

# Modelo de calibração de espectros LIBS com base em métodos de correção de linha de base para predição de Carbono em solo

*Marco Aurélio de Menezes Franco*<sup>1</sup>

*Renan Arnon Romano*<sup>2</sup>

*Débora M. B. P. Milori*<sup>3</sup>

*Paulino Ribeiro Villas Boas*<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Aluno de graduação em bacharelado em Física, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, SP, mac27\_91@hotmail.com

<sup>2</sup>Aluno de graduação em Física, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo

<sup>3</sup>Pesquisadora, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

<sup>4</sup>Pesquisador, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

O estudo da composição química dos solos é de extrema importância para o desenvolvimento sustentável da agricultura e para a preservação do meio ambiente por ser o principal substrato utilizado pelas plantas para o seu crescimento e disseminação, fornecendo água e nutrientes. No entanto, ainda não existem técnicas ou equipamentos capazes de avaliar de forma ampla, rápida e eficaz vários elementos de uma só vez. Para superar essa dificuldade, o grupo de Ótica e Fotônica da Embrapa Instrumentação tem trabalhado com a espectroscopia de emissão de plasma induzido por laser (LIBS). LIBS é uma técnica fotônica multi-elementar que emprega pulso de laser muito energético para ablação de uma pequena quantidade de material da amostra, gerando instantaneamente um plasma com temperaturas da ordem de 100.000 K, que desassocia todas moléculas em íons e átomos excitados. Ao voltarem aos seus estados fundamentais, os elétrons excitados emitem luz característica do elemento de origem, que é decomposta no espectrômetro do equipamento LIBS. A partir das linhas de emissão do espectro LIBS coletado é possível então determinar os elementos que compõem a amostra e, se devidamente calibrado, é também possível estimar a concentração desses elementos. A grande vantagem dessa técnica espectroscópica é depender de pouco preparo das amostras, ser rápida e necessitar de poucos microgramas de material para análise. Entretanto, devido à baixa resolução do espectrômetro e, principalmente, pela alta temperatura no momento em que os espectros são obtidos, a linha base é pronunciada e atrapalha consideravelmente a análise quantitativa da concentração dos elementos das amostras. Este trabalho visa, portanto, comparar diferentes métodos de correção da linha base para estimar a concentração de Carbono em amostras de solo. Foram considerados os métodos: SNIP, TopHat, Median, Fill Peaks, Rolling Balls e outros métodos computacionais desenvolvidos com base na literatura para encontrar a linha base, e o método de regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) para construir o modelo de calibração dos espectros a partir de 240 amostras de solo, e com isso, ser possível estimar o teor de Carbono naqueles espectros. Cada método foi otimizado automaticamente de forma a refletir melhor correlação entre os espectros LIBS e o teor de Carbono de cada amostra. A comparação entre os métodos foi realizada pela validação cruzada ("*Cross-validation*"), e o melhor resultado, correlação de 0,98 e erro relativo médio de 15%, foi obtido para o método Fill Peaks somado ao filtro de sinal Savitky-Golay, indicando forte correlação entre a técnica LIBS com o método computacional e o método de referência. Isso indica que a técnica LIBS com aquele modelo é promissora para a determinação de outros elementos químicos em solos e, possivelmente, para o estudo de doenças de plantas, com base na carência deles.

**Palavras-chave:** correção linha base, LIBS, espectroscopia, modelo de calibração, Carbono

**Apoio financeiro:** PIBIC/CNPq – processo: 123713/2013-7

**Área:** Instrumentação Agropecuária