, $\varnothing = 57.2$ mm – 2.25”
Lente corretor (Placa de Schmidt)	$\varnothing = 203.2$ mm – 8”, espessura = 4.8mm – 0.190”
Obstrução central	$\varnothing = 69.9$ mm – 2.75”, 11.8 % da área, 34.4 % do diâmetro
Aumento	32 \times – 480 \times
Foco mínimo	~7.6m – 25’
Tamanho tubo óptico	Comprimento = 406.4 mm – 16”, $\varnothing = 228.6$ mm – 9”
Peso tubo óptico	~5.9 kg – 13 lb

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.2.5. Tubo óptico Celestron C8-A XLT com sistemas de montagem, o CG-5 (a) e o CGE (b).

a

b



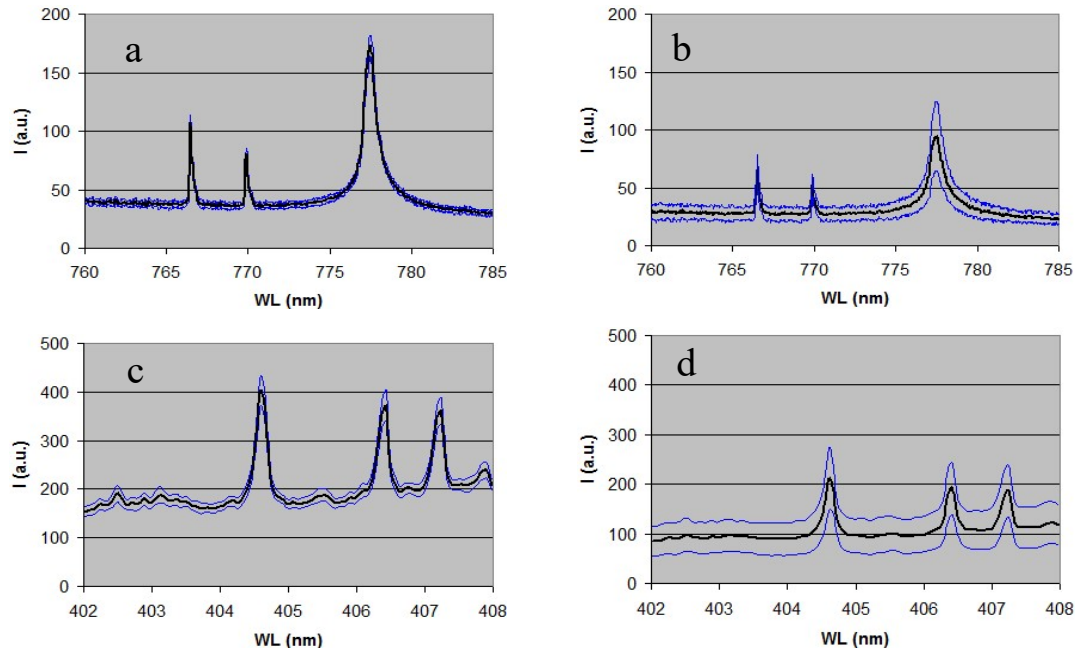
Fonte: Elaborada pelo autor.

Resposta espectral

Outro assunto a considerar é a resposta espectral da cadeia óptica, considerando todos os elementos constituintes, as lentes, os espelhos, a fibra óptica e, certamente, os espectrômetros utilizados. Isso ajuda a definir os tipos de elementos principais a serem utilizados (lentes e/ou espelhos), bem como os seus materiais e recobrimentos. No caso ideal geral, a faixa de comprimentos de onda coletada tem que ser muito ampla, centenas de nm, porém no caso deste trabalho o elemento de interesse é o Potássio que tem picos relativamente claros em 766.490 nm e 769.896 nm, conhecidos como o dubleto de potássio, ficando dentro da faixa visível do espectro eletromagnético, e tornando mais simples sua medição. O potássio também tem outra linha interessante em 693.877 nm, mas alguns testes mostraram que essa linha é imperceptível quando se trabalha com uma mostra de solo intato. Também podem-se utilizar outras linhas do potássio para fazer sua detecção, por exemplo, trabalhar com K I nas linhas em 404.414 nm e 404.721 nm (GONG et al., 2014).

Usando o LIBS 2500 da OceanOptics foram feitos testes visando avaliar a possibilidade de detecção de potássio utilizando tanto solo pastilhado quanto solo na forma de torrões compactados naturalmente, obtendo os espectros mostrados na figura 3.2.6. Nas duas amostras foram analisados 4 pontos, dando 5 tiros em cada ponto.

Figura 3.2.6. Sinais LIBS do dupletto de potássio (766.5 nm, 769.9 nm) e na zona quase UV (404.4 nm e 404.7 nm) obtidas pelo LIBS 2500. As linhas azuis representam a faixa de desvio padrão. (a, c) pastilha de solo. (b, d) torrões de solo.

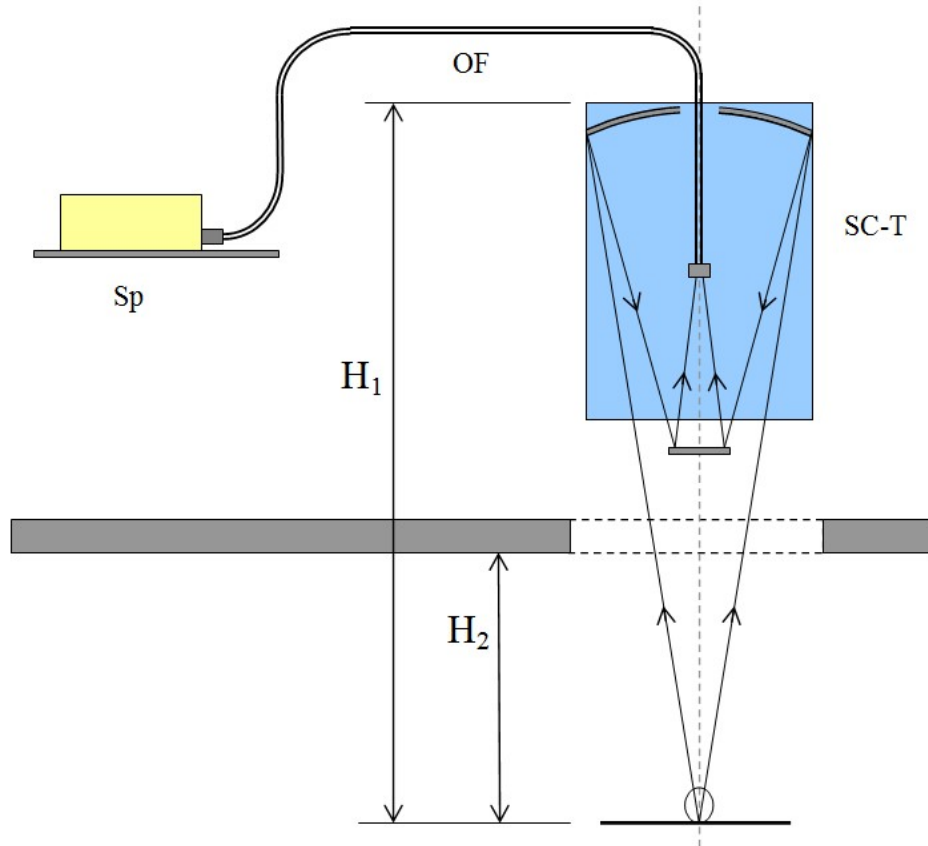


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura observa-se que o sistema utilizado como referência tem a capacidade de detectar o dupletto de potássio e também as linhas perto de 404 nm, ainda que seja com amostras de solo em torrões. Assim, fica claro que esse sistema tem especificações que podem servir de referência inicial para o desenho do LIBS à distância que está sendo desenvolvido.

O sistema de coleta é esquematizado na figura 3.2.7.

Figura 3.2.7. Esquema geral do sistema de coleta. OF: fibra óptica, SC-T: telescópio Schmidt-Cassegrain, Sp: espectrômetro. H_2 representa a altura da plataforma do Módulo LIBS sobre o solo que está sendo analisado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3. Sistema de focalização de disparo

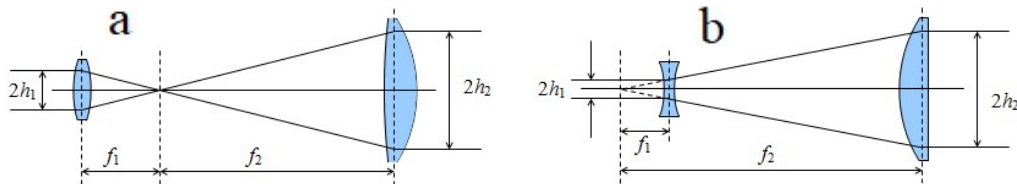
Para um LIBS a distância é indispensável usar um sistema expensor (figura 3.3.1) para minimizar a cintura do feixe que vai incidir sobre a amostra, para assim obter uma alta fluência e gerar um sinal LIBS com boa relação S/N. No caso de utilizar um laser de grande potência, é preciso usar um expensor divergente (telescópio galileiano invertido) para evitar a possibilidade de gerar plasma no ar do interior dele, fig. 3.3.2.

Figura 3.3.1. Expensor de feixe 5X e alta potência em 1064 nm, BE05-1064 da Thorlabs.



Fonte: Thorlabs Inc.

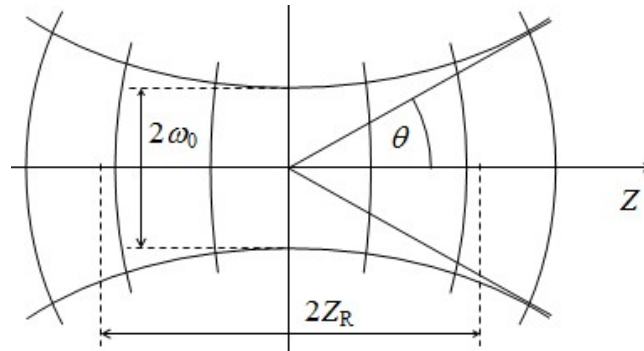
Figura 3.3.2.a) Expensor de feixe kepleriano contendo um plano focal entre as lentes. b) Expensor de tipo galileiano, o mais apropriado para expandir feixes de grande potência.



Fonte: Adaptada de www.newport.com.

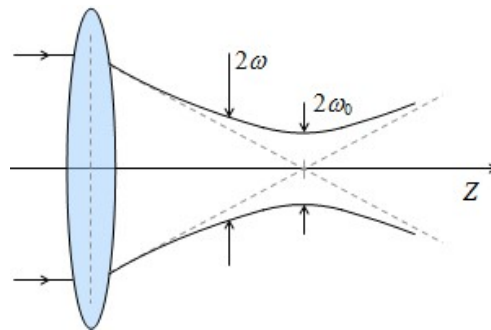
O importante conceito de raio mínimo do feixe, ou cintura do feixe ($2\omega_0$: *waist beam*) é esquematizado na figura 3.3.3, além de outras variáveis necessárias para caracterizar o feixe gerado pelo sistema de disparo. De especial importância é $2Z_R$, o dobro da distância de Rayleigh, que representa a profundidade de campo (DOF: *Depth of Field*) do sistema de focalização, isto é, a faixa onde pode-se posicionar a amostra recebendo pelo menos a metade da irradiância máxima (obtida em $Z=0$). Por um lado, é conveniente ter uma DOF suficientemente grande que faça o sistema pouco sensível a pequenas mudanças na posição da amostra, mas, por outro lado, também é preciso evitar gerar plasma no ar antes do atingir a amostra, situação que é potencializada por grandes DOF.

Figura 3.3.3. Cintura do feixe ($2\omega_0$) e profundidade de campo ($2Z_R$) num feixe gaussiano.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.3.4. Focalização utilizando um elemento convergente simples, lente ou espelho. 2ω denota o diâmetro do feixe em uma posição ao longo do eixo Z qualquer. O ω_0 corresponde ao rádio mínimo do feixe, também chamada de cintura do feixe.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Um caso simples pode dar informação do comportamento geral de um sistema de focalização, assim sendo, quando é utilizada uma lente ou espelho esférico para fazer uma focalização de uma onda com perfil espacial gaussiano, o raio do feixe é dado pela equação 3, onde, ω_{in} é o raio do feixe da onda plana incidente na lente ou espelho, f é a distância focal do elemento utilizado, e λ é o comprimento de onda do sinal.

$$\omega_0 = \frac{\lambda f}{\pi \omega_{in}} \quad (3)$$

Então para minimizar ω_0 é preciso:

- a) diminuir a distância focal f , i.e., realizar a focalização perto do sistema dado que ω_0 aumenta linearmente com a distância;
- b) aumentar o raio do feixe incidente ω_{in} no sistema de focalização, por exemplo, com um expensor de feixe, diminuindo em relação inversa o ω_0 obtido;
- c) diminuir o comprimento de onda do sinal óptico utilizado, e.g. se trocar um laser IR com 1064 nm por um verde de 532 nm, ω_0 vai diminuir pela metade (*ceteris paribus*).

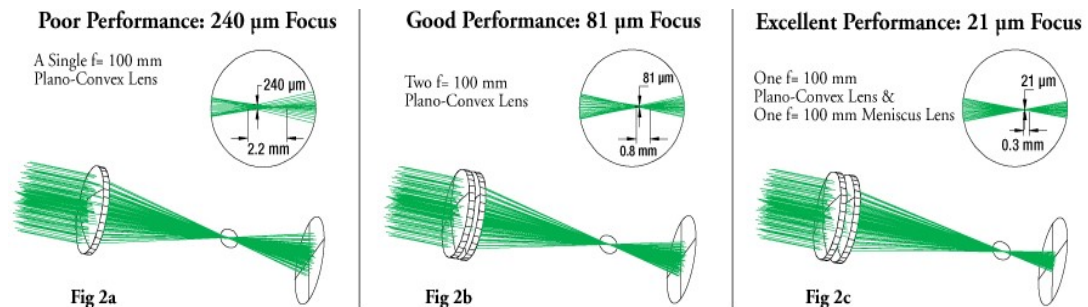
Também é muito recomendável utilizar duas ou mais lentes ou espelhos para construir a etapa convergente do sistema de disparo, pois isso vai melhorar notoriamente a focalização dos pulsos sobre a amostra. Thorlabs Inc. (2016) compara três configurações para mostrar as melhoras no desempenho que podem ser obtidas utilizando um sistema de múltiplos elementos, tabela 3.3.1. Nesse caso, a aberração esférica foi calculada como a distância existente entre o foco formado pelos raios marginais e o foco dos raios paraxiais.

Tabela 3.3.1 – Comparação de sistemas de focalização mostrando as vantagens de utilizar duas ou mais lentes na focalização de um feixe.

Sistema Distância focal=100mm	ω_0 (μm)	Aberração esférica (mm)
S1: lente plano-convexa	240	2.2
S2: duas lentes plano-convexas	81	0.8
S3: S2 + menisco	21	0.3

Fonte: Adaptada de Thorlabs Inc.

Figura 3.3.5. Exemplo de melhoras na focalização utilizando múltiplos elementos.

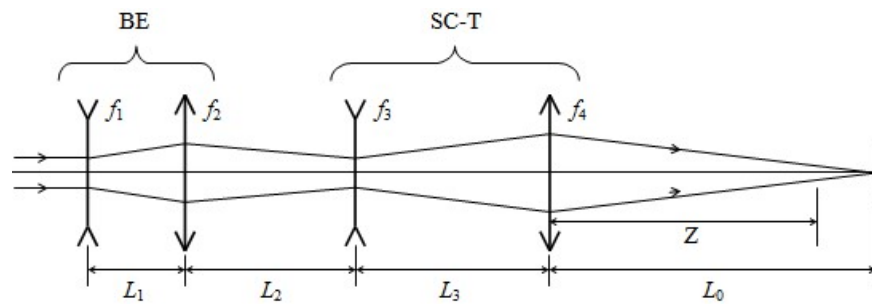


Fonte: Thorlabs Inc.

Estimativa da cintura do feixe utilizando o telescópio para focalizar

O telescópio, além de coletar o sinal LIBS gerado na amostra, pode ser utilizado para focalizar os pulsos gerados pelo laser. Seu grande diâmetro poderia receber um feixe muito expandido, que vem do expansor galileano, e ser focalizado sobre a amostra com uma cintura de feixe muito pequena. Portanto, seria interessante ter uma idéia da cintura do feixe obtido, para avaliar sua utilização como parte também do Sistema de disparo. Tal estimação pode-se fazer utilizando o método das Matrizes ABCD e uma descrição simplificada tanto do sinal gerado pelo laser quanto dos elementos ópticos utilizados no sistema. Na modelação dos elementos mediante o método das Matrizes ABCD as lentes e espelhos simples são modelados exatamente da mesma forma, então por simplicidade esquemática os espelhos do sistema vão ser representados como lentes. Assim, o esquema simplificado do Sistema de disparo mostra-se na figura 3.3.6.

Figura 3.3.6. Esquema óptico simplificado do sistema de focalização proposto. Os espelhos do telescópio são representados pelas lentes equivalentes. BE: Expansor de feixe, SC-T: telescópio Schmidt-Cassegrain. As distancias focais f_i representam: a lente divergente (f_1) e convergente (f_2) do expansor de feixe, o espelho primário (f_3) e espelho secundário (f_4) do telescópio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Então, de esquerda a direita,

elemento 1, divergente:	$M_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{f_1} & 1 \end{bmatrix}$	espaço 1:	$E_1 = \begin{bmatrix} 1 & L_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
elemento 2, convergente:	$M_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_2} & 1 \end{bmatrix}$	espaço 2:	$E_2 = \begin{bmatrix} 1 & L_2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$

$$\begin{aligned} \text{elemento 3, divergente: } M_3 &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{f_3} & 1 \end{bmatrix} & \text{espaço 3: } E_3 &= \begin{bmatrix} 1 & L_3 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \text{elemento 4, convergente: } M_4 &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_4} & 1 \end{bmatrix} & \text{espaço 4: } E_4 &= \begin{bmatrix} 1 & Z \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

por tanto, a matriz que representa o sistema tudo é,

$$M_{\text{sistema}} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & Z \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_4} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & L_3 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{f_3} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & L_2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_2} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & L_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{f_1} & 1 \end{bmatrix}$$

O parâmetro de feixe complexo de entrada é $q_{in} = Z + jZ_R$, assumindo uma entrada de onda plana no elemento 1, não existirá dependência da componente radial no feixe, i.e, $Z=0$,

$$\Rightarrow q_{in} = jZ_R$$

Então o parâmetro de feixe complexo de saída é dado por

$$q_{out} = \frac{Aq_{in} + B}{Cq_{in} + D} = \frac{B + jAZ_R}{D + jCZ_R}$$

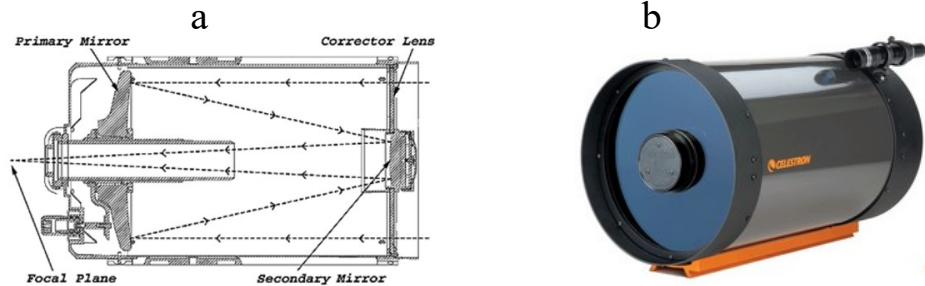
onde $Z_R = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$ corresponde a distância de Rayleigh

$$\text{assim, } \text{Im}(-1/q_{out}) = \text{Im}\left(\frac{-D - jCZ_R}{B + jAZ_R}\right) = \frac{Z_R(AD - BC)}{B^2 - A^2Z_R^2}$$

e o raio do feixe será dado por,

$$\omega = \left(\frac{\lambda}{\pi \text{Im}(-1/q)}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\lambda}{\pi Z_R(AD - BC)}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\pi\omega_0} \sqrt{\frac{\lambda^2 B^2 - \lambda\pi^2\omega_0^4 A^2}{(AD - BC)}}$$

Figura 3.3.7. a) Esquema de um telescópio Smith-Cassegrain Celestron. Podem-se observar o percurso dos feixes de luz dentro do tubo óptico. b) Tubo óptico Celestron C8-A XLT (CGE).



Fonte: Celestron.

Utilizando dados obtidos da folha técnica do telescópio Celestron C8:

diâmetro do feixe do laser: 4 mm

expansor de feixe, $f_1 = -5$ cm, $f_2 = 10$ cm

telescópio, $f_3 = -12$ cm, $f_4 = 40$ cm

$L_3 = 30$ cm, distância entre espelho primário (elemento 4) e secundário (elemento 3)

$L_1 = 7.5$ cm, distância entre as lentes do expansor de feixe

A distância L_2 entre o expansor do feixe e o espelho secundário do telescópio pode ser utilizada para ajustar a distância de focalização L_0 . Como se pode observar nos dados utilizados na estimativa, o expansor de feixe fica praticamente fora do telescópio, mais de 30 cm até o espelho secundário, assim seria desnecessário modificar o preciso e delicado mecanismo interno do telescópio para fazer essa focalização. A tabela 3.3.1 apresenta os valores da distância de focalização, cintura do feixe, profundidade do campo, fluência e irradiância obtidas para o sistema proposto quando muda a posição do expansor de feixe.

Tabela 3.3.1 – Estimativa dos parâmetros principais do sistema analisado.

L_2 (cm)	L_0 (cm)	$2 \omega_0$ (μm)	$2 Z_R$ (mm)	F (J/cm^2)	I (GW/cm^2)
31.0	91.9	205.8	62.6	153.9	12.6
32.0	101.5	208.4	64.2	150.1	12.3
33.0	110.9	211.2	65.8	146.2	12.0

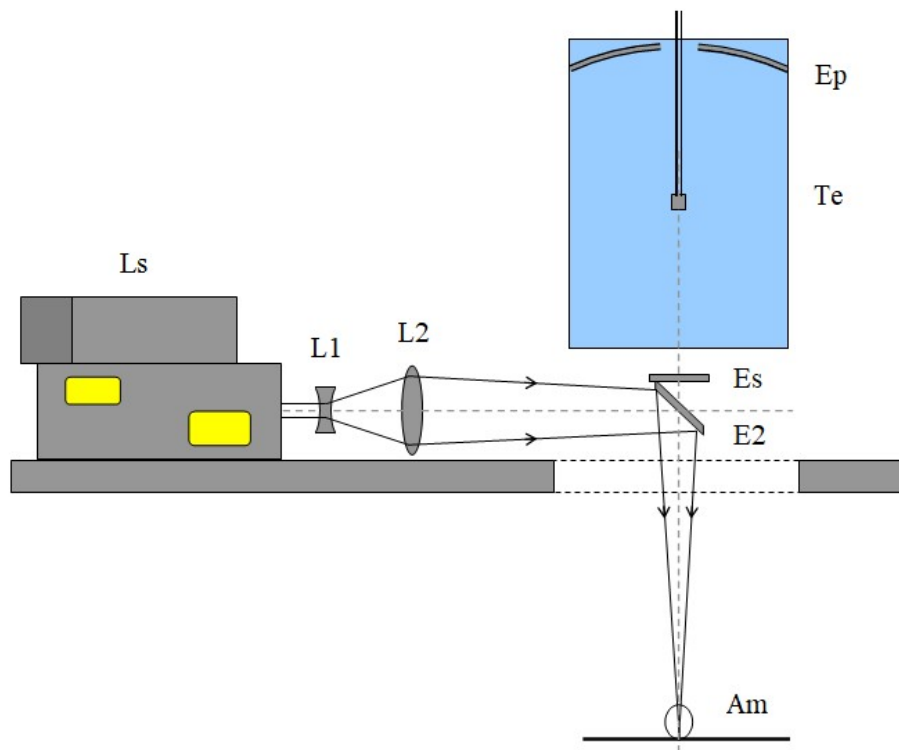
Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar que uma mudança de 2.0 cm na posição L_2 do expansor de feixe gera uma variação na distância de focalização L_0 de 19.0 cm, assim poderia se utilizar um

posicionador motorizado como o PT1-Z8 da Thorlabs com 25 mm de percorrido e com aproximadamente 10 μm de passo (deslocamento mínimo efetivo). Além disso, dada a profundidade do campo obtida ($>60\text{mm}$), o sistema de posicionamento não precisa ser extremamente preciso.

Porém, os valores determinados para a cintura do feixe, além da dificuldade de utilizar o telescópio simultaneamente tanto no sistema de coleta quanto no sistema de disparo, sugerem usar uma abordagem mais simples, neste caso, utilizar apenas um expansor de feixe apropriado. Assim, a configuração selecionada para o Sistema de disparo dos pulsos laser é apresentado na figura 3.3.8.

Figura 3.3.8. Sistema de focalização de disparo. Ls: laser, L1: lente divergente, L2: lente convergente, E2: espelho plano, Am: amostra. A lente divergente e convergente constituem um expansor de feixe, enquanto que o espelho E2 reflete o feixe sobre a amostra.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4. Integração dos sistemas de disparo e focalização

O Sistemas de disparo e o Sistema de focalização tem que compartilhar o mesmo eixo óptico, além de trabalhar dentro de uma plataforma com restrições de espaço, e interagindo com outros subsistemas.

O software GaussianBeam foi usado para ajustar o sistema de coleta às características reais do laser e lentes utilizados e aos espaços e distancias disponíveis. Os parâmetros principais do laser Quantel utilizado neste trabalho, segundo o fabricante, aparecem na tabela 3.4.1, no entanto na figura 3.4.1 mostra-se a simulação no GaussianBeam da configuração implementada.

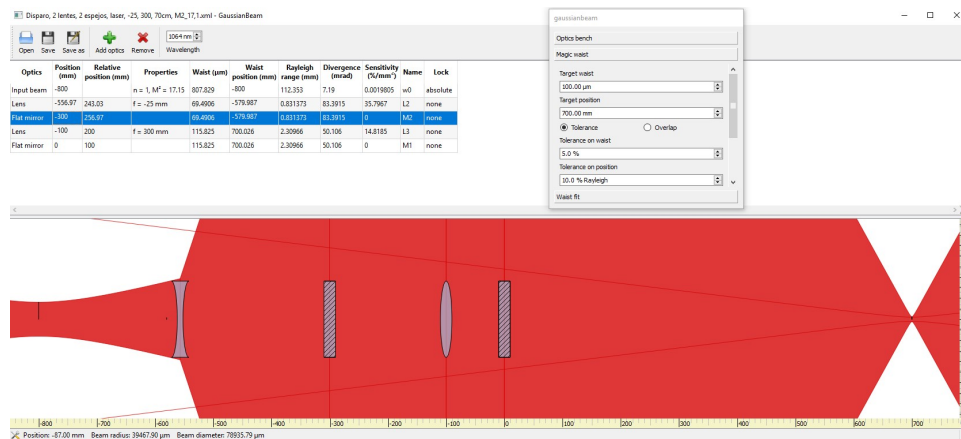
Tabela 3.4.1 – Características ópticas dos pulsos gerados pelo laser Quantel Centurion+.

Feixe	Media	Horizontal	Vertical
Diâmetro (mm)	3.26	3.29	3.23
Divergência (mrad)	7.19	6.94	7.43
M^2	17.15	16.86	17.44
Zr (m)	7.73	7.99	7.46

Fonte: Elaborada pelo autor.

Se o parâmetro M^2 , o fator de propagação do feixe, toma o valor 1, então o feixe é perfeitamente gaussiano. O laser Quantel tem um M^2 de 17 aproximadamente, portanto o perfil do seu feixe não é gaussiano senão aproximadamente plano.

Figura 3.4.1. Simulação no software GaussianBeam do sistema de disparo. O feixe gerado pelo laser incide pela esquerda sobre uma lente divergente (-25 mm), um espelho plano, uma lente convergente (+300 mm) e outro espelho plano, focalizando-se finalmente na posição 700 mm. O diâmetro do feixe, em vermelho, é representado em μm , portanto seu tamanho aparece exagerado no esquema.



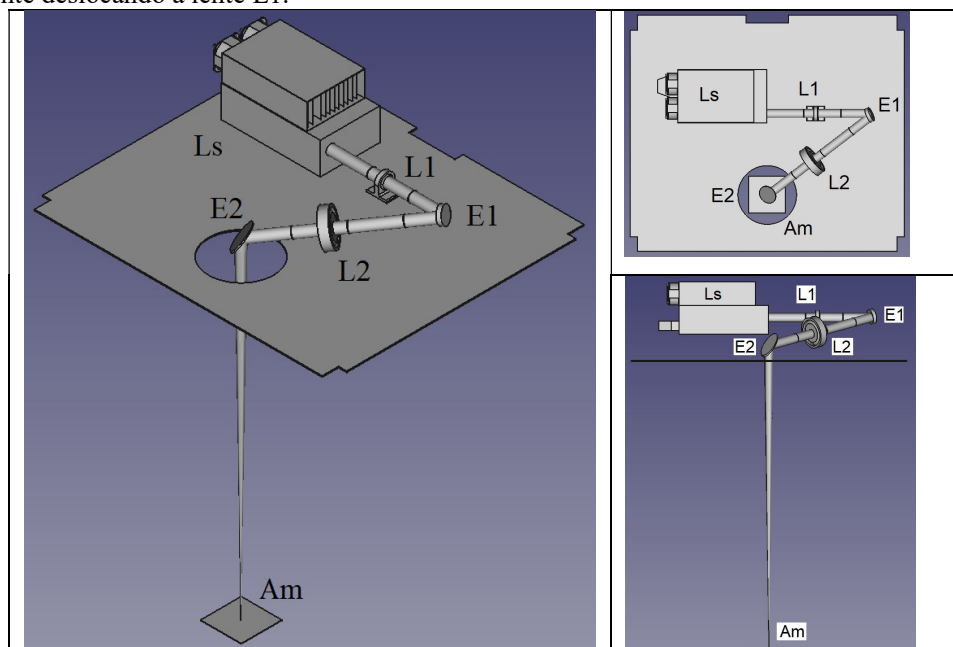
Fonte: Elaborada pelo autor.

O sistema de disparo que foi implementado, mostrado na figura 3.4.2, ficou composto dos seguintes elementos:

- a) (Ls) o laser Quantel Centurion+.
- b) (L1) uma lente divergente de -25 mm de distância focal, utilizada para expandir o feixe prévio a sua focalização;
- c) (E1) um espelho plano necessário para “dobrar” o feixe permitindo que este fique dentro do volume da plataforma do rover;
- d) (L2) duas lentes plano-convexas de +600 mm de distância focal, formando um duplete convergente de +300 mm;
- e) (E2) um espelho plano utilizado para dirigir o feixe até a amostra localizada no solo a 700 mm de distancia.

O percurso do feixe desde o laser até o espelho E2 é uns 800 mm. A distância entre a superfície inferior da plataforma e a amostra é 700 mm aproximadamente. O ajuste da posição do plano de focalização pode ser feito facilmente mudando a posição axial da lente L1. Os dois espelhos planos foram montados sobre suportes ajustáveis permitindo assim o alinhamento com o Sistema de coleta.

Figura 3.4.2. Disposição dos elementos do Sistema de disparo sobre a plataforma do rover Mirã II. Ls: Laser, L1: lente divergente -25 mm, L2: lente convergente +300 mm, E1 e E2: espelhos planos, Am: amostra. O pulso gerado pelo laser é expandido pela lente E1 e focalizado pela lente E2, os espelhos E1 e E2 dirigem o feixe até a amostra localizada no solo. O plano de focalização pode-se ajustar facilmente deslocando a lente L1.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na simulação, obteve-se uma cintura do feixe ($\omega_0 = 120 \mu\text{m}$) sobre a amostra de aproximadamente $120 \mu\text{m}$, portanto a fluência e irradiância geradas na amostra podem-se estimar em:

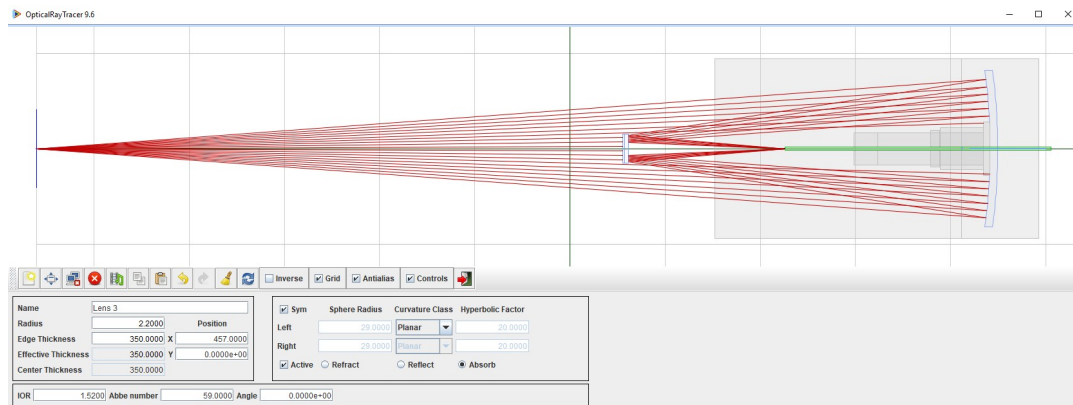
$$F = E/A = 50\text{m} / \pi\omega_0^2 = 120 \text{ J/cm}^2$$

$$I = F/\Delta t = 120 / 10\text{n} = 12 \text{ GW/cm}^2$$

valores que estão sobre os níveis necessários para gerar o plasma LIBS.

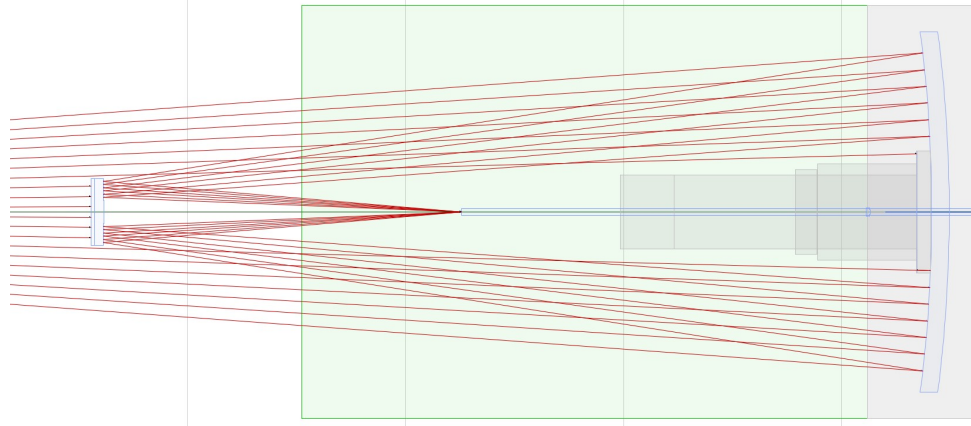
O Sistema de coleta foi projetado utilizando o software OpticalRayTracer 9.6. O objetivo foi achar a posição dos espelhos primário e secundário do telescópio para maximizar a luz capturada. É importante que o espelho primário fique perto do ponto onde o plasma é gerado, assim aumenta o ângulo sólido subtendido pelo espelho e aumenta o sinal coletado pelo sistema. Porém, dado que o telescópio utilizado tem uma distância focal de 406 mm, não é possível posicioná-lo muito perto da amostra pois seu espelho secundário obstruiria a luz que vem do plasma. Assim, é preciso também determinar a posição e diâmetro do espelho secundário além da posição apropriada para a fibra óptica encarregada de transmitir o sinal até o espectrômetro. O esquema final utilizado para implementar o Sistema de coleta mostra-se na figura 3.4.3. Detalhes dos feixes se propagando dentro do telescópio mostram-se na figura 3.4.4.

Figura 3.4.3. Uso do software OpticalRayTracer para projetar o Sistema de coleta. O sinal gerado pelo plasma, à esquerda, incide sobre o espelho primário do telescópio, refletindo para o espelho secundário onde é refletida novamente convergindo na fibra óptica. A linha vermelha central representa a superfície da plataforma do rover.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.4.4. Detalhe da propagação dos feixes no telescópio do Sistema de coleta.



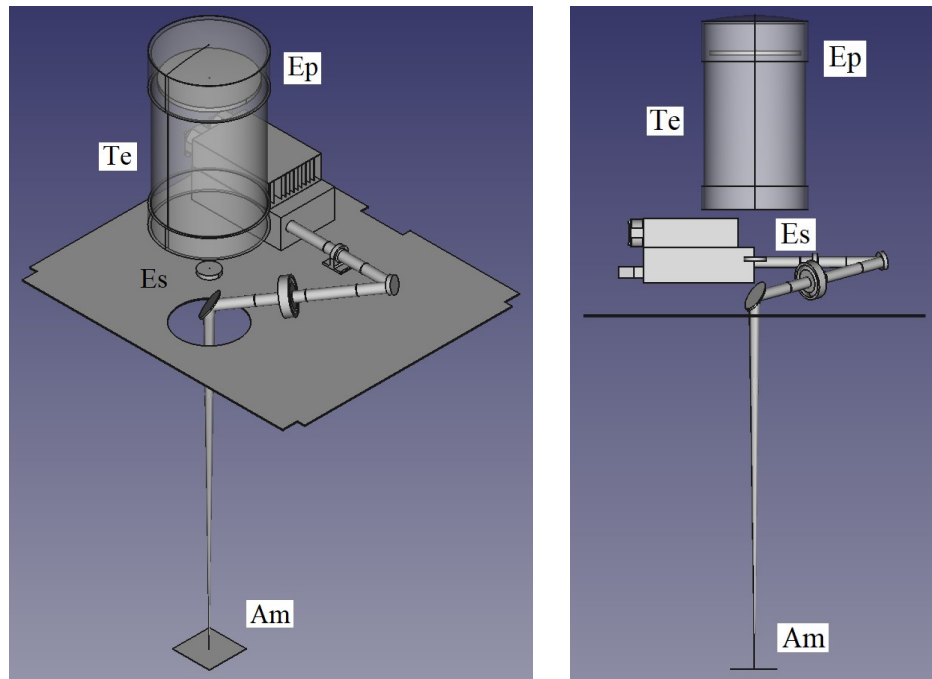
Fonte: Elaborada pelo autor.

No sistema achado pela simulação, o espelho primário utilizado corresponde ao espelho esférico do telescópio Celestron C8 de 406 mm de distância focal e 206 mm de diâmetro, enquanto o secundário é um espelho plano de 40 mm e diâmetro¹⁰. A distância entre a parte inferior da plataforma do rover (linha vermelha na figura 3.4.4) e o espelho primário é de aproximadamente 550 mm, e até o espelho secundário são 76 mm aproximadamente. A focalização do Sistema de coleta pode-se realizar mais facilmente deslocando linearmente o espelho secundário. Não é possível utilizar o ajuste de foco que o telescópio tem de fábrica, que atua sobre o espelho primário, pois este deve ficar fixo no sistema final para evitar vibrações e movimentos que desfocam o sistema.

No sistema projetado, o semi-ângulo do cone de luz que entra na fibra óptica é aproximadamente 5°, menor que o ângulo máximo de aceitação da fibra utilizada. No caso de utilizar uma fibra com abertura numérica menor ou um sinal óptico de maior ângulo de incidência, poder-se-ia substituir o espelho plano por um espelho convexo do mesmo diâmetro e distância focal apropriada. Assim o feixe convergirá longe do espelho secundário, diminuindo o ângulo de incidência sobre a fibra.

¹⁰ O espelho secundário original do telescópio é esférico convexo, de 125 mm de distância focal e 50 mm de diâmetro.

Figura 3.4.5. Sistema de coleta e Sistema de disparo compartilhando o mesmo eixo. Ep: espelho primário, Es: espelho secundário, Te: corpo do telescópio.

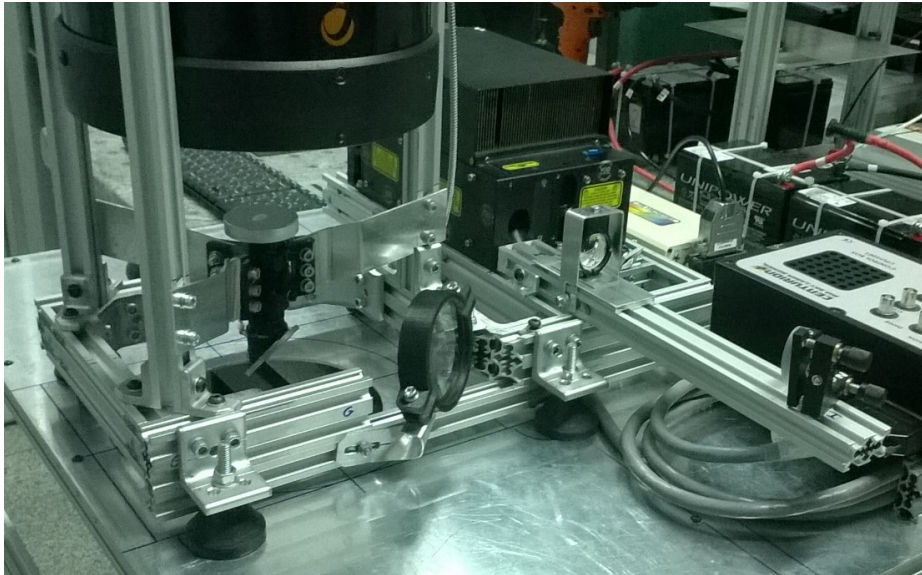
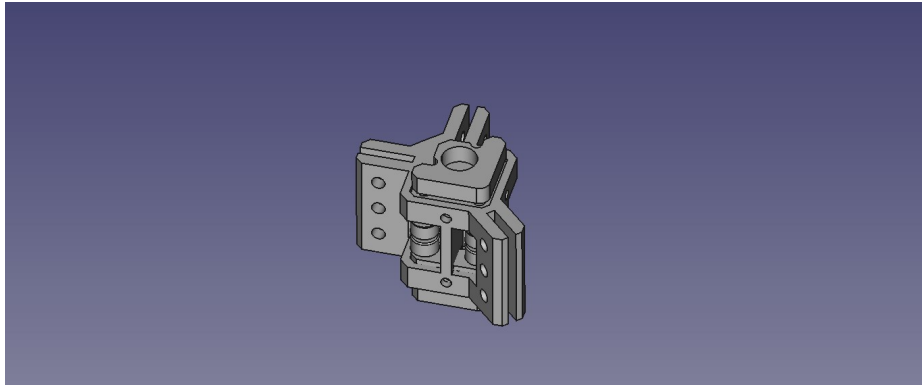


Fonte: Elaborada pelo autor.

É importante destacar que tanto o Sistema de disparo quanto o Sistema de coleta podem ser ajustados utilizando apenas um deslocamento linear, da lente divergente (L1) e do espelho secundário (Es), permitindo assim a opção de automatizar o processo de focalização ao adicionar dois atuadores lineares.

O elemento que fisicamente integra os sistemas de disparo e coleta é o suporte posicionado na intersecção entre o eixo do telescópio e o eixo da lente convergente. Este suporte foi projetado aproveitando dois suportes cinemáticos de precisão Thorlabs KS05K com três ajustes. O suporte resultante, mostrado na figura 3.4.5, permite ajustar com precisão tanto o espelho secundário (Es) do sistema de coleta, quanto o espelho E2 do sistema de disparo.

Figura 3.4.5. Suporte do espelho secundário (Es) o do espelho E2. O suporte possui três ajustes para cada espelho, portanto podem-se ajustar com precisão tanto sua orientação quanto sua posição vertical.



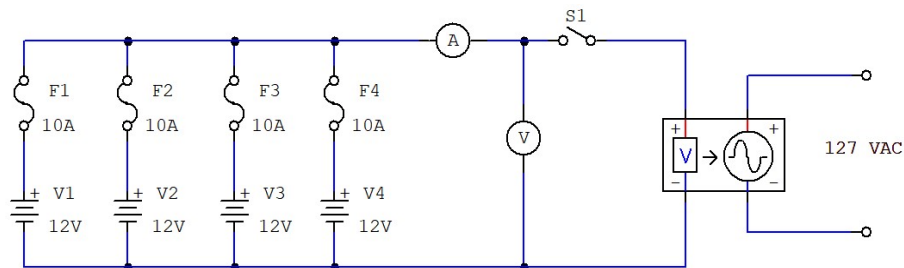
Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5. Sistema de Energia

A energia elétrica necessária para o funcionamento autônomo do Módulo LIBS é obtida de 4 baterias chumbo-ácidas reguladas por válvula (VRLA) de 12Ah, encarregadas de alimentar um inversor de onda senoidal de 1kW.

A potência nominal possível de ser ministrada pelo banco de baterias é de quase 300W durante uma hora, enquanto de acordo com o fabricante a potência consumida pelo laser utilizado no sistema de disparo é de 250VA aproximadamente, portanto, o sistema LIBS poderia trabalhar por mais de uma hora nestas condições.

Figura 3.5.1. Esquema elétrico do sistema de alimentação do Módulo LIBS. As 4 baterias de 12V e 12Ah alimentam um inversor senoidal de 127VAC e 1000W de saída. Os fusíveis protegem frente a falhas internas das baterias. O amperímetro e voltímetro permitem monitorar o funcionamento do sistema.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A bateria Unipower UP12120 utilizada, possui uma tensão nominal de 12V, capacidade nominal de 12Ah, e 3,7kg de peso. A capacidade real em função do tempo de descarga é mostrada na tabela 4.5.1.

Tabela 3.5.1 – Capacidade da bateria UP12120 em função do tempo de descarga. A capacidade nominal de 12Ah corresponde com um tempo de descarga de 20 horas. Quando a bateria descarrega apenas numa hora, sua capacidade diminui até 7.2Ah.

Capacidade (Ah) @ 25°C	tempo de descarga (h)
12.0	20 (nominal)
11.0	10
10.2	5
7.2	1

Fonte: Adaptada de Unipower.com.br.

Tabela 3.5.2 – Tempo de descarga com corrente constante em função da tensão final da bateria Unipower UP12120.

	30min	1h	2h	3h	5h	10h	20h
9.6V	13.8	7.20	4.20	3.09	2.11	1.13	0.62
10.2V	13.1	6.76	4.03	3.00	2.06	1.12	0.61
10.5V	12.7	6.54	3.95	2.95	2.04	1.10	0.60
10.8V	12.4	6.32	3.85	3.85	1.95	1.07	0.59
11.1V	12.0	6.10	3.75	2.75	1.87	1.05	0.57

Fonte: Adaptada de Unipower.com.br.

Por outro lado, as características principais do inversor utilizado no sistema são mostradas na tabela 3.5.3, destaca-se o valor da tensão mínima de funcionamento de 10.5V.

Tabela 3.5.3 – Características principais do inversor utilizado no sistema de energia.

Inversor Hayonik senoidal	
Potência máxima	1000W
Tensão de saída	127VAC, 60Hz
Faixa de tensão de entrada	10.5-15V
Eficiência	80%
Peso	4.7kg

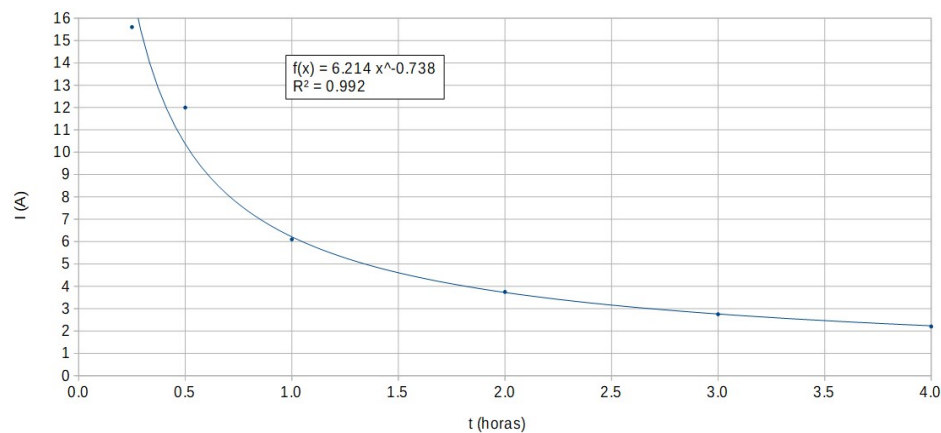
Fonte: Adaptada de Hayonik.com.

Testes feitos com o banco de baterias, o inversor, e o laser com sua caixa de controle, mostraram que a corrente contínua necessária para o inversor alimentar o laser no modo standby é 14A, em trabalho normal, i.e. gerando pulsos, a corrente aumenta até próximo a 16A. Portanto cada bateria deve subministrar 4.0A no trabalho normal do laser. Além disso, o inversor precisa de uma tensão mínima de 10.5V para trabalhar apropriadamente. Supondo uma queda total de tensão de 0,5V nos cabos e fusíveis, então a tensão mínima que deve subministrar cada bateria é 11.0V. Na tabela 3.5.2 observa-se que uma bateria pode subministrar 6.10A durante uma hora alcançando uma tensão final de 11.1V, superando as necessidades do laser. Assim, interpolando os dados da tabela 3.5.2 para tensão final de 11.1V (figura 3.5.2), obtém-se que a bateria pode entregar 4.0A durante quase 1 hora e 50 minutos.

No caso do laser ficar o tempo todo em standby (precisando 3.5A por bateria), o tempo de operação será de 2 horas e 10 minutos aproximadamente.

Para economizar energia durante a utilização do laser no sistema LIBS, também poder-se-ia desligar o laser, porém quando novamente for preciso utilizar, será necessário se esperar um tempo para o laser aquecer até a temperatura apropriada para seu funcionamento, uns 5 – 10 minutos. Numa operação normal, medindo frequentemente ao longo de uma trilha em uma cultura, a opção de desligar o laser e depois esperar para ele esquentar até a temperatura apropriada, não é prática, por isso as estimativas de tempo de operação foram feitas assumindo o laser ligado.

Figura 3.5.2. Curva de descarga com corrente constante da bateria UP12120, assumindo tensão final de 11.1V. A equação de correlação é $I(A) = 6.214 t(h)^{0.738}$, com $R^2=0.992$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O Sistema de energia do Módulo LIBS foi projetado para trabalhar com 4 baterias de 12Ah nominal, porém também pode-se utilizar com menos baterias especialmente quando seja preciso fazer testes por pouco tempo. Assim a tabela 3.5.4 resume os tempos de operação estimados para o laser quando usar 4, 3, 2, e uma bateria. No caso de utilizar apenas uma bateria para alimentar o sistema deve-se trocar o fusível de 10A por um de 20A ou maior. Além disso, deve se considerar que os elementos do sistema Módulo LIBS estão distribuídos na plataforma tentando manter o centro de massa no centro do rover, devido a isto no caso de utilizar menos de quatro baterias deve-se procurar manter o equilíbrio da plataforma. As baterias também contam com um sistema simples para permitir desmontá-las rapidamente quando precisarem ser recarregadas ou substituídas.

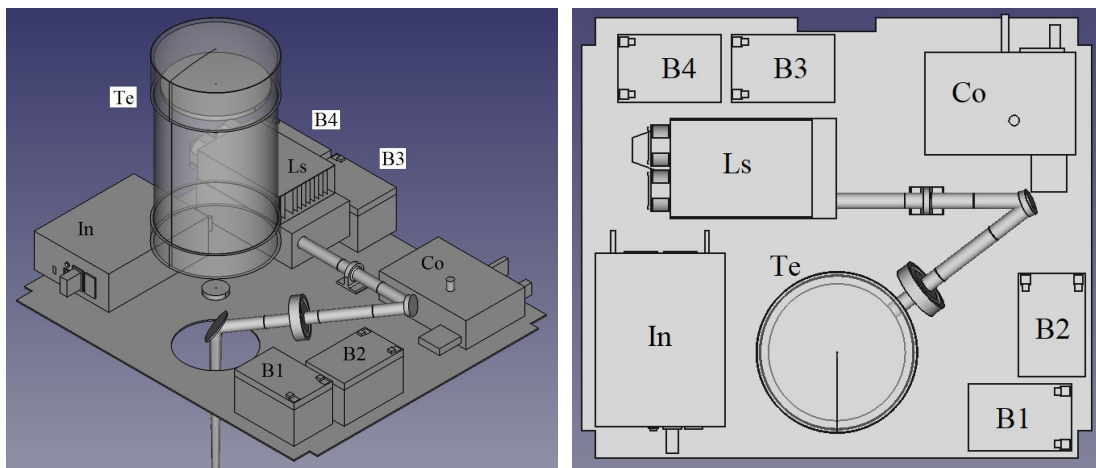
Tabela 3.5.4. Tempo estimado de operação do laser quando utilizar 4, 3, 2, e uma bateria.

Baterias	4	3	2	1
Corrente por bateria (A)	4	5.3	8	16
Tempo de operação (min)	110	75	42	17

Fonte: Elaborada pelo autor.

Finalmente, na figura 3.5.3 mostra-se a distribuição sobre a plataforma, dos elementos constituintes dos Sistema de energia, inversor e baterias, junto com o Sistema de coleta e de disparo.

Figura 3.5.3. Distribuição dos componentes do Sistema de energia sobre a plataforma do rover Mirã II. In: inversor, Bi: bateria i. Também são mostrados os componentes do Sistema de Disparo, Ls: laser, Co: caixa de controle; e do Sistema de coleta, Te: telescópio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.6. Análise, controle e sincronização

Nesta etapa do desenvolvimento do Módulo LIBS, foram utilizadas algumas rotinas que tinham sido utilizadas com o rover mirã I, desenvolvidas para trabalhar em Linux. Também nos testes foi utilizado o software SpectraWiz da StellarNet utilizado com o espectrômetro EPP2000. O laser foi controlado utilizando comandos RS232 enviados para a caixa de controle do laser.

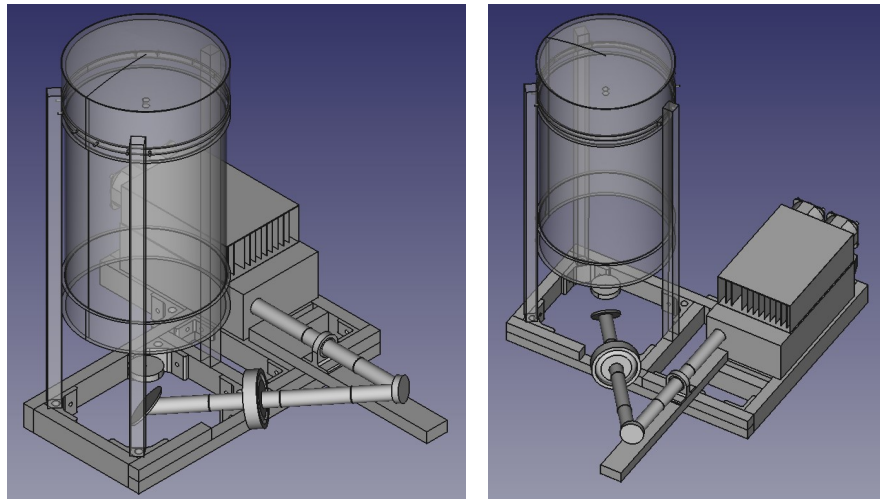
O Módulo LIBS está projetado para trabalhar nas próximas versões com sistemas tipo Raspberry, ou outros similares, fazendo o controle do laser e a comunicação com o espectrômetro, assim como a comunicação com o rover, e o processamento dos sinais LIBS se for necessário, por enquanto está projetado que o sistema colete os espectros LIBS e salve-os na memória para fazer o processamento off-line. O sistema operacional recomendado para realizar estas funções no sistema em desenvolvimento é Linux (pois Raspberry está otimizado para este sistema), sendo Python a linguagem indicada para desenvolver as rotinas, e considerando também o uso da biblioteca OpenCV.

3.7. Suporte mecânico

Os diferentes elementos do Módulo LIBS estão projetados para serem montados sobre a plataforma inferior do rover Mirã II (ver figura 3.1), porém seus componentes principais, i.e., o laser, o telescópio, e os elementos ópticos associados, precisam um suporte rígido para mantê-los sem movimento relativo entre eles. Para isso, foi projetado um suporte rígido e leve composto por perfis de alumínio de 20×20 mm, montado sobre pés amortecedores de borracha parafusados na placa de alumínio que conforme a plataforma.

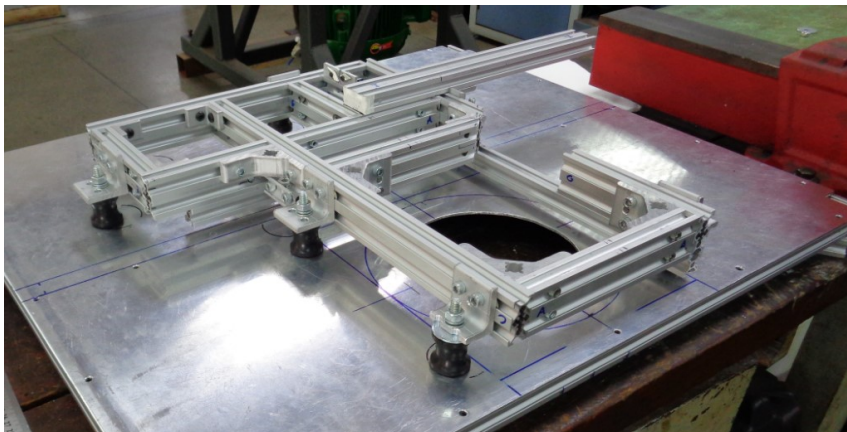
A figura 3.7.1 apresenta duas vistas dos elementos do Sistema de disparo e do Sistema de coleta montados sobre suporte mecânico projetado. Os elementos montados sobre esse suporte manterão suas posições relativas permanecendo alinhados, obtendo-se um amortecimento das vibrações da estrutura principal do rover. Outra grande vantagem desse suporte é permitir uma montagem modular dos subsistemas do Módulo LIBS, assim, a montagem e alinhamento dos elementos críticos, laser, lentes, espelhos, e fibra óptica, pode-se fazer comodamente no laboratório, para depois transpor e montar no campo sobre o rover.

Figura 3.7.1. Esquema do suporte mecânico dos sistemas ópticos do Módulo LIBS, projetados em FreeCAD.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.7.2. Fotografia do suporte mecânico antes de montar os elementos ópticos principais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O suporte completo pesa 3.2 kg, sendo mais rígido e leve que uma placa de alumínio de tamanho similar e 10 mm de espessura, além de poder-se configurar facilmente se for preciso. A fotografia da figura 3.7.2 mostra o suporte montado e pronto para receber os elementos sobre ele. Na figura 3.7.3 mostram-se os elementos já montados sobre o suporte, durante o processo de ajustes e testes.

Figura 3.7.3. Fotografia do suporte mecânico com os elementos ópticos dos sistemas de coleta e disparo montados. Observam-se no centro esquerda o suporte projetado para a montagem do espelho plano L2 e do espelho secundário Es, assim como a parte inferior do telescópio, o laser, a lente divergente L1, o espelho plano E1, e a lente convergente L2.

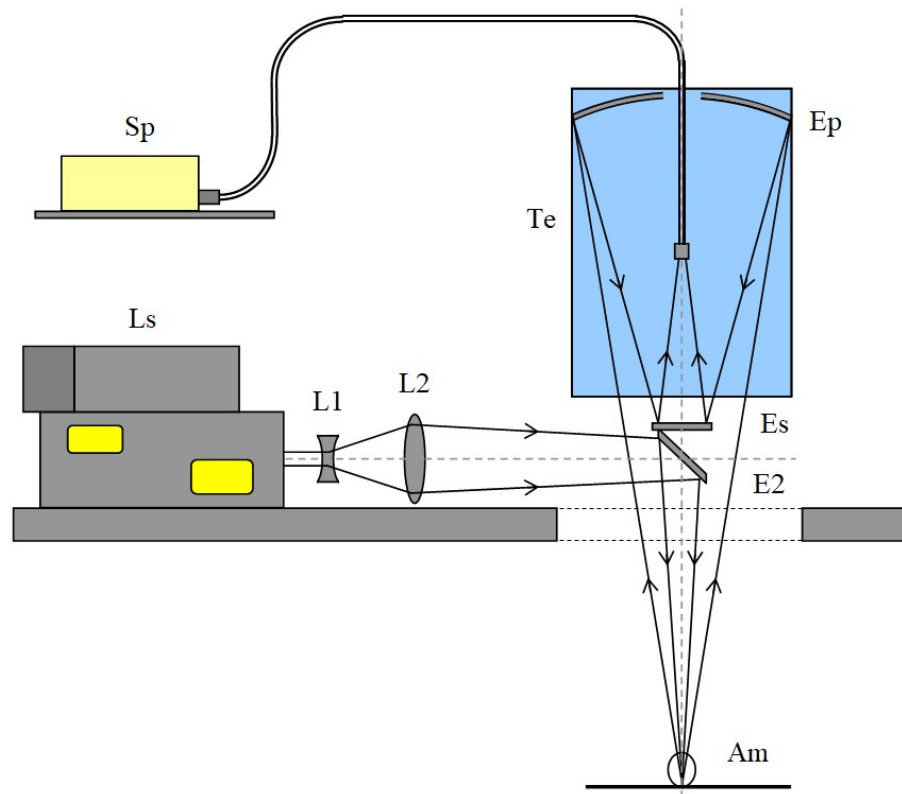


Fonte: Elaborada pelo autor.

3.8. Sistema completo

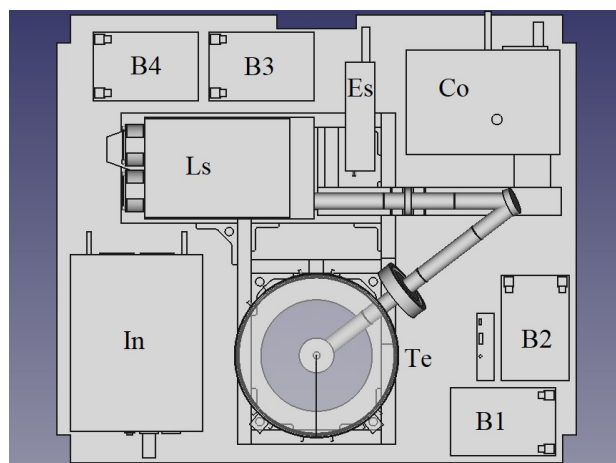
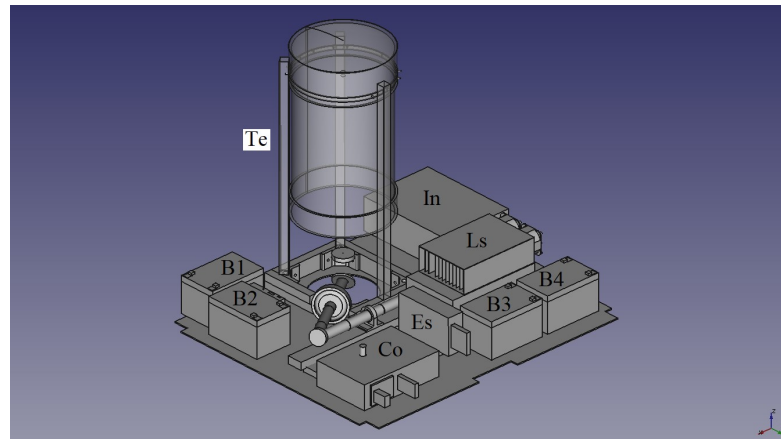
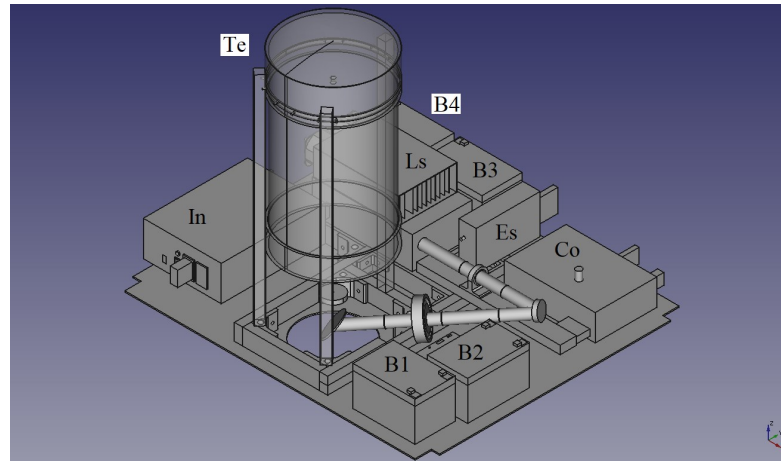
O esquema do sistema completo é apresentado na figura 3.8.1. Na figura 3.8.2 apresentam-se três vistas da disposição final dos elementos do sistema Módulo LIBS, incluindo o suporte mecânico e o suporte do telescópio.

Figura 3.8.1. Esquema geral do sistema completo. Sistema de disparo: Ls: laser, L1: lente divergente, L2: lente convergente, E2: espelho plano; Sistema de coleta: Te: telescópio, Ep: espelho primário, Es: espelho secundário, Sp: espectrômetro.



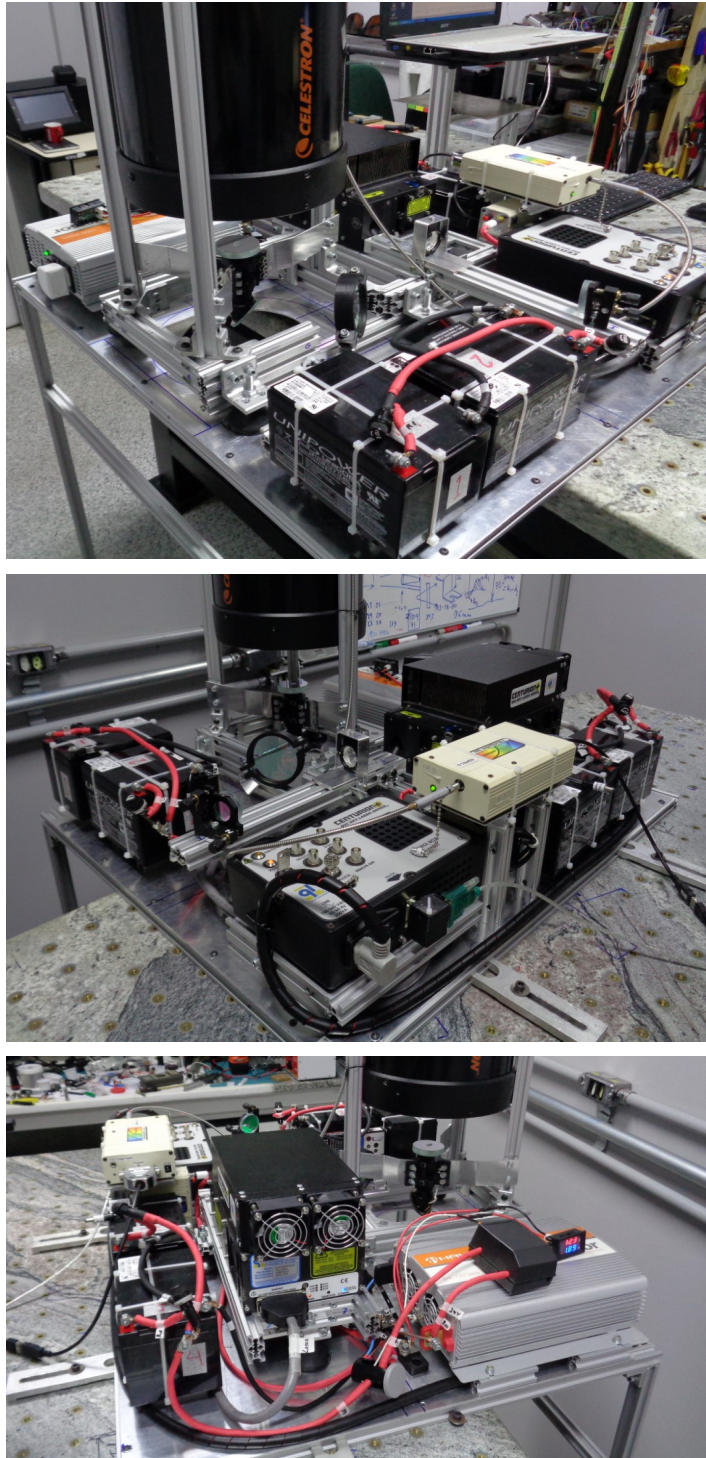
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.8.2. Esquemas da disposição dos componentes do Módulo LIBS sobre a plataforma do rover Mirã II. Sistema de disparo: Ls: laser, Co: caixa de controle; Sistema de coleta: Te: telescópio, Es: espectrômetro; Sistema de energia: Bi: bateria i, In: inversor.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.8.3. Sistema completo montado na bancada para testes em laboratório.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.9. Sistema de autofocalização

A implementação de um sistema de focalização automático seria muito desejável nas próximas versões do sistema, dando grande versatilidade no trabalho do rover-Módulo LIBS. Além disso, facilitaria o desenvolvimento e o teste dos outros sistemas, já que desta forma é possível diminuir a influência da posição da amostra no desempenho dos sistemas de disparo e de coleta de sinal.

Na bibliografia revisada, a focalização dos sistemas LIBS à distância é feita manualmente, exceto no caso do ChemCam do MSL, porém um sistema espectroscópico automatizado poderia ser de muita ajuda fazendo uma focalização automática e precisa, por isso é aconselhável revisar as estratégias de focalização utilizadas em câmeras fotográficas e de vídeo digitais, assim temos:

a) focalização ativa: ainda de pouco uso atualmente, é rápida e permite focalizar em completa obscuridade, mas não é muito precisa e tem problemas para focar superfícies reflexivas ou transparentes. Nesta aproximação emite-se um sinal de ultra-som ou infravermelho que permite determinar a posição de um objeto, em seguida ajusta-se a distância de focalização movimentando o sistema objetivo;

b) Focalização passiva: é a mais utilizada atualmente, neste caso analisa-se a luz recebida desde um objeto. Em condições de pouca luz deve se empregar uma fonte adicional visível ou infravermelha, além disso, é desejável que o objeto tenha uma textura adequada. A focalização passiva pode ser feita por:

- medida de contraste: utilizada principalmente pelas câmeras compactas, se busca maximizar o contraste da imagem, condição que corresponde a uma focalização adequada, para isso, ajusta-se a posição da objetiva mediante motores.

- detecção de fases (PD): utilizada pelas câmeras de gama alta, é mais complexa, mas gera uma focalização rápida e precisa. Uma dupla fenda ou um beam-splitter gera duas imagens do objeto e busca-se sua superposição para realizar a focalização adequada.

- sistema híbrido, combinam-se vários métodos, como por exemplo, a focalização ativa e passiva ou a detecção de fase e medição de contraste, assim é obtido um sistema que mistura as características positivas dos sistemas utilizados.

A focalização automática usando análise de imagem tem uma vantagem agregada, a seleção precisa da zona a analisar por meio da mesma imagem capturada. Além disso, poderia utilizar-se um sistema de óptica ativo no caso de trabalhar com amostras posicionadas a

distâncias maiores onde as perturbações atmosféricas podem dificultar muito a focalização dos pulsos de excitação. Porém, é possível que no caso de amostras de material agrícola como folhas, frutos ou ainda solo pastilhado, apresentem uma imagem muito uniforme, i.e. baixo contraste, especialmente quando vistas através de um sistema com aumento. Neste caso a focalização baseada em análise de imagens não seria a melhor escolha. Contudo, sempre é desejável contar com um sistema simples que seja capaz de resolver o problema, e neste projeto trabalha-se a curta distância com amostras de solo, portanto seria razoável começar testando uma abordagem mais direta ao problema.

Esquema do sistema simples de autofocalização

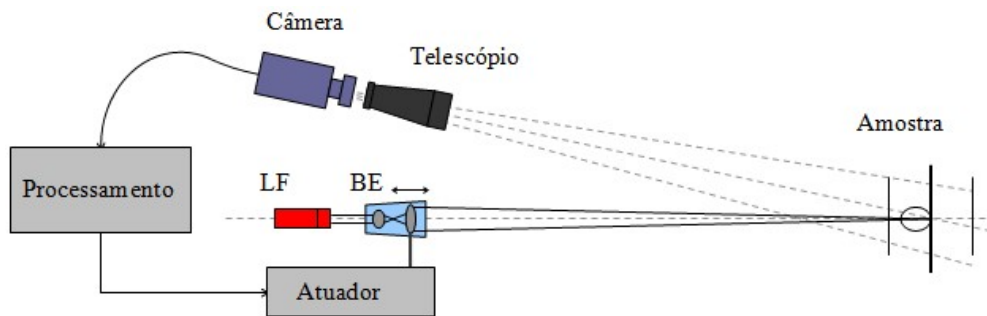
Apesar das aproximações para implementar um sistema autofocalizador que foram revisadas anteriormente, foi iniciado o teste do sistema com uma abordagem mais simples e direta. Um esquema geral do sistema de autofocalização testado é apresentado na figura 3.9.1. Nele um feixe de laser contínuo visível, por exemplo, um laser de diodo vermelho, é expandido e refocalizado sobre a amostra. Dado que o laser é de baixa potência, o expensor poderia ser tanto Galileano quanto Kepleriano. Deslocando controladamente a lente convergente, conseguiu-se que a posição do plano focal do expensor coincida com a amostra, nesse caso se observa nela um ponto laser muito pequeno. A mudança da posição da lente é feita usando um posicionador com motor de passo ou servo.

Quando o sistema está desfocalizado, sobre a amostra se observa um disco de luz laser cujo tamanho é diretamente proporcional à distância entre o plano focal do expensor e a amostra. A câmera, junto com o telescópio simples, permite capturar uma imagem amplificada à distância da zona que está sendo iluminada pelo laser. O sistema de processamento analisa a imagem para determinar o tamanho da zona iluminada pelo laser gerando, também, os sinais necessários para deslocar a lente convergente até a posição ótima. Nesta etapa podem-se testar diversos algoritmos para realizar este processo e selecionar o mais apropriado. Com um algoritmo de processamento adequado não são necessárias imagens com resolução muito elevada, além disso, se a posição da amostra não muda rapidamente então é desnecessário usar uma taxa de quadros por segundo muito alta, neste caso, a câmera poderia ser uma webcam simples.

Assim, começando de uma posição de referência, o número de passos dados pelo motor neste processo (P_m : posição entregue pelo motor em passos) corresponde univocamente com a posição da amostra. Utilizando tabelas de calibração essa posição P_m pode ser convertida

em uma posição padrão, e.g. em metros, porém ainda mais importante, pode ser utilizada para controlar a posição tanto do sistema de disparo quanto do sistema de coleta, ajustando-os às diferentes posições que pode tomar a amostra. O ChemCam embarcado no rover Curiosity da NASA tem um sistema de focalização automático que utiliza uma abordagem similar para resolver o problema (MAURICE et al., 2012). Eles utilizam um diodo laser infravermelho projetado sobre a amostra através do mesmo telescópio que é utilizado para o disparo dos pulsos e a coleta do sinal LIBS. Mediante um fotodiodo posicionado no plano focal imagem do telescópio se detecta quando a focalização é ótima.

Figura 3.9.1. Esquema geral do sistema de focalização simples testado. O laser de focalização (LF) junto com o expansor de feixe (BE) geram um sinal que vai incidir sobre a amostra. A câmera captura imagens da zona irradiada que após o processamento permitem modificar o BE para focalizar apropriadamente na amostra.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Algumas vantagens do sistema são:

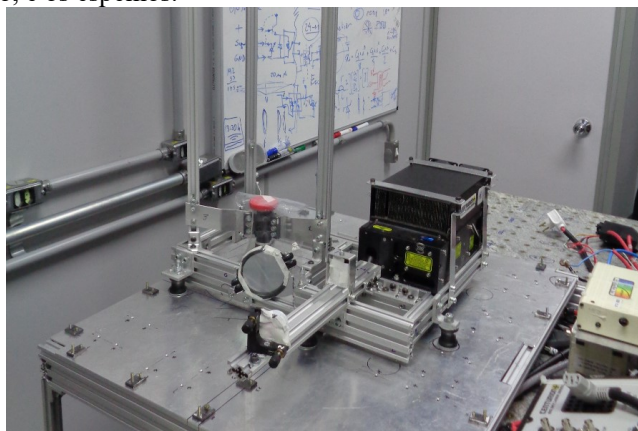
- a) o laser não precisa realmente de um alinhamento muito cuidadoso, por exemplo, se a amostra for plana e suficientemente grande, o laser poderia ficar desalinhado alguns milímetros do eixo óptico e ainda assim o sistema autofocalizador continuaria trabalhando bem;
- b) a câmera não precisa ficar alinhada, basta que seja capaz de captar imagens úteis da amostra ainda que essa mude de posição (dentro das margens estabelecidas), isso dá uma grande tolerância óptica e mecânica ao sistema;
- c) pode-se utilizar qualquer tipo e cor de laser contínuo, sendo mais recomendáveis os lasers de diodos por serem pequenos, baratos e de baixo consumo energético;
- d) devido à utilização de um laser visível contínuo pode-se olhar diretamente onde está sendo focalizado o sistema, portanto em qual ponto da amostra vai ser gerado o plasma;
- e) a câmera também pode ser usada para tirar fotos contextuais da amostra.

4. Montagem do Módulo LIBS sobre o rover Mirã II

Montagem no laboratório

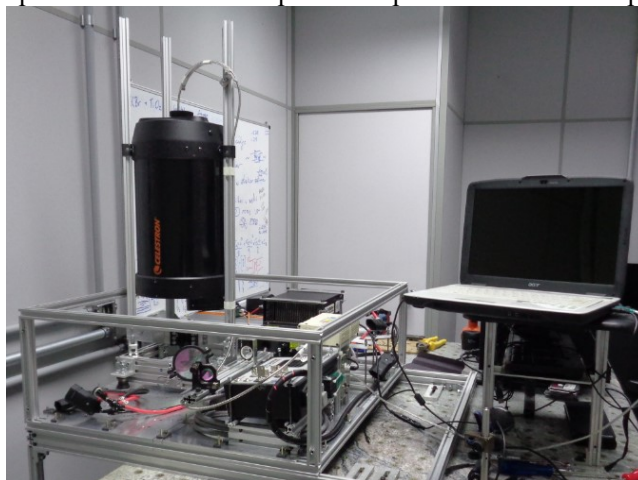
O sistema foi montado no início sobre uma mesa óptica para testar o funcionamento do subsistema LIBS, além dos subsistemas de energia e controle. A montagem e os testes foram feitos no Laboratório de Óptica e Fotônica de Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP. As figuras 4.1 até 4.5 mostram o processo de montagem para os testes iniciais no laboratório.

Figura 4.1. Sistema de disparo montado sobre o suporte flutuante, que a sua vez está unido a placa base com pés de borracha para amortecer as vibrações do rover. Observa-se o laser, as lentes de expansão e focalização, e os espelhos.



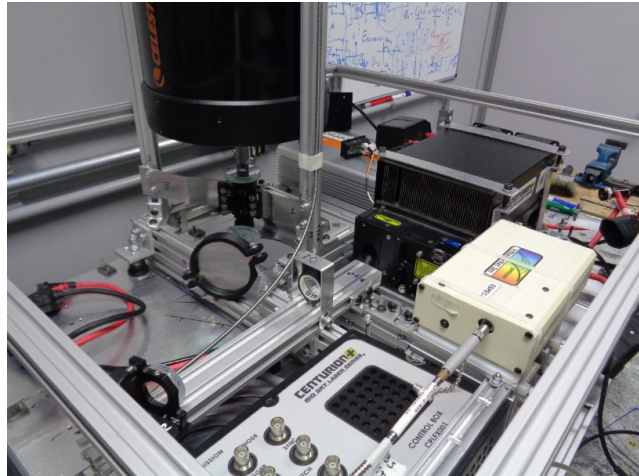
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.2. Sistema de disparo e coleta montados sobre a plataforma no laboratório. Observa-se o telescópio com a fibra óptica na parte superior dele, a caixa de controle do laser e o espectrômetro. O computador é utilizado para controlar o laser e plotar o espectro recebido do espectrômetro.



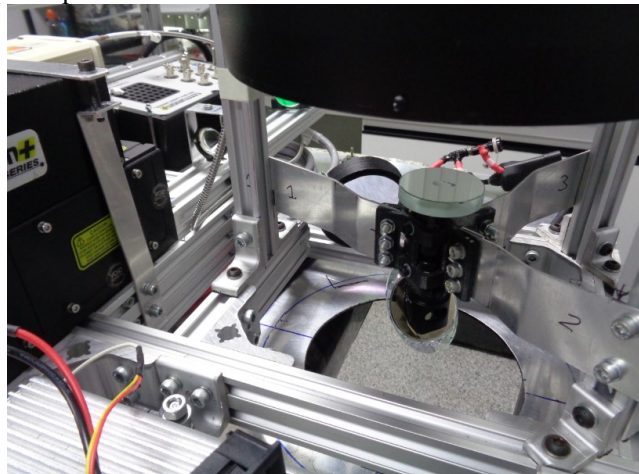
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.3. Vista da disposição dos elementos sobre a plataforma, porém as quatro baterias ainda não estão mostradas.



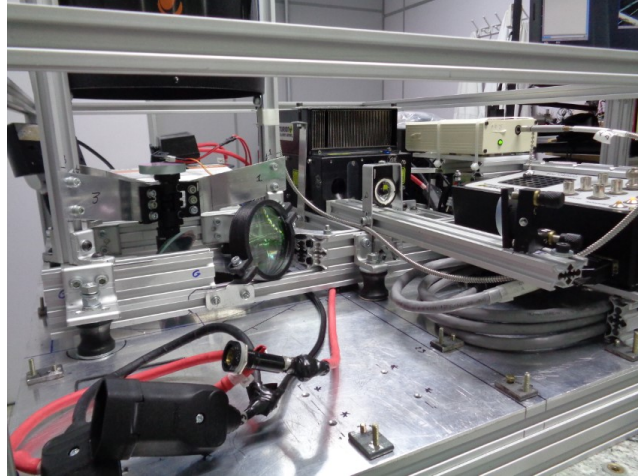
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.4. Detalhe do suporte dos espelhos centrais do sistema de disparo, espelho inferior em ângulo, e do sistema de coleta, espelho superior horizontal. O suporte permite ajustar com precisão a orientação de cada espelho para alinhar o sistema.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.5. Vista do sistema de disparo. O feixe gerado pelo laser é expandido pela lente divergente e refletivo, pelo espelho dielétrico, até a lente convergente. Tal lente converge o feixe sobre um espelho elíptico dielétrico que o focaliza finalmente sobre a amostra localizada uns 70 cm embaixo da plataforma. Esta disposição dos elementos ópticos permite, dentro do volume disponível no rover, obter uma cintura do feixe sobre a amostra adequada para gerar sinal LIBS.



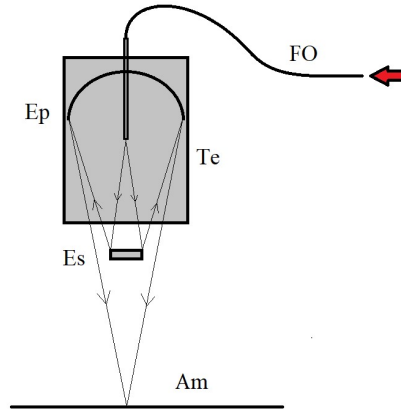
Fonte: Elaborada pelo autor.

Alinhamento dos sistemas ópticos

O alinhamento óptico começou pelo sistema de coleta. Para isso, o sistema de captação de luz foi utilizado em sentido inverso, assim, a luz proveniente de uma fonte Led vermelha foi injetada na fibra óptica no espectrômetro, depois foi ajustada a posição vertical do telescópio até focalizar o feixe aproximadamente sobre a posição da amostra, em seguida, a posição do plano focal do sistema de coleta foi ajustado com precisão utilizando o espelho plano que atua como secundário do telescópio. A figura 4.6 mostra esquematicamente o processo de alinhamento do sistema de coleta do sinal LIBS.

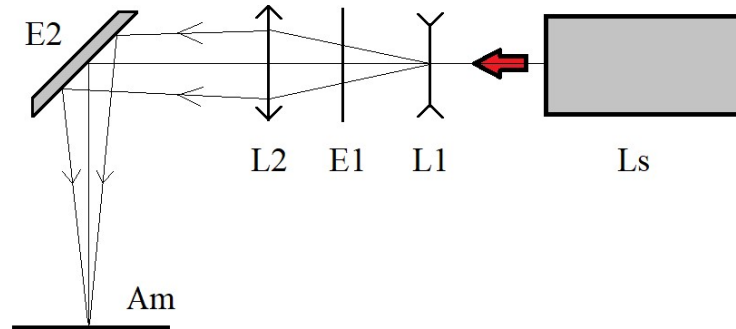
Na próxima etapa, a lente divergente do sistema de disparo foi ajustada para focalizar os pulsos do laser sobre o mesmo ponto do plano focal que o sistema de coleta. Tanto o espelho dielétrico quanto o espelho elíptico em ângulo foram usados para sobrepor o ponto focal do disparo com o foco da coleta. Esse processo se mostra na figura 4.7.

Figura 4.6. Alinhamento do sistema de coleta. A luz injetada na fibra óptica (FO) é projetada sobre o plano da amostra (Am) pelo Sistema de coleta. Ajustando a posição vertical do espelho secundário (Es) é possível focalizar com muita precisão sobre a superfície da amostra. Ep: espelho primário, Te: telescópio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.7. Alinhamento do Sistema de disparo. Deslocando a lente divergente (L1) pode-se focalizar os pulsos do laser (Ls) sobre o plano da amostra (Am). A seguir, ajusta-se o espelho angulado (E2) para focalizar exatamente sobre o ponto definido no processo de ajuste do Sistema de coleta. E1: espelho 1, L2: lente convergente.

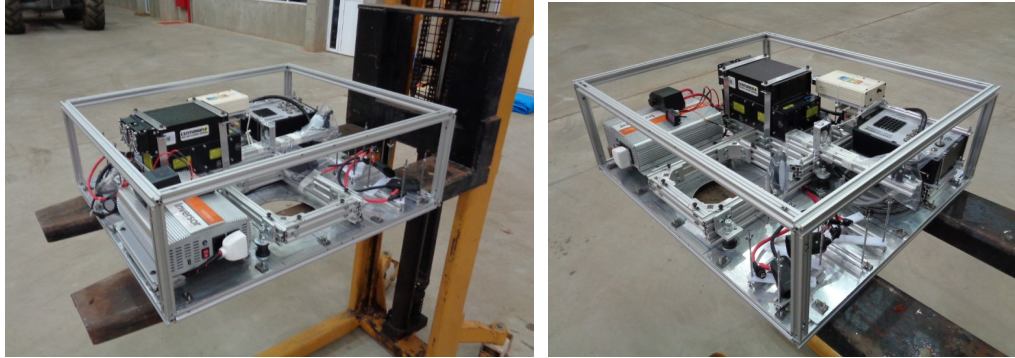


Fonte: Elaborada pelo autor.

Montagem no rover Mirã II

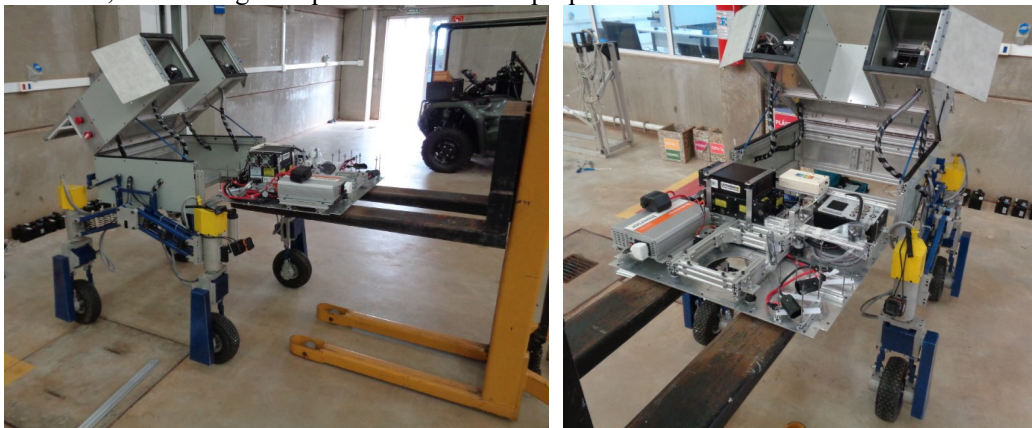
Depois de testar os sistemas do Módulo LIBS no laboratório, foi desmontado o telescópio e as baterias, e transportado para o Laboratório de Referência Nacional em Agricultura de Precisão (LANAPRE) da Embrapa em São Carlos, onde se encontrava o rover Mirã II encarregado de transportar o Módulo LIBS, a distância entre ambas unidades é uns 10 km. As figuras 4.8 até 4.11 mostram o processo de montagem sobre o rover Mirã II no LANAPRE. Depois de montar todos os elementos do Módulo LIBS, foi feito o mesmo processo de alinhamento realizado no laboratório, para deixar o sistema em condições de trabalhar com amostras posicionadas no solo.

Figura 4.8. Quadro de alumínio para o transporte. O transporte do Módulo LIBS desde o Laboratório da Embrapa Instrumentação até o LANAPRE foi feito utilizando um quadro de alumínio para aumentar a rigidez da placa de montagem, além de desmontar o telescópio, e as quatro baterias, os elementos mais pesados do sistema.



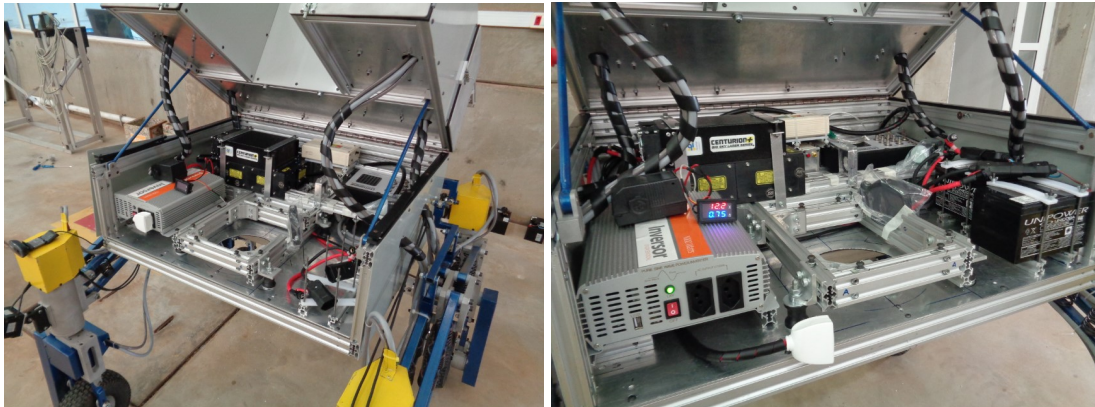
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.9. Empilhadeira para a montagem. Para ajustar com precisão a posição da plataforma LIBS dentro do rover foi utilizada uma empilhadeira manual. O primeiro nível do rover é reservado para o Módulo LIBS, sendo o segundo para os sistemas do próprio rover.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.10. Sistema LIBS montado no interior da plataforma inferior do rover Mirã II. Na fotografia da direita se observam duas das quatro baterias montadas à direita do suporte flutuante.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.11. O Módulo LIBS montado sobre o rover Mirã II.

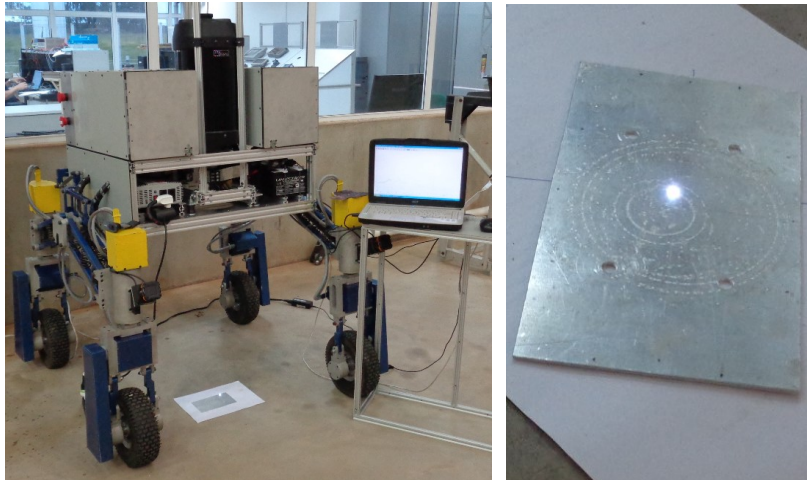


Fonte: Elaborada pelo autor.

5. Testes e Resultados

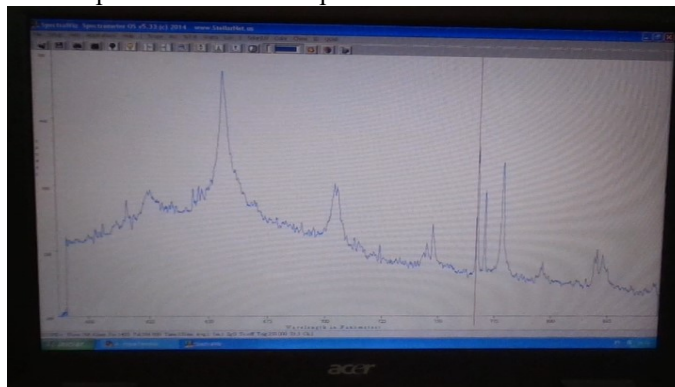
O Sistema Módulo LIBS montado sobre o rover Mirã II foi utilizado para capturar os espectros gerados pela superfície de uma placa de alumínio posicionada no solo. Dado que o elemento de interesse é o potássio com seu dubleto em 766.49 e 769.89 nm, o espectrômetro utilizado possui uma faixa de detecção entre 600 e 850 nm aproximadamente. Neste teste detecta-se o potássio existente como contaminação sobre a superfície da plaquinha de alumínio utilizada como amostra, porém depois de vários tiros dados sobre a placa, esta fica limpa e deve ser analisado outro ponto.

Figura 5.1. O rover com o Módulo LIBS sendo utilizado para capturar os espectros gerados por uma placa de alumínio cuja superfície possui uma capa de potássio. Nas fotografias observa-se o plasma induzido pelo laser.



Fonte: Elaborada pelo autor.

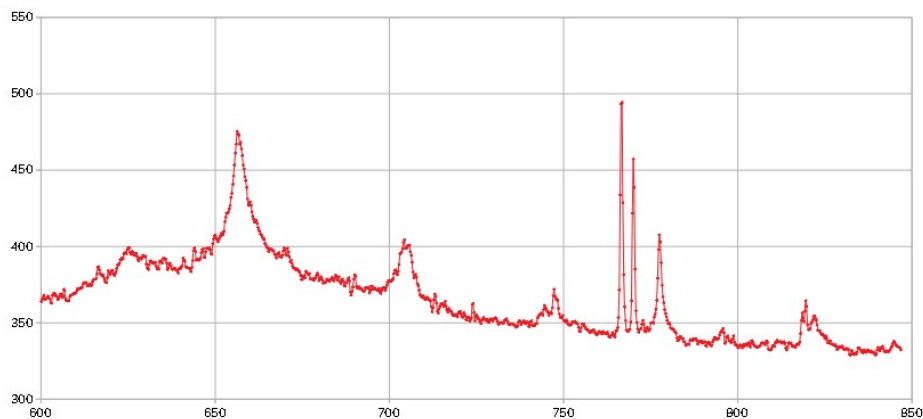
Figura 5.2. Captura de tela mostrando um espectro capturado pelo espectrômetro, a linha vertical à direita indica o primeiro dos picos do dubleto do potássio em 766.49 nm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

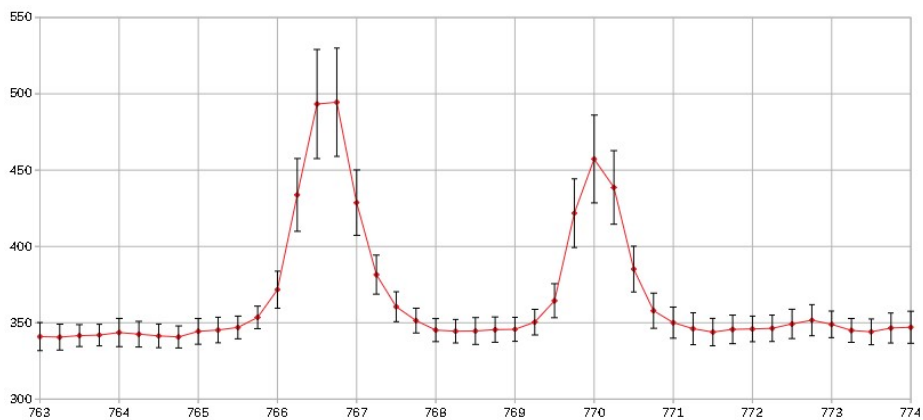
A figura 5.3 mostra a curva média de um grupo de espectros capturados pelo sistema utilizando a placa de alumínio contaminado com potássio como amostra, observa-se claramente os picos do duplete do potássio. O detalhe desse duplete é mostrado na figura 5.4, nela incluem-se também o valor do desvio padrão de cada ponto.

Figura 5.3. Espectro médio obtido utilizando como alvo uma placa de alumínio contaminado de potássio. Na parte direita observa-se os dois picos do duplete do potássio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

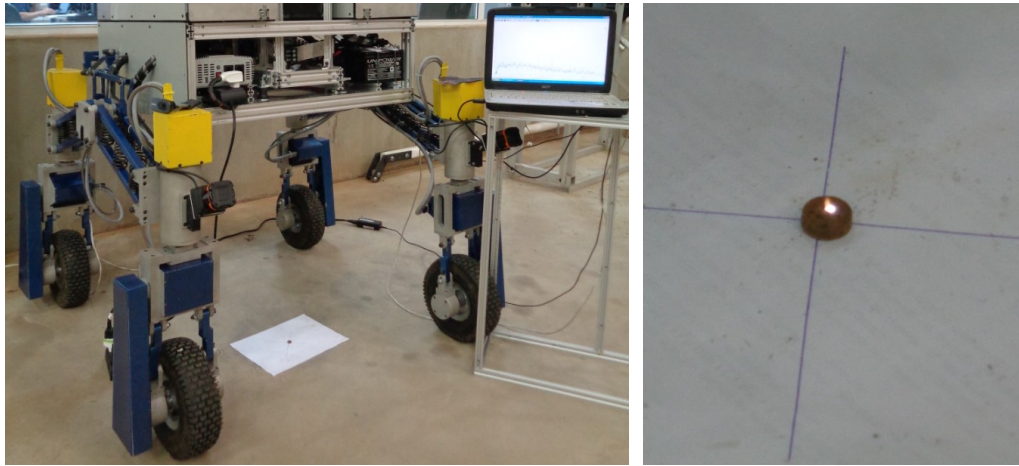
Figura 5.4. Detalhe dos picos do duplete do potássio da amostra de alumínio contaminado com potássio, mostrando também as barras de desvio padrão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

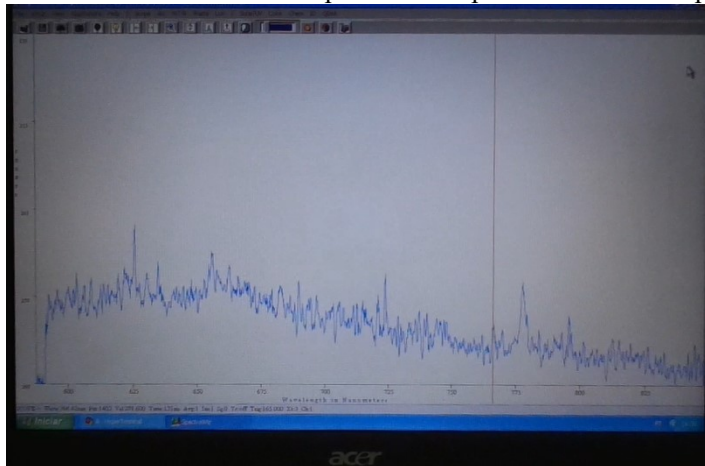
Para os testes com amostras de solo foram utilizadas pastilhas com concentrações conhecidas de potássio, determinadas por espectroscopia de absorção atômica (AAS). A figura 5.5 apresenta o sistema LIBS trabalhando sobre uma das amostras posicionadas no chão. Um exemplo de espectro obtido é mostrado na captura de tela na figura 5.6, onde a linha vertical indica a posição do primeiro dos picos do dubleto de potássio em 766.490 nm.

Figura 5.5. Sistema LIBS analisando uma amostra de solo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5.6. Captura de tela mostrando um espectro LIBS da amostra de solo capturado pelo espectrômetro, a linha vertical à direita indica o primeiro dos picos do dubleto do potássio.



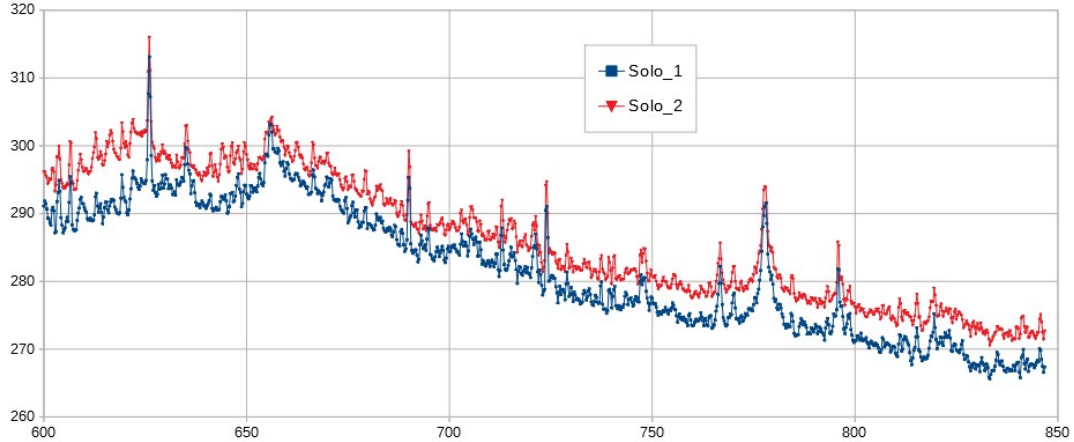
Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram feitos 15 espectros para cada uma das duas pastilhas de solo utilizadas para testar o sistema, a curva média dos espectros obtidos, sem processamento, mostrados figura 5.7. As concentrações de potássio nas amostras são:

Solo_1: [K] = 0.349 mg/g

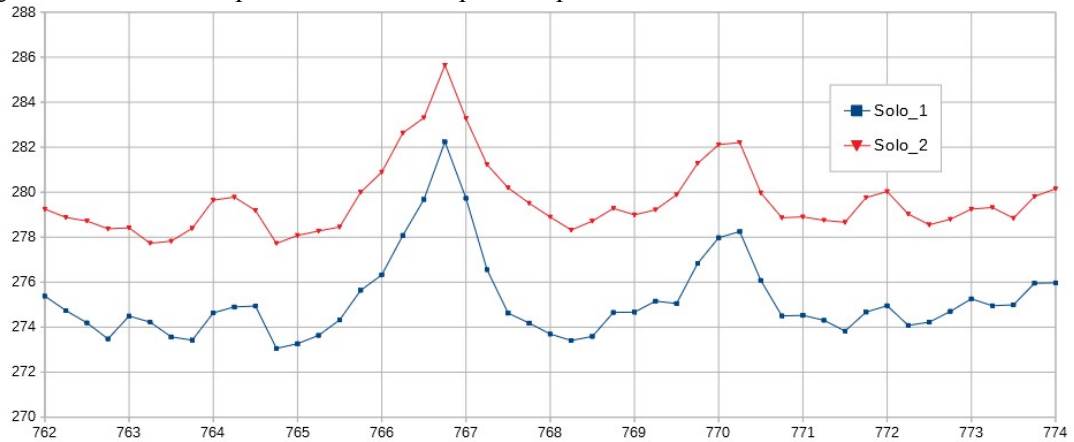
Solo_2: [K] = 0.293 mg/g

Figura 5.7. Espectros médios das duas amostras de solo utilizadas para testar o Módulo LIBS.



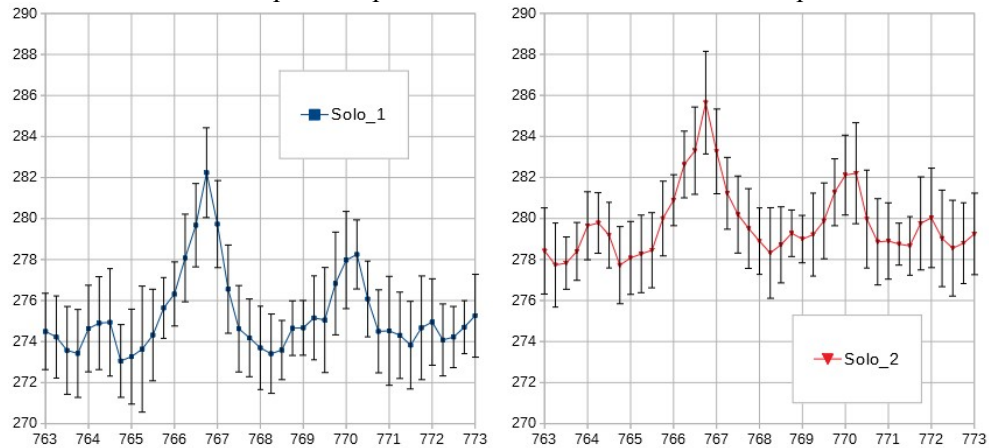
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5.8. Detalhe dos picos do dubleto do potássio para as duas amostras de solo utilizadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

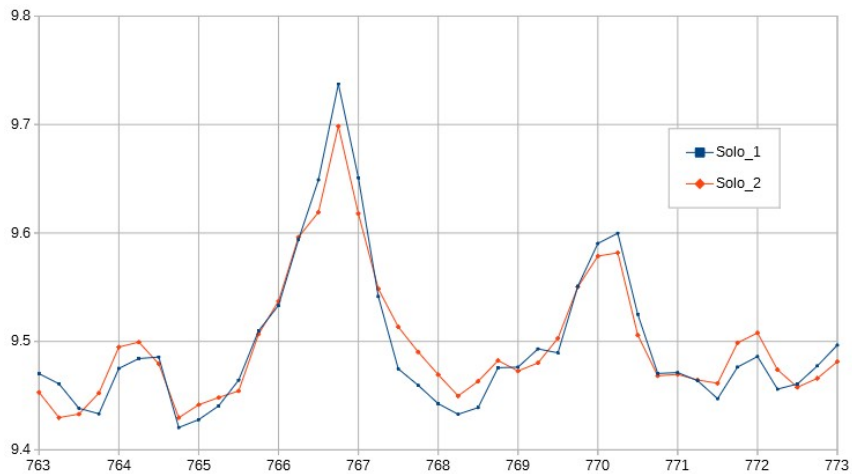
Figura 5.9. Curvas médias dos picos do potássio incluindo as barras de desvio padrão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para fazer uma comparação entre os picos os espectros médios foram normalizados dividindo-os pela área total da faixa espectral do espectrômetro (entre 600 e 850 nm aproximadamente), as curvas resultantes são mostradas na figura 5.10. Nela observa-se que os picos da amostra Solo_1 (com $[K]=0.349$ mg/g) são maiores que os da amostra Solo_2 (com $[K]=0.293$ mg/g).

Figura 5.10. Picos normalizados para o duplete de potássio das duas amostras de solo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Sistema de autofocalização

Até o momento, trabalhou-se principalmente no sistema de autofocalização testando o desenho proposto no item 3.9 deste documento.

Foram utilizados elementos e materiais facilmente disponíveis para testar a abordagem proposta:

- a) Atuador: foi utilizado o sistema deslocador da cabeça óptica de um leitor de CD. Este sistema, baseado num pequeno motor de passo, tem suficiente potência para deslocar a lente de focalização com boa precisão e estabilidade mecânica num intervalo de 38 mm aproximadamente. O passo linear é aproximadamente 0.15 mm, que poderia diminuir algumas vezes no caso de controlar o motor com a técnica de micro-stepping.
- b) O expensor de feixe (BE) foi montado utilizando a lente de curta distância focal que vem no leitor de CD que é usada para focalizar o laser sobre a superfície dos CDs, além de uma lente plano-convexa de 1" de diâmetro.
- c) O laser utilizado é um simples e pequeno apontador vermelho baseado num diodo laser. Tipicamente estes apontadores laser têm perto de 650 nm de comprimento de onda e menos de 1 mW de potência, mesmo assim é comum que a câmera fique saturada quando o laser está muito focalizado na amostra.
- d) O telescópio utilizado é um modelo de luneta comercial simples com aumento de 10× e abertura de aproximadamente 40 mm.
- e) A câmera testada foi uma webcam simples de 640×480 pixels, 30fps @320×240, e foco ajustável manualmente. Nas condições dos testes realizados a combinação câmera-luneta mostrou uma boa profundidade de campo, isto é, ainda que a posição da amostra mudou alguns centímetros, a imagem capturada pela câmera continua focalizada. Porém, diante de grandes variações de posição, a imagem perde nitidez afetando o processamento realizado para ajustar o foco do laser. Este problema deveria ser resolvido usando uma câmera mais refinada equipada com autofoco para curta distância.

O processamento foi feito utilizando Matlab, porém poderia ser utilizado qualquer outro software com capacidade de comunicação com a câmera e com o atuador. O algoritmo testado realiza uma varredura com a lente, capturando a imagem em cada passo e medindo nela o tamanho da zona irradiada expressando-a em quantidade de pixels. A focalização ótima é conseguida quando a área irradiada pelo laser é mínima, esta posição ótima fornece a informação que vai permitir, posteriormente, focalizar tanto o laser de disparo quanto o

sistema de coleta do sinal LIBS. Em continuação realiza-se um ajuste polinomial dos dados obtidos (quantidade de pixels versus posição da lente de focalização) para determinar o mínimo e deslocar finalmente a lente a essa posição ótima.

O sistema conseguiu uma precisão em torno de 10 mm na determinação da posição da amostra quando esta se posicionou perto dos 1000 mm de distância; aproximadamente de 3 mm quando a distância foi de 500 mm. O processo de focalização demorou de 3 a 4 segundos trabalhando com uma rapidez de 48 passos/s. A cintura do feixe de enfoque variou, aproximadamente, entre 700 μm e 500 μm nas condições descritas. Espera-se aumentar substancialmente a predição e a rapidez melhorando o atuador linear e o algoritmo de controle, para assim, também avaliar o desempenho diante de amostras com diferentes geometrias e texturas.

Tabela 5.1 – Resumo dos resultados obtidos para o sistema implementado.

Distância (cm)	100	50
Precisão (mm)	~10	~3
Cintura do feixe (μm)	~700	~500

Fonte: Elaborada pelo autor.

Conclusões

O trabalho documentado nesta tese mostra que é possível implementar um sistema LIBS à distância factível de ser embarcado num robô móvel para realizar análise elementar em solo agrícola, especificamente com o macronutriente potássio. Também neste documento mostra-se que o sistema de emissão dos pulsos laser e o sistema de captação do sinal emitido pelo plasma LIBS podem-se integrar apropriadamente para funcionar sobre uma plataforma robótica; os sistemas secundários, energia e outros, também mostraram um funcionamento adequado nos testes do sistema final implementado. O sistema Módulo LIBS resultante foi capaz de trabalhar independentemente em ambiente de laboratório e montado sobre o rover em condições controladas, à distância projetada, i.e., aproximadamente 70 cm correspondente à altura efetiva da plataforma robótica sobre o chão, captando bons sinais LIBS do K para ser utilizados para detecção e quantificação. Nesta etapa de desenvolvimento do sistema Módulo LIBS-rover Mirã II, trabalhou-se com foco fixo, ou seja, foi assumido que o solo alvo se encontra à distância fixa do Sistema de disparo e coleta. Esse solo nivelado pode-se obter adicionando um raspador mecânico ao rover, e que adicionalmente, também remove a camada superficial mal compactada do solo. Porém, nos próximos desenvolvimentos do sistema, seria preciso incluir um sistema capaz de detectar a posição da amostra para que tanto o Sistema de disparo quanto o Sistema de coleta possam se ajustar automaticamente, isso daria ao Módulo LIBS grande versatilidade. A posição do plano de focalização dos sistemas desenvolvidos neste trabalho pode-se ajustar automaticamente adicionando apenas dois atuadores lineares. Embora o Módulo LIBS foi projetado para avaliar seu uso com potássio nas linhas vermelhas do duplete (766.5 – 769.9 nm), ele pode ser adaptado facilmente para trabalhar com qualquer linha no espectro visível trocando o espectrômetro utilizado (600 – 800 nm) por outro apropriado à faixa de interesse e ajustando o plano de focalização do sistema ao novo comprimento de onda. A detecção de linhas fora da faixa visível exigiria usar elementos, lentes e espelhos, com a resposta espectral adequada. Embora isso possa ser feito com os elementos menores, não é factível para o espelho primário do telescópio, com recobrimento de alumínio.

No próximo trabalho, espera-se desenvolver o sistema de focalização automática para o Módulo LIBS, baseado no processamento da imagem da amostra tomada com uma câmera à distância. Esse sistema também pode fornecer imagens contextuais da amostra úteis para documentar as análises realizadas pelo sistema. Por enquanto, os testes realizados com este

propósito mostram a viabilidade desta proposta, ainda mais, considerando a simplicidade do sistema utilizado na prova de conceito.

Outras melhoras para ser implementadas em trabalhos futuras incluem:

- a) realizar opticamente o barrido da amostra, isto é, coletar o sinal LIBS de vários pontos da superfície em análise mantendo o rover estático, e movendo apenas o sistema óptico, ao contrário do que é feito agora, varrendo a amostra utilizando o rover para deslocar o sistema LIBS;
- b) adicionar um sistema de fechamento para a janela de entrada ao sistema óptico, evitando assim a entrada de poeira, insetos, umidade, etc, ao sistema óptico quando não utilizado;
- c) trocar as baterias e/ou inversor, visando um sistema mais eficiente, assim poder-se-ia contar com mais energia e menos peso;
- d) controlar e alimentar diretamente o laser sem utilizar a caixa de controle, com a vantagem de diminuir o peso, o tamanho, e o consumo energético do sistema Módulo LIBS.

Referências

Anabitarte, F., Cobo, A., Lopez-Higuera, J.M., 2012. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: fundamentals, applications, and challenges. ISRN Spectrosc. <http://dx.doi.org/10.5402/2012/285240>(Article ID 285240).

ANDA. Principais indicadores do setor de fertilizantes. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00&ver=por>> Acesso em: 15 SET. 2016.

Campos, M.; et al. Desenvolvimento de um sistema LIBS portátil para análise de solo. Siagro, Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária. 2014.

Cremers DA, Beddingfield A, Smithwick R, Chinni RC, Jones CR, Beardsley B, Larry K (2012) Monitoring uranium, hydrogen, and lithium and their isotopes using a compact laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) probe and high-resolution spectrometer. *Appl Spectrosc* 66:250–261.

Cremers, D.A., Chinni, R.C., 2009. Laser-induced breakdown spectroscopy—capabilities and limitations. *Appl. Spectrosc. Rev.* 44, 457–506. <http://dx.doi.org/10.1080/05704920903058755>.

C. Fabre, S. Maurice, A. Cousin, R.C. Wiens, O. Forni, V. Sautter, D. Guillaume, Onboard calibration igneous targets for the Mars Science Laboratory Curiosity rover and the Chemistry Camera laser induced breakdown spectroscopy instrument. *Spectrochim. Acta Part B* 66, 280–289 (2011).

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations; IFAD, International Fund for Agricultural Development. SOFI, The State of Food and Insecurity in the World. 2014.

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations; IFAD, International Fund for Agricultural Development. SOFI, The State of Food and Insecurity in the World. 2015.

E.C. Ferreira, D.M.B.P. Milori, P. Mauchien, E.J. Ferreira, R.M. Da Silva, L. Martin-Neto, Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable Laser Induced Breakdown Spectroscopy system, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 1216–1220.

F. Fortes, J. Laserna, The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: no limits on the horizon, *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 975–990, <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.11.009>.

Galbács G. A critical review of recent progress in analytical laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal Bioanal Chem*; 407:7537. 2015.

Gaona, I & Serrano, Jorge & Moros, J & Laserna, J.J.. (2014). Evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy analysis potential for addressing radiological threats from a distance. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 96. 12-20. [10.1016/j.sab.2014.04.003](http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.04.003).

I. Gaona, P. Lucena, J. Moros, F.J. Fortes, S. Guirado, J. Serrano, J.J. Laserna, Evaluating the use of standoff LIBS in architectural heritage: surveying the Cathedral of Málaga, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 810–820.

R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, G.S. Senesi, A. De Giacomo, Laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in environmental, cultural heritage and space applications: a review of methods and results, *Sensors (Basel)* 10 (2010) 7434–7468, <http://dx.doi.org/10.3390/s100807434>.

Gong, Yongdeuk & Choi, Daewoong & Han, Bo-Young & Yoo, Jonghyun & Han, Song-Hee & Lee, Yonghoon. (2014). Remote quantitative analysis of cerium through a shielding window by stand-off laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials*. 453. 8-15. 10.1016/j.jnucmat.2014.06.022.

IFA, International Fertilizer Industry Association; UNEP, United Nations Environment Programme. O uso de fertilizantes minerais e o meio ambiente. 2000.

IPNI. Evolução do consumo aparente de N, P, K e Total de NPK no Brasil. Disponível em: <http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132>
Acesso em: 15 SET. 2016.

IPNI, International Plant Nutrition Institute. Manual Internacional de Fertilidade do Solo. 2da Ed. 177p. 1998.

Laserna, J.J., Fernández Reyes, R., González, R., Tobaría, L., Lucena, P., 2009. Study on the effect of beam propagation through atmospheric turbulence on standoff nanosecond laser induced breakdown spectroscopy measurements. *Opt. Express* 17, 10265–10276. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.17.010265>.

Marangoni, B. S.; et al. Desenvolvimento de novo método para quantificação de potássio em fertilizantes usando a técnica LIBS. *Siagro, Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária*. 2014.

S. Maurice, R.C. Wiens, M. Saccoccio, B. Barraclough, O. Gasnault, O. Forni, N. Mangold, D. Baratoux, S. Bender, G. Berger, J. Bernardin, M. Berthé, et al., The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: science objectives and mast unit description, *Space Sci. Rev.* 170 (2012) 1–72.

Menezes S., D.; Felipe Miranda B., F.; Teves A., B.; Oliveira L., F.; Seimi N., C. Feasibility study of calibration strategy for direct quantitative measurement of K and Mg in plant material by laser-induced breakdown spectrometry. *Analytical Chemistry Research*, vol5, 28-33. 2015.

ONU. População mundial deve atingir 9,6 bilhões em 2050, diz novo relatório da ONU. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/populacao-mundial-deve-atingir-96-bilhoes-em-2050-diz-novo-relatorio-da-onu/>. Acesso em: 15 SET. 2016.

S. Palanco, J.J. Laserna, Remote sensing instrument for solid samples based on open-path atomic emission spectrometry, *Rev. Sci. Inst.* 75 (2004) 2068– 2074.

- W. Pierce, S.M. Christian, M.J. Myers, J.D. Myers, C.R. Hardy, J.A. Myers, R. Gadson, W. Younis, Field-testing for environmental pollutants using briefcase sized portable LIBS system, LIBS_2004, 3rd Int. Conf. Laser Induc. Plasma Spectrosc. Appl., 2004, pp. 1–14.
- PIÑA, V.; E. FERNANDES. Fertilizantes, Uma visão global sintética. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24, p. 97-138, set. 2006 2006.
- Rakovský J, Crmák P, Musset O, A review of the development of portable LIBS and its applications, Spectrochim. Acta Part B, 101: 269. 2014.
- J. Rakovský, O. Musset, J. Buoncristiani, V. Bichet, F. Monna, P. Neige, P. Veis, Testing a portable laser-induced breakdown spectroscopy system on geological samples, Spectrochim. Acta Part B 74–75 (2012) 57–65, <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.07.018>.
- B. Sallé, P. Mauchien, and S. Maurice, Laser induced breakdown spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects, Spectrochim. Acta, Part B 62,739 (2007).
- Senesi, G. S. 2014: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) applied to terrestrial and extraterrestrial analogue geomaterials with emphasis to minerals and rocks. Earth-Science Reviews 139: 231-267.
- Stipe, C. B., Guevara, E., Brown, J., Rossman, G.R., 2012. Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of potassium for in-situ geochronology on Mars. Spectrochim. Acta B 70, 45–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.04.010>.
- R.C. Wiens, S. Maurice, B. Barraclough, M. Saccoccio, W.C. Barkley, J.F. Bell III, et al., Space Sci. Rev. 170 (2012) 167–227. The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests.