

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ANNE LUISE KRÜGER

**Quantificação multielementar em solos  
utilizando LIBS: estudo com lasers de  
532 e 1064 nm**

São Carlos

2018



ANNE LUISE KRÜGER

# Quantificação multielementar em solos utilizando LIBS: estudo com lasers de 532 e 1064 nm

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Física Básica  
Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

Versão Corrigida

São Carlos

2018



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

Krüger, Anne Luise

Quantificação multielementar em solos utilizando LIBS: estudo com lasers de 532 e 1064 nm / Anne Luise Krüger; orientadora Débora Marcondes Bastos Pereira Milori - versão corrigida -- São Carlos, 2018.  
133 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2018.

1. Solo. 2. LIBS. 3. Quantificação elementar. 4. Comprimento de onda. 5. PLS. I. Milori, Débora Marcondes Bastos Pereira, orient. II. Título.

Para a minha família.



# AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Dra Débora, pela dedicação, apoio e paciência que teve comigo durante essa jornada. Agradeço a oportunidade de poder ter trabalhado ao seu lado e de todo o grupo.

Ao Gustavo pela inestimável ajuda no laboratório e pelas proveitosas discussões sobre os resultados, procedimentos experimentais e conceitos físicos, pela paciência e amizade.

Ao Dr. Paulino pelas contribuições e discussões, que ampliaram minha visão em relação ao trabalho.

Ao Kleydson pela apoio e dedicação ao me ensinar um pouco mais sobre Python.

Ao Luis, Marco Aurélio, Alfredo, Klever e Manuel pelas discussões, desde a metodologia até o tratamento dos dados. Estas agradáveis e entusiasmadas conversas foram fundamentais para o desenvolvimento desta tese e pela amizade.

Ao Alex, Jonathan, Renata pelas horas de dedicação no laboratório, me ajudando a moer e peneirar o solo, a fazer a digestão ácida e obter as medidas comigo, sempre mantendo o bom humor. A Camila, Amanda, David, Aniele, Carla pela amizade, pela companhia nos cafés, após horas de insessante estudo.

A Embrapa por disponibilizar os laboratórios e tornar viável todas as atividades experimentais.

Ao professor Vanderlei, a Kilvia, aos professores Andre, Ricardo Zanon e Fragalli, que me introduziram no meio científico e fizeram crescer o meu interesse pela pesquisa.

A Neusa da Biblioteca, pelo incentivo e por sempre estar disposta a ajudar. Ao pessoal Administrativo do IFSC, em especial ao Silvio e Ricardo.

Ao programa da pós-graduação do IFSC pela formação e a Capes pelo apoio financeiro.

A Isabela e família, pelas palavras de apoio.

Aos meus 'pequenos', por estarem do meu lado durante todos estes anos, nos momentos mais difíceis.

Ao meu irmão Hans, a Suzi e Aurora, pelo apoio e amor incondicional.

A minha mãe Elin, que sempre admirei pela força, perseverança e continuará sempre sendo o meu modelo de pessoa a seguir. Você nunca mediu esforços para cuidar de mim e do meu irmão e eu serei eternamente grata a isso.

Ao meu pai Rudolf (*in memoriam*), que nunca duvidou de mim, sempre me apoiou e incentivou e apesar de não poder ver eu concluir esta etapa da minha vida, estará sempre comigo.

Ao Franklin, que não é apenas meu companheiro, mas é também o grande responsável por eu ter continuado em frente. Muito obrigada pelo apoio incondicional, pela compreensão, pelas noites perdidas quando mais precisei. Eu não tenho como agradecer tudo o que devo a você, mas gostaria apenas de concluir dizendo que, sem você eu não teria conseguido chegar até aqui.



“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”.

**Albert Einstein**



# RESUMO

KRUGER, A. L. **Quantificação multielementar em solos utilizando LIBS: estudo com lasers de 532 e 1064nm.** 2018. 129 p. Tese (Doutorado em ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

O uso do LIBS na agricultura tem crescido nos últimos anos, sendo usado na atualidade para avaliar composição elementar de solos e fertilizantes, detectar a presença de metais pesados em solos e água, monitorar a emissão de carbono para a atmosfera e prever doenças em plantas ainda em suas primeiras fases de desenvolvimento. Esta técnica é considerada bastante promissora na agricultura devido a sua capacidade de detecção elementar rápida, com pouca ou nula necessidade de preparação da amostra e por não gerar resíduos químicos. Apesar disto, apresenta ainda grandes desafios, principalmente em amostras complexas como o solo, devido a efeitos de matriz, por exemplo. Neste cenário, a determinação das características do sistema LIBS mais adequado para a análise de solo é importante, pois isto permitirá a escolha adequada da configuração a ser usada para se obter resultados de maior acurácia. Assim, nesta tese são comparados dois sistemas experimentais LIBS com lasers de 532 nm (modelo Brilliant, da Quantel, monomodo) e 1064 nm (modelo ULTRA, da Quantel, multimodo), analisando a temperatura e densidade eletrônica do plasma através do método de Saha-Boltzmann, para em seguida verificar a condição de LTE. Para analisar qual sistema teve maior eficiência no processo de ablação se comparou as crateras formadas na amostra, por meio de MEV. A relação entre o sinal e o ruído também foi observada para picos de importantes nutrientes encontrados no solo: carbono (247,84 nm), ferro (244,45 nm), magnésio (280,27 nm) e potássio (766,48 nm). Para verificar o desempenho de ambos os sistemas na determinação quantitativa destes mesmos nutrientes, foram utilizados modelos multivariados através de PLS, como uma alternativa a calibração tradicional com o modelo univariado. Em relação ao sinal/ruído, o sistema de 1064 nm apresentou melhor resultado, a temperatura para ambos os sistemas foi semelhante e o sistema de 532 nm se mostrou mais eficiente no processo de ablação. Contudo, para a quantificação elementar, ambos os sistemas possibilitaram a construção de curvas de calibração lineares com  $R^2 > 0,85$  utilizando PLS, enquanto que utilizando o modelo univariado a correlação foi menor a 0,8 para todas as curvas de calibração. O RMSEP foi menor para o modelo obtido a partir do sistema de 532 nm para o ferro e carbono, enquanto que para o potássio e magnésio o sistema de 1064 nm apresentou menor RMSEP. Considerando as vantagens econômicas do laser de 1064 nm, este mostrou um excelente custo/benefício, em comparação ao laser de 532 nm, além de ser mais compacto.

**Palavras-chaves:** Solo. LIBS. Quantificação elementar. Comprimento de onda. PLS.



# ABSTRACT

KRUGER, A. L. **Multielementary quantification in soils using LIBS: study with the first and second harmonic of Nd: Yag lasers.** 2018. 129 p. Thesis (Doctorate in Science) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

The use of LIBS in agriculture has grown in recent years being currently used to evaluate the elementary composition of soils and fertilizers, to detect the presence of heavy metals in soils and water, to monitor the carbon emissions to the atmosphere and to predict diseases in plants, still in its early stages of development. This technique is considering to be very promising in agriculture because of its fast elemental detection capability, with minimum or no sample preparation and no chemical residues generation. Although, it presents great challenges, especially in complex samples such as soil, due to matrix effects, for example. In this scenario, determining the type of the most suitable LIBS system for the analysis for soil is important as this will allow the best choice of the configuration to be used obtaining more accurate results. Thus, in this thesis two experimental LIBS systems are compared with 532 nm (single mode from Quantel, Brilliant) and 1064 nm (multimode from Ultra, Quantel) lasers, analyzing the plasma temperature and electronic density through the Saha-Boltzmann method, and these will verify the lower bound of the LTE condition. In order to analyze which system had the highest efficiency in the ablation process, the craters formed in the sample were compared by MEV. The relationship between the signal and the noise was also observed for peaks of important nutrients found in the soil: carbon (247.84 nm), iron (244,45 nm), magnesium (280,27 nm) and potassium (766,48 nm)). To verify the performance of both systems to the quantitative determination of these same nutrients, the multivariate model PLS was used, as an alternative to traditional calibration with the univariate model. In relation to the signal/noise ratio, the 1064 nm laser had better results, the temperature for both systems was similar and the 532 nm laser shown more efficiency in the ablation process. However, for the elementary quantification, both systems allowed the construction of calibration linear curves with  $R^2 > 0,85$  using PLS, whereas using a univariate model the correlation was lower than 0,8 for any of the calibration curves. The RMSEP was lower for the model obtained with the 532 nm system for iron and carbon, while for potassium and magnesium the 1064 nm laser showed RMSEP lower. Considering the economical advantages of the multimode 1064 nm laser, it shown an excellent cost benefit, in comparison of the single mode 532 nm, besides being more compact.

**Keywords:** Soil. LIBS. Elementar quantification. Laser wavelength. PLS.



# Lista de ilustrações

Figura 1 – A técnica LIBS pode ser utilizada na agricultura para diferentes fins, permitindo a análise de amostras de solo, folhas, grãos, entre outros. O espectro obtido (no caso, o espectro de uma folha) traz informações importantes sobre a composição da amostra, como por exemplo a sua composição elementar. . . . .	29
Figure 2 – Amostras sólidas líquidas e gasosas podem ser analisadas pela técnica LIBS na atualidade, permitindo assim a sua aplicação em diversas áreas, como na agricultura, exploração extraterrestre, indústria e investigação forense. . . . .	33
Figure 3 – Típico sistema LIBS. Pode-se observar o equipamento laser, os elementos ópticos que permitem a concentração do pulso laser em uma pequena região do material, a amostra, o espectrômetro que detecta a radiação emitida pelo plasma e o sistema de controle que permite a sequência temporal de todo o processo. . . . .	34
Figure 4 – Largura de linha de um laser e de um LED em a) e espectro eletromagnético em b). . . . .	36
Figure 5 – a) Laser de perfil gaussiano. b) Propagação de uma onda eletromagnética plana. . . . .	37
Figure 6 – Alguns dos possíveis modos transversais de um laser, em geometria cilíndrica, sendo * a superposição do modo 10 e 01 . . . . .	38
Figure 7 – Nos processos de absorção e emissão de fótons, a energia e momento são conservados, contudo na emissão espontânea a direção da emissão é aleatória (incoerente), enquanto que na emissão estimulada se produz fótons com propriedades idênticas aos fótons que desencadearam o processo. . . . .	39
Figure 8 – Etapas gerais necessárias para funcionamento de um laser, no qual se observa a inversão de população e emissão estimulada. . . . .	40
Figure 9 – Funcionamento do sistema Q-switched utilizado para formação de pulsos laser e distribuição da energia em função do tempo na cavidade. .	41

Figure 10 – Níveis de energia de um átomo e processos de excitação (em azul) e decaimento (em verde). O íon também poderia perder um elétron, ou seja, se tornar duplamente ionizado, contudo a energia necessária é muito grande e pode, portanto, não ser experimentalmente detectado. Segundo o NIST (86), para o potássio por exemplo, a energia de ionização é $E_{ion} = 4.34066369$ eV e para ocorrer a dupla ionização a energia necessária seria de $E'_{ion} = 31.62500$ eV. . . . .	43
Figure 11 – Gráfico com diferentes exemplos de plasma e a ordem de grandeza de cada um deles em relação a temperatura e densidade eletrônica. . . . .	45
Figure 12 – Evolução temporal do LIBS. Podem-se ver as escalas de tempo para cada processo. Na primeira ilustração o processo com apenas um disparo de radiação laser e na segunda com uma bateria de disparos (no caso 2). . . . .	50
Figure 13 – Evolução temporal da radiação emitida pelo plasma. . . . .	51
Figure 14 – a) Resolução por uma simples fenda e uma grade difrativa. b) Critério de Rayleigh. . . . .	53
Figure 15 – Funcionamento de um espectrômetro com a grade de difração do tipo Echelle. . . . .	55
Figure 16 – Curva de calibração para quantificação de ferro (240,48 nm) utilizando modelo univariado e gráfico do resíduo. . . . .	62
Figura 17 – Representação dos pontos de coleta do experimento a partir de coordenadas geográficas obtidas por GPS, nas quais foram coletadas amostras do solo em diferentes profundidades em cada uma das trincheiras. . . . .	71
Figura 18 – As pastilhas de solo são elaboradas a partir de solo moído e peneirado. Aqui são mostradas o gral e pistilo usados para triturar a amostra, bem como as peneiras utilizadas. . . . .	72
Figura 19 – Depois de processo de preparação do solo mediante o peneiramento, este é colocado no pastilhador de aço inox (a) e em seguida é aplicada uma grande pressão sobre a amostra com um prensa hidráulica (de capacidade de 10 ton) em (b). As pastilhas confeccionadas a partir do solo peneirado prontas para serem analisadas com a técnica LIBS (c). . . . .	72
Figura 20 – Esquema ilustrativo dos principais componentes que constituem o MEV. . . . .	73
Figura 21 – Diferentes fontes podem ser utilizadas no MEV para emitir elétrons, onde em a) é apresentada uma fonte de filamento de tungstênio, em b) de hexaboreto de lantânio e em c) uma fonte de emissão eletrostática por meio de um monocristal. . . . .	74
Figura 22 – Esquema representativo do funcionamento do analisador CHN. . . . .	75
Figura 23 – Bloco de aquecimento, utilizado no processo de decomposição do solo. . . . .	77
Figura 24 – Representação esquemática de um equipamento de FAAS. . . . .	78

Figura 25 – Sistema experimental LIBS utilizado em a) e esquema representativo simplificado do sistema em b). . . . .	79
Figura 26 – Representação ilustrativa com os valores das principais características do laser. Os valores da cintura do feixe ( $w$ ) foram obtidos para os tamanhos do feixe pelo método knife edge, antes da lente de focalização e se estimou o valor da cintura do feixe no foco ( $w_0$ ) a partir da equação 4.1. Vale ressaltar que o valor do raio efetivo equivale a $\sqrt{2}w_0$ , ou seja, o raio efetivo no foco vale respectivamente 55,89 $\mu\text{m}$ para o laser de 532 nm e 39,9 $\mu\text{m}$ para o laser de 1064 nm. . . . .	80
Figura 27 – Perfil do laser de 532 nm, monomodo gaussiano em a) e do laser 1064 nm (multimodo) para campo próximo em b) e campo distante em c). . .	81
Figura 28 – Gráfico da potência medida em função do deslocamento da faca. Foi feito o ajuste da função erro para calcular a cintura do feixe laser de 1064 nm. $w$ refere-se aqui ao diâmetro do feixe. . . . .	83
Figura 29 – Típicos espectros obtidos sem nenhum processamento para amostras de solo mediante a técnica LIBS (pelo sistema de 1064 nm). O espectro superior (azul) corresponde ao espectro obtido pelo espectrômetro na região do ultravioleta, e o inferior (vermelho) à região visível. Pode-se observar a alta densidade de picos em ambos espectros. . . . .	84
Figura 30 – Cratera formada pelo sistema LIBS com o laser de 532 nm. Na parte superior direita é mostrada a imagem original obtida pelo MEV, enquanto a figura principal foi tratada com falsas cores para uma melhor visualização da cratera. Pode se ver o perfil de paraboloide da cratera muito claramente, típico de uma laser monomodo focalizado. . . . .	88
Figura 31 – Imagem MEV da cratera feita pelo laser de 1064 nm. a) Na parte superior direita é mostrada a imagem original obtida pelo MEV. Esta cratera tem um formato circular e pode-se observar que há uma cratera mais profunda no centro. b) Vista ampliada pelo MEV da cratera central. c) Uma maior ampliação permite estimar o tamanho da cratera interna. . . . .	88
Figura 32 – Volume da cratera gerada por um feixe gaussiano. O formato paraboloide gerado tem volume teórico de $V = \frac{1}{2}\pi hr^2$ . . . . .	90
Figura 33 – Gráfico de Boltzmann (a) e Saha-Boltzmann (b) típico, obtido para um espectro de uma amostra, para uma medida realizada com o sistema LIBS com laser de 532 nm. Aqui temos que $E^* = E_{\text{ion}} + E_m^+ - E_i^0$ . . . . .	92
Figura 34 – Temperaturas calculadas utilizando o método gráfico de Saha-Boltzmann para todas as medidas realizadas para uma única amostra utilizando sistema de 532 nm. . . . .	92

Figura 35 – Temperatura média e desvio padrão calculado para cada uma das amostras, utilizando o gráfico de Saha-Boltzmann, medidas obtidas com laser de 532 nm e 1064 nm. . . . .	93
Figura 36 – Regiões dos espectros (normalizadas com respeito aos seus máximos, só para uma melhor visualização) onde é mostrado o pico correspondente a uma das transições do hidrogênio. a) Para o laser de 532 nm pode-se observar que a relação sinal/ruído impossibilita uma correta identificação do pico. b) A presença dos outros picos não faz possível estimar corretamente a largura do pico no caso do laser de 1064 nm. .	96
Figura 37 – Densidade eletrônica calculada usando as linhas titânio em todas as 26 amostras usando o laser de 1064 nm. A densidade média do conjunto de amostras é $3,02 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . . . . .	97
Figura 38 – Espectro médio de cada uma das amostras para as quatro regiões analisadas. . . . .	98
Figura 39 – Calibração para o potássio usando os métodos PCR e PLS. Foram usadas 25 amostras para a construção do modelo e validação cruzada em ambos métodos (sem conjunto de predição) com o intuito de comparar a performance das duas técnicas. É claramente observável a melhor predição dada pelo modelo PLS. A linha verde pontuada corresponde à inclinação de 45°. . . . .	100
Figura 40 – Neste gráfico pode se observar a porcentagem da variância explicada no caso do K com o laser de 532 nm. Assim, a figura mostra que, usando 5 componentes, o modelo consegue explicar em torno de 95% da variância dos valores preditos da concentração. . . . .	102
Figura 41 – Curvas de calibração usando modelo univariado para carbono utilizando a intensidade em a) e b) e a área do pico em c) e d), para os sistemas de 532 nm e 1064 nm . . . . .	104
Figura 42 – Quantificação de carbono para o sistema de 532 nm de a) a c) e 1064 nm de d) a f), utilizando a região de 247,592 a 248,047 nm. Nela podem ser vistos os gráficos da variância explicada em função do número de variáveis latentes em a) e d), um espectro médio para uma amostra e os <i>loadings</i> em b) e e) e o gráfico com o modelo e validação em c) e f). .	106
Figura 43 – Curvas de calibração usando modelo univariado para potássio (766, 48 nm) utilizando a intensidade em a) e b) e a área do pico em c) e d), para os sistemas de 532 nm e 1064 nm. . . . .	107

Figura 44 – Quantificação de potássio para o sistema de 532 nm de a) a c) e 1064 nm de d) a f), utilizando a região de 766,018 nm a 768,997 nm. Nela podem ser vistos os gráficos da variância explicada em função do número de componentes em a) e d), um espectro médio para uma amostra e os <i>loadings</i> em b) e e) e o gráfico com o modelo e validação em c) e f). . .	108
Figura 45 – Curvas de calibração usando modelo univariado para ferro (244,45 nm) utilizando a intensidade em a) e b) e a área do pico em c) e d), para os sistemas de 532 nm e 1064 nm. . . . .	109
Figura 46 – Quantificação de ferro para o sistema de 532 nm de a) a c) e 1064 nm de d) a f), utilizando a região de 244,1 a 244,6 nm. Nela podem ser vistos os gráficos da variância explicada em função do número de variáveis latentes em a) e d), um espectro médio para uma amostra e os <i>loadings</i> em b) e e) e o gráfico com o modelo e validação em c) e f). .	110
Figura 47 – Curvas de calibração usando modelo univariado para magnésio (280,27 nm) utilizando a intensidade em a) e b) e a área do pico em c) e d), para os sistemas de 532 nm e 1064 nm. . . . .	111
Figura 48 – Quantificação de magnésio para o sistema de 532 nm de a) a c) e 1064 nm de d) a f), utilizando a região de 279,301 a 280,597 nm. Nela podem ser vistos os gráficos da variância explicada em função do número de variáveis latentes em a) e d), um espectro médio para uma amostra e os <i>loadings</i> em b) e e) e o gráfico com o modelo e validação em c) e f). .	112



# Lista de tabelas

Tabela 1 – Informações dos picos utilizados para análise da temperatura, onde $\lambda$ é o comprimento de onda, $A_{ij}$ é o coeficiente de Einstein, $E_{ion}$ a energia de ionização e $g_i$ é a degenerescência e $E_i$ é a energia do estado inicial. No método de Boltzmann foram utilizados os picos referentes transições de titânio atômico. No caso de Saha-Boltzmann, que prevê a existência do elemento em seu estado atômico e iônico, foram utilizadas as linhas de transição de Ti I e Ti II . . . . .	91
Tabela 2 – Razão entre a intensidade do pico e o ruído da linha de base, onde $E_i$ $E_f$ são as energias inicial e final (obtidos pelo NIST 130), respectivamente, DP é o desvio padrão e $I_{1064}/I_{532}$ a razão média entre as intensidades obtidas para cada sistema experimental. . . . .	99
Tabela 3 – Concentrações medidas por FAAS (K, Mg, Fe) e CHN (C), onde DP é o desvio padrão das medidas. Os valores de magnésio para as amostras 11, 12, 22, 23 e 25 e de potássio para a amostra 17 estavam abaixo do limite de detecção. . . . .	101
Tabela 4 – Valores das figuras de mérito encontradas para a calibração e validação externa de cada elemento analisado com o PLS. Lembrando que RMSEC e RMSEP são a raiz do desvio quadrado médio da calibração e predição, respectivamente e $C_M$ é a concentração média do conjunto de amostras. Os valores de $C_M$ , RMSEC e RMSEP são dados em mg/kg para K, Fe e Mg e em % para C. . . . .	113



# Lista de siglas e abreviações

- AAS - Espectrometria de absorção atômica (do inglês *atomic absorption spectroscopy*)
- CCD - Dispositivo de carga acoplada (do inglês *charge coupled device*)
- CHN - carbono, hidrogênio e nitrogênio
- FAAS - Espectrometria de absorção atômica por chama (do inglês *flame atomic absorption spectroscopy*)
- FIL - Fluorescência induzida por laser
- FTIR - Espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier-transform infrared*)
- IBGE - Instituto brasileiro de geografia e estatística
- ILS - Quadrados Mínimos Inverso (do inglês *inverse multiple linear regression*)
- LASER - Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação (do inglês *light amplification by stimulated emission of radiation*)
- LED - Diodo emissor de luz (do inglês *light emitting diode*)
- LIBS - Espectroscopia de plasma induzido por laser (do inglês *laser induced breakdown spectroscopy*)
- LOD - Limite de detecção (do inglês *limit of detection*)
- LTE - Equilíbrio termodinâmico local (do inglês *local thermodynamic equilibrium*)
- SSQ - Soma dos quadrados (do inglês *sum of squares*)
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- MLR - Regressão linear múltipla (do inglês *multiple linear regression*)
- ND:YAG - Óxido de ítrio e alumínio dopado com neodímio (do inglês *neodymium doped yttrium aluminium garnet*)
- NIPALS - Mínimos quadrados parciais iterativos não-lineares (do inglês *nonlinear iterative partial least squares*)
- PCA - Análise de componentes principais (do inglês *principal component analyser*)
- PCR - Regressão de componentes principais (do inglês *principal component regression*)
- PIB - Produto interno Bruto
- PLS - Regressão parcial de mínimos quadrados (do inglês *partial least square*)
- RMSE - Erro quadrático médio (do inglês *root mean square error*)
- RMSEC - Erro quadrático médio da calibração (do inglês *root mean square error of calibration*)
- RMSEP - Erro quadrático médio da predição (do inglês *root mean square error of prediction*)
- SDV - Decomposição em valores singulares (do inglês *single value decomposition*)



# Sumário

	Lista de ilustrações . . . . .	8
	Lista de tabelas . . . . .	14
	Sumário . . . . .	18
1	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	26
2	<b>FUNDAMENTOS DA TÉCNICA LIBS</b> . . . . .	32
2.1	<b>Uma técnica espectroscópica promissora</b> . . . . .	32
2.1.1	A técnica LIBS . . . . .	33
2.1.2	Física do LIBS . . . . .	35
2.2	<b>Radiação Laser</b> . . . . .	36
2.2.1	Funcionamento do Laser . . . . .	38
2.2.2	Laser pulsado . . . . .	40
2.2.3	Fluência e irradiância . . . . .	42
2.3	<b>Plasma</b> . . . . .	43
2.3.1	Ignição do plasma por laser . . . . .	43
2.3.2	Características gerais do plasma . . . . .	44
2.3.3	Equilíbrio termodinâmico local . . . . .	46
2.3.4	Temperatura e densidade eletrônica na estatística de Boltzmann . . . . .	47
2.3.5	Temperatura e densidade eletrônica na estatística de Saha-Boltzmann . . . . .	49
2.3.6	Evolução do plasma induzido por laser . . . . .	49
2.4	<b>Deteção e linhas espectrais</b> . . . . .	52
2.4.1	Espectrômetro óptico . . . . .	52
2.4.2	Espectrômetro com grade <i>Echelle</i> . . . . .	54
2.4.3	Influência do comprimento de onda na formação do plasma . . . . .	55
2.4.4	Alargamento das linhas espectrais . . . . .	57
2.4.5	Plasma opticamente fino e autoabsorção . . . . .	57
3	<b>MODELOS DE CALIBRAÇÃO</b> . . . . .	60
3.1	<b>Calibração univariada</b> . . . . .	61
3.2	<b>Calibração Multivariada</b> . . . . .	63
3.2.1	Mínimos quadrados clássico . . . . .	64
3.2.2	Mínimos quadrados inverso (ILS) . . . . .	64
3.2.3	Regressão linear múltipla (MLR) . . . . .	65

3.2.4	Regressão por componentes principais (PCR) . . . . .	65
	Análise por componentes principais (PCA) . . . . .	65
	O método PCR . . . . .	67
3.2.5	Mínimos quadrados parciais (PLS) . . . . .	67
	Tamanho do modelo da calibração . . . . .	68
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA . . . . .</b>	<b>70</b>
<b>4.1</b>	<b>Obtenção das amostras . . . . .</b>	<b>70</b>
4.1.1	Preparação das amostras . . . . .	71
<b>4.2</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura . . . . .</b>	<b>73</b>
<b>4.3</b>	<b>Técnicas de referência . . . . .</b>	<b>74</b>
4.3.1	Medida da concentração de carbono com CHN . . . . .	75
4.3.2	Medida da concentração elementar com FAAS . . . . .	76
	Quantificação elementar por FAAS . . . . .	77
<b>4.4</b>	<b>Metodologia utilizada na técnica LIBS . . . . .</b>	<b>78</b>
4.4.1	Sistema LIBS experimental . . . . .	79
	Cálculo do raio do feixe, da fluência e irradiância . . . . .	80
	Sistema óptico, de controle temporal e espectrômetro . . . . .	82
4.4.2	Medidas . . . . .	83
	Metodologia utilizada para tratamento e análise dos espectros . . . . .	84
<b>5</b>	<b>RESULTADOS . . . . .</b>	<b>86</b>
<b>5.1</b>	<b>Material ablado . . . . .</b>	<b>87</b>
<b>5.2</b>	<b>Temperatura do plasma . . . . .</b>	<b>90</b>
<b>5.3</b>	<b>Densidade eletrônica e critério de Mc Whirter . . . . .</b>	<b>95</b>
<b>5.4</b>	<b>Análise da qualidade do sinal . . . . .</b>	<b>97</b>
<b>5.5</b>	<b>Quantificação elementar . . . . .</b>	<b>99</b>
	Considerações para a aplicação do método PLS . . . . .	101
5.5.1	Carbono . . . . .	103
5.5.2	Potássio . . . . .	106
5.5.3	Ferro . . . . .	108
5.5.4	Magnésio . . . . .	110
5.5.5	Figuras de mérito de todos os modelos e previsões . . . . .	112
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>116</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>118</b>

# 1 Introdução

---

A agricultura pode ser considerada como a primeira atividade produtiva vinculada com tecnologia e como tal, foi parte fundamental no desenvolvimento da humanidade. (1-2) O conhecimento do adequado tipo de sementes, estações, climas, tipo de solo, ferramentas e outros foram necessárias para o sucesso desta atividade. Com o passar dos anos e o avanço tecnológico, as técnicas agrícolas empregadas se tornaram cada vez mais vinculadas ao desenvolvimento científico, sendo que na atualidade campos avançados da química, física e engenharias (como a engenharia genética por exemplo) auxiliam constantemente para o aumento da produtividade das plantações, monitoramento para o manejo sustentável (como a emissão de carbono, rejeitos tóxicos e disponibilidade de nutrientes) e para melhorar a qualidade dos produtos gerados. A produtividade agrícola de forma geral tem forte dependência, de fatores primários como o solo utilizado, a disponibilidade de água, da qualidade das sementes e do controle de pragas e doenças. Sendo assim, é de fundamental importância o desenvolvimento de técnicas analíticas capazes de caracterizar a composição do solo e analisar a disponibilidade de nutrientes, avaliar a presença de contaminantes tanto nos solos como na água e monitorar algumas características nas plantas que permitem a detecção de doenças ainda nos primeiros estágios de desenvolvimento. (3)

Por outro lado, o Brasil é um país de grande extensão territorial, de extensos solos agrícolas e de pastagem; florestas, rico em minérios e combustíveis fósseis; o que faz que as atividades econômicas primárias, como a agricultura e a pecuária tenham grande importância para a economia do país. Segundo o IBGE, o setor agropecuário em 2017 teve a maior alta nos últimos 21 anos. (4) O setor cresceu 13 % em comparação ao último trimestre de 2016 e foi responsável por 70% do crescimento do Produto Interno Bruto (PIB), que foi de 1%, totalizando uma soma de R\$ 6,559 trilhões na produção de riquezas. Desta maneira, é fundamental que cada uma destas atividades possa ser realizada com a maior produtividade, mas também de forma sustentável e com os produtos finais de boa qualidade. Neste ponto, o auxílio de técnicas científicas é indispensável. Como mencionado anteriormente, hoje em dia a agricultura conta com a ajuda da engenharia genética para o melhoramento da qualidade das sementes utilizadas, o que tem permitido se ter cultivos com maior produção por área de cultivo, mais resistentes a certos tipos de doenças e plantios adaptados a diversos climas. O avanço tecnológico nas engenharias

têm permitido também, o desenvolvimento de técnicas de construção de canais de irrigação inteligente para uma melhor utilização das águas na agricultura. O avanço neste setor é tal que áreas antes desertas servem hoje como extensos campos agrícolas em muitas partes do mundo. (5) O avanço da química trouxe para a agricultura o uso de pesticidas e fertilizantes que permitiram controlar muitas pragas e doenças e aumentar a disponibilidade de nutrientes no solo, embora nos últimos anos se tem um maior cuidado nos tipos de produtos químicos sendo usados para estes fins. Muitas outras áreas do conhecimento humano tem aportado no avanço tecnológico da agricultura nos últimos anos: o desenvolvimento das telecomunicações propiciando um melhor controle de grandes áreas de cultivo mediante monitoramento por satélite, a eletricidade e informática tem viabilizado a automatização de muitos processos de produção, o que por sua vez torna cada vez mais possível a realização da agricultura em grandes escalas e de maneira eficiente. (6)

Nas últimas décadas a física tem, cada vez mais, auxiliado a agricultura para análise e monitoramento das características físicas e químicas a respeito da qualidade dos solos, fertilizantes, águas, plantação e dos produtos agrícolas obtidos. Neste sentido, a espectroscopia óptica é uma das áreas de pesquisa que apresenta destaque por abranger um grande número de técnicas de caracterização, como por exemplo a espectroscopia de absorção atômica (AAS) (7-8), a fluorescência induzida por laser (FIL) (9-10), a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (11), espectroscopia Raman (12) e a espectroscopia de plasma induzido por laser, também conhecida como LIBS (do inglês *laser induced breakdown spectroscopy*). (14-16) A Embrapa, como empresa comprometida com o desenvolvimento tecnológico nas atividades relacionadas ao agronegócio, tem pesquisado formas de aprimorar cada um dos estágios envolvidos nos processos da produção agrícola e pecuária. (17) Neste sentido, um dos vários ramos de pesquisa que têm sido desenvolvidos faz uso da espectroscopia para o aprimoramento de tecnologias que visam um bom desenvolvimento das plantações, ou seja, um aumento da produtividade agrícola aliada a sustentabilidade. A escolha de um manejo mais sustentável ou a verificação da necessidade de uso de fertilizantes, por exemplo, dependem do monitoramento das condições do solo sob exploração agrícola. A técnica LIBS, que será o foco desta tese, permite, entre diversas outras aplicações analisar no solo a existência de micronutrientes (ferro, manganês, zinco e cobre, etc (18)) e macronutrientes (nitrogênio, carbono, potássio, cálcio, magnésio, sódio e fósforo, entre outros (19)), que são essenciais para um bom desenvolvimento das plantações; e analisar a presença de contaminantes no solo, como chumbo, níquel e cádmio. (20)

O LIBS destaca-se por ser uma técnica de análise elementar pouco destrutiva que pode ser utilizada em líquidos, sólidos e em gases. (21) É considerada muito promissora na agricultura por viabilizar a detecção multielementar, ser considerada rápida, sem rejeitos químicos e com potencial para ser aplicada in situ, possibilitando assim o monitoramento online, automatização das análises (22) e mapeamentos de superfície. (23) Muitas

pesquisas têm sido feitas para compreender melhor os fundamentos físicos, e químicos nos processos de formação e evolução do plasma e assim desenvolver a instrumentação e expandir as aplicações da técnica, proporcionando assim uma ampla gama de utilizações em diferentes áreas: indústria, farmácia, agricultura, estudo forense, histórico e artístico, entre outras. (25) Na área da agricultura (Figura 1), as aplicações da técnica são realizadas em diversos ramos, por exemplo no controle de contaminantes (26), controle de doenças em folhas (27), composição elementar do solo (28), fertilizantes (29), da água (30), etc. Contudo a análise da concentração de um elemento para algumas amostras ainda é um desafio, como no caso do solo, onde os efeitos de matriz dificultam a obtenção de uma boa curva de calibração. (31-32)

A análise da composição elementar do solo com LIBS é vastamente estudada (24) através de análises qualitativas (33-34), semiquantitativas (35-36) e quantitativas. (37-38) Para descrever a concentração elementar do solo são empregados tanto modelos univariados (26) quanto multivariados (39-43), visto que diversos efeitos podem inviabilizar o uso de modelos univariados, como efeitos de matriz, interferência de picos de outros elementos e autoabsorção. O uso de modelos multivariados diretos é recorrente na literatura e faz uso de ferramentas matemáticas simples para quantificar a concentração elementar utilizando linhas interferidas, por exemplo. Em casos mais complexos, por exemplo quando há efeitos de autoabsorção, são preferidos modelos multivariados inversos, como PCR e PLS. (44-45) Segundo Galbács (46), o uso de técnicas quimométricas mais avançadas (multivariadas) tem como benefício utilizar simultaneamente mais características do espectro e portanto, são mais robustas e eficientes, desde que utilizadas com os devidos cuidados. Ou seja, a escolha do número de variáveis latentes e a região de análise do espectro devem ser escolhidas de forma adequada, evitando assim sobreajustes\* no modelo. Para utilizar quaisquer técnicas de quimometria, simples ou avançadas, é necessário se adquirir espectros de boa qualidade, de forma que este torne viável extrair as informações necessárias para a construção de um modelo capaz de prever as concentrações elementares das amostras. Ou seja, é necessário garantir um sistema experimental com as seguintes características:

- Robusto, de modo que as variações no espectro sejam decorrentes das diferentes composições da amostra e não de mudanças no sistema experimental, como flutuações na intensidade do laser.
- Com os parâmetros experimentais do sistema otimizados (como tempo de aquisição, fluência, entre outros), assegurando assim que o espectro obtido apresente uma boa relação entre a intensidade dos picos a serem analisados e o ruído do espectro.

Todo o processo de ablação, formação e evolução do plasma é bastante complexo e ocorre através de um conjunto de processos diferentes, como Bremsstrahlung inverso, processos de múltiplos fótons, blindagem do plasma (plasma shielding), efeitos de condução

\* Aqui sobreajuste foi utilizado como tradução do termo em inglês *overfitting*.

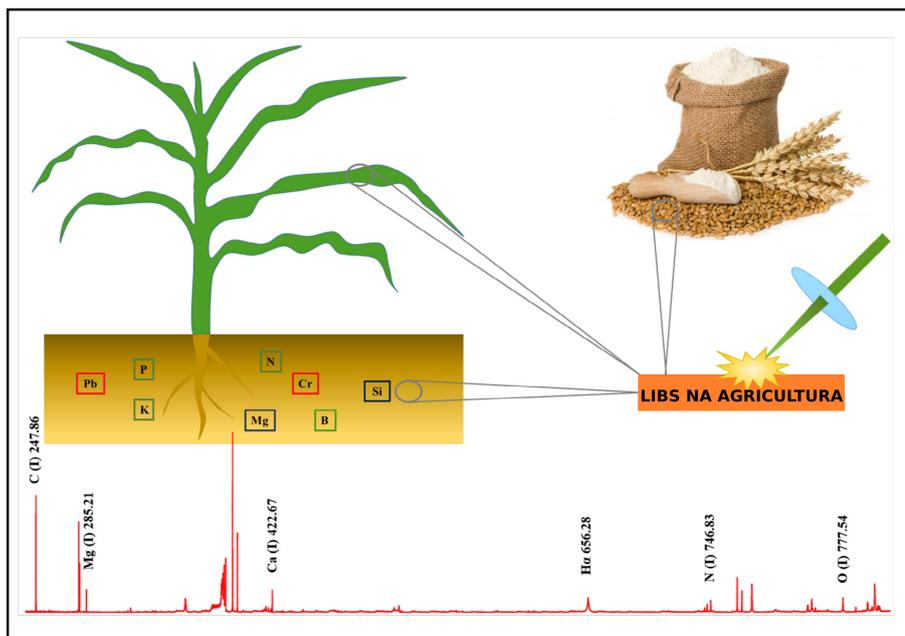


Figura 1 – A técnica LIBS pode ser utilizada na agricultura para diferentes fins, permitindo a análise de amostras de solo, folhas, grãos, entre outros. O espectro obtido (no caso, o espectro de uma folha) traz informações importantes sobre a composição da amostra, como por exemplo a sua composição elementar.

Fonte: Adaptado de PENG. (24)

térmica, entre outros. (14-16) Além disto, o desempenho dos sistemas pode variar de acordo com a transição (pico) que é estudado. (47) Assim, a escolha dos parâmetros do sistema, como o comprimento de onda do laser, não é trivial e a sua influência deve ser analisada levando se em consideração os demais parâmetros do sistema, inclusive em relação ao tipo de amostra a ser analisada. Uma grande gama de trabalhos pode ser encontrada na literatura abordando a influência dos parâmetros do sistema na qualidade do sinal obtido para as mais variadas amostras (48, 63), inclusive para amostras de solo. (49-50) Entretanto, a influência do comprimento de onda do laser em LIBS para quantificação elementar em solo é pouco mencionada na literatura, apesar de ser um parâmetro decisivo no processo de formação e evolução do plasma. Diversos estudos foram realizados comparando sistemas experimentais com lasers de diferentes comprimentos de onda para outros tipos de amostras, como em metais, vidros, entre outros. (51 - 54) Os resultados sobre a comparação do desempenho de cada um dos sistemas foram variados, visto que a interação entre a radiação e a amostra está fortemente ligada a um conjunto de características, tanto do laser quanto da amostra. Por exemplo, Mao et. al. (51-52) relaciona o coeficiente de refletividade  $R$  do cobre para diferentes comprimentos de onda (1064 nm, 532 nm e 266 nm) e verifica que a energia absorvida pelo material (proporcional a  $1 - R$ ) é maior para comprimentos de onda menores. Normalmente a absorção é maior ao utilizar laser com comprimento de onda no UV, contudo em alguns casos esta absorção é alta para comprimentos de onda no infravermelho próximo (NIR), como para alguns líquidos,

enquanto que para vidros e cristais a absorção do NIR é baixa. (46) Barnett et al (53), ao comparar dois sistemas LIBS com 532 nm e 266 nm, em amostras de vidro, observaram melhor relação entre o sinal e ruído (SNR) e um plasma mais denso para o sistema de maior comprimento de onda, ou seja, de 532 nm. Na análise de amostras de água, Berman e Wolf (54) observaram que utilizando dois sistemas com laser de 1064 nm e 355 nm, o sistema de 355 apresentou melhor SNR e menor limite de detecção (LOD). Em relação a fluência mínima para se ablar a amostra, ou seja, fluência de *threshold*, Cabalin et. al. (55) verificaram que o limiar da fluência é menor ao utilizar um laser de menor comprimento de onda, sendo que esta análise foi realizada em amostras metálicas com laser de 1064 nm, 532 nm e 266 nm. Além disto, observaram que ao aumentar a fluência, todos os sistemas apresentaram um aumento na intensidade das linhas, seguindo um regime de saturação para altas fluências (onde a refletividade do material não é mais um fator relevante, segundo os autores). Neste mesmo sentido, Elsherbiny e Nassef (56) ao investigar a identificação de documentos escritos com diferentes canetas pretas por meio de dois sistemas LIBS (um com laser de 1064 nm e outro com 532 nm) com baixa e alta fluência (na ordem de 1000 J/cm<sup>2</sup> e 4000 J/cm<sup>2</sup>, respectivamente). Os autores observaram que para baixa fluência, o sistema de 1064 nm não foi eficiente para a identificação das tintas. Usando, porém, uma fluência maior ambos os sistemas permitiram a identificação das tintas.

Diante da necessidade de se desenvolver e aprimorar técnicas de quantificação elementar em solos, e da importância do comprimento de onda do laser para a técnica LIBS, se constatou a necessidade de desenvolver um estudo voltado aos efeitos deste parâmetro neste tipo de matriz. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do comprimento de onda (532 e 1064 nm) para quantificação de diferentes elementos no solo: carbono, potássio, ferro e magnésio. O trabalho parte da hipótese que o laser em 532 nm deve produzir um plasma com sinal mais intenso por possuir fótons com o dobro da energia, e portanto, conseguirem quebrar ligações químicas e ionizar os átomos de forma mais eficiente. (57) Contudo, como dito anteriormente, a técnica LIBS é bastante complexa no sentido de depender de uma série de processos físicos, e assim, é de fundamental importância a comparação ser feita especificamente para amostras de solo e analisando com cuidado as demais características do sistema, para um melhor entendimento dos processos envolvidos. Para tal, esta tese está dividida da seguinte forma:

- Fundamentos da técnica LIBS, onde é feita uma revisão bibliográfica sobre o funcionamento da técnica. Aqui são apresentados de forma sucinta conceitos como a radiação laser, formação e características do plasma, processos de interação entre a radiação e a matéria. Estes conceitos são de fundamental importância para a compreensão do sistema experimental e interpretação dos resultados obtidos.
- Modelos de calibração, na qual são abordados a teoria dos modelos univariados e multivariados obtidos de maneira direta e inversa (MLR, PCR e PLS). O enfoque deste

trabalho será dado no PLS como uma alternativa à calibração tradicional devido ao seu bom desempenho em amostras complexas.

- Metodologia, onde são descritos os procedimentos realizados para preparação das amostras (moagem e pastilhamento) e a sua caracterização através de técnicas de referência por meio de um analisador elementar CHN e espectrometria de absorção atômica pelo método da chama FAAS (do inglês *flame atomic absorption spectrometry*). Também é abordado sobre a microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizada para a análise da cratera formada em uma pastilha. Em seguida, são descritos os sistemas experimentais utilizados para a técnica LIBS, bem como a caracterização dos lasers (medida dos raios dos feixes no foco e cálculo da fluência) e otimização dos sistemas experimentais (como o tempo para início da detecção e o número de pulsos). Por último é relatada a metodologia utilizada para identificação e escolha das linhas de transição utilizadas na análise de sinal ruído e quantificação elementar.

- Resultados, no qual são apresentados os resultados obtidos no estudo do material ablado por cada um dos sistemas LIBS por meio de imagens das crateras obtidas por microscopia eletrônica de varredura, análise da temperatura, densidade eletrônica e equilíbrio termodinâmico local (LTE) do plasma e do sinal dos picos analisados (247,84 nm para carbono, 280,27 nm para magnésio, 244,45 nm para o ferro e 766,48 nm para o potássio), em relação ao ruído. Finalmente, são apresentados os resultados da calibração utilizando o modelo univariado e multivariado (PLS) para estes mesmos elementos.

- Conclusão, onde são apresentadas as considerações finais a respeito da comparação dos sistemas experimentais e dos resultados obtidos.

## 2 Fundamentos da técnica LIBS

---

Neste capítulo apresentamos uma breve revisão bibliográfica sobre os conceitos, processos físicos e etapas envolvidas na técnica de LIBS, como os processos de interação radiação matéria e de formação do plasma. A técnica LIBS é uma das tantas aplicações que somente é possível graças à ação do laser. Sendo este uma das invenções mais versáteis do século XX, o laser está presente em uma grande gama de aplicações tecnológicas e de pesquisa, entre elas a formação de plasmas induzidos por radiação de alta energia. (66) O plasma é produzido pelo laser quando focalizado com alta potência em uma pequena área do material, de forma contínua ou pulsada, promovendo a ablação do mesmo e a formação de um gás de partículas carregadas de alta temperatura e alta densidade eletrônica. A espectroscopia por LIBS utiliza a emissão óptica do referido plasma para obter informações a respeito das espécies presentes no material e investigar estas de forma qualitativa e/ou quantitativa. (14)

### 2.1 Uma técnica espectroscópica promissora

A técnica LIBS tem seu início no ano 1962, quando Brech e Cross publicaram um trabalho no qual descreveram a utilização de um laser para produzir plasma.(67) Inicialmente a obtenção do plasma pela radiação laser foi só possível no ar e gases inertes, visto que os lasers utilizados na época eram de emissão contínua, e portanto, não tinham a energia suficiente para o processo de formação de plasma em sólidos. As aplicações analíticas da técnica naquela época eram escassas, pois a pluma de plasma\* era muito fraca para obter um espectro com utilidade analítica.(68) Nos anos seguintes, várias melhorias foram realizadas a fim de se aumentar a potência do laser de excitação, proporcionando um aumento no tamanho e brilho da pluma gerada, sendo que uma das mais importantes melhorias foi o uso de um laser de rubi equipado com sistema Q-switch (69) para a obtenção de pulsos curtos de radiação laser, o que possibilitou a análise de amostras sólidas. Com isso as aplicações em, por exemplo, amostras geológicas passaram a ser muito exploradas naquela

\* Aqui o termo pluma foi usado como adaptação ao português do inglês *plume*.

época e a técnica permitiu uma análise multielementar semiquantitativa, o que era difícil de se obter por outros meios. Como consequência, o número de postos de trabalho que envolviam o uso desta técnica cresceu rapidamente entre 1964 e 1965, sobretudo em geologia, mineralogia e metalurgia. (70) Rosan e seus colaboradores foram um dos pioneiros no desenvolvimento da técnica e em 1964 (71) apresentaram pela primeira vez um espectro LIBS obtido sem o auxílio de técnicas complementares para a obtenção do plasma, dando vez a versão moderna da técnica LIBS, tal como é conhecida hoje. Neste artigo, foi incluída a primeira curva de calibração LIBS, demonstrando assim o seu potencial para a análise quantitativa. Desta forma, a técnica LIBS teve destaque como uma das ferramentas quantitativas e qualitativas com maior potencial na identificação multielementar em gases, líquidos e sólidos sob diferentes condições. A sua versatilidade permite continuar adaptando a técnica, inclusive em zonas extraterrestres; como feito em Marte pelo veículo automatizado *Curiosity*, que conta com um equipamento LIBS para analisar o solo marciano. (72-74) Algumas das mais comuns aplicações da técnica LIBS na atualidade (75) são mostradas na Figura 2.



Figura 2 – Amostras sólidas líquidas e gasosas podem ser analisadas pela técnica LIBS na atualidade, permitindo assim a sua aplicação em diversas áreas, como na agricultura, exploração extraterrestre, indústria e investigação forense.

Fonte: Elaborada pela autora.

### 2.1.1 A técnica LIBS

Como é mostrado na Figura 3, um sistema LIBS, independente das versões experimentais que existem atualmente, é composto de forma geral pelo (14):

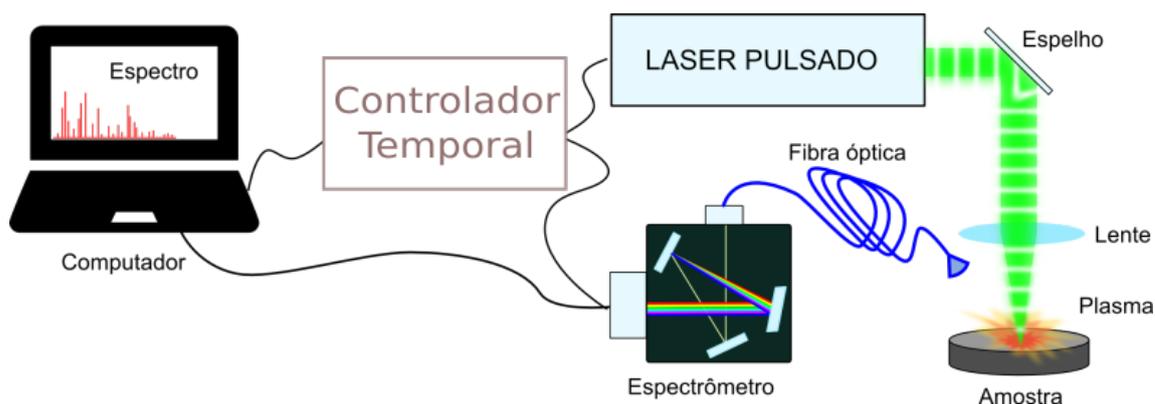


Figura 3 – Típico sistema LIBS. Pode-se observar o equipamento laser, os elementos ópticos que permitem a concentração do pulso laser em uma pequena região do material, a amostra, o espectrômetro que detecta a radiação emitida pelo plasma e o sistema de controle que permite a sequência temporal de todo o processo.

Fonte: Elaborada pela autora.

- **Laser:** o mais usado em sistemas LIBS é o laser pulsado, visto que permite a liberação de enormes quantidades de energia em curtos períodos de tempo (muito mais altas que um laser contínuo), o que permite uma ablação mais eficiente.

- **Sistema de controle:** Permite o controle de parâmetros importantes, é utilizado para o controle preciso da sequência temporal; permite também o controle do início do pulso laser, número de pulsos, intervalo entre os pulsos, instante de início de captura do espectro e tempo de aquisição.

- **Elementos ópticos:** composto de espelhos, cubos polarizadores, lâminas polarização e lentes; é necessário para preparar a radiação e poder focalizar o feixe laser na amostra e assim concentrar os fótons em uma pequena área efetiva.

- **Amostra:** as amostras no LIBS variam, podendo ser líquidas, sólidas ou gases. No caso dos sólidos, existe uma ampla gama de aplicações para o LIBS, tanto em meios homogêneos como heterogêneos. Muitas vezes as amostras requerem certa preparação e em alguns casos, se opta por colocar as amostras em ambientes de pressão, temperatura ou atmosfera controlada para obter melhores resultados.

- **Espectrômetro:** Este equipamento é responsável pela separação e medida dos componentes do sinal espectral (ou seja, fornece a informação da intensidade do sinal em função do comprimento de onda). O espectro contém as informações da composição da amostra e das condições físicas nas quais esse sinal foi obtido (por exemplo temperatura do plasma) A finalidade da aplicação da técnica LIBS é a obtenção de um sinal que permitirá uma análise (qualitativas, semiquantitativas e/ou quantitativas) da composição da amostra. No caso de análises quantitativas e semiquantitativas, esta análise é realizada mediante a construção de algum modelo matemático.

Em um modelo bastante simplificado no qual considera-se o sinal do plasma obtido

por LIBS em uma amostra sólida, o sinal  $S$  detectado do plasma é dada por (16),

$$S = A_{ij} f_{\text{int}} f_{\text{ext}} f_{\text{det}} \quad (2.1)$$

onde  $A_{ij}$  é o coeficiente de Einstein e está relacionado probabilidade de transição espontânea da linha espectral e ao tempo de vida no estado excitado,  $f_{\text{int}}$  está relacionada à ablação e vaporização do material,  $f_{\text{ext}}$  se refere aos mecanismo de excitação e ionização e  $f_{\text{det}}$  é uma função caracterizando a eficiência da detecção. A forma da linha espectral pode ser aproximada por um perfil gaussiano, lorentziano ou de Voigt (combinação de gaussiana com lorentziana). A geração do plasma é muito complexa e suas propriedades são fortemente dependentes da instrumentação empregada e da matriz da amostra analisada. No entanto, para se entender cada uma destas contribuições no sinal devemos entender um pouco da física do LIBS.

### 2.1.2 Física do LIBS

Apesar do funcionamento de um sistema LIBS ser relativamente simples, a física envolvida no processo completo é um fenômeno bastante complexo, envolvendo transições radiativas, colisões atômicas, iônicas e moleculares; equilíbrio termodinâmico de plasma e muitos conceitos que envolvem eletromagnetismo e descrição quântica da matéria; os quais serão abordados brevemente neste capítulo. Para uma descrição mais detalhada da fenomenologia da técnica LIBS, o leitor pode consultar as referências. (14 - 16, 25, 45 - 46, 48) É importante se levar em consideração estes fundamentos, já que uma melhor compreensão da técnica permite conhecer os parâmetros adequados que devem ser usados para a otimização da mesma e também para uma melhor interpretação dos resultados obtidos. Assim:

- Como primeiro ator no processo de espectroscopia LIBS, se tem a radiação laser que gera o plasma, quando incidida na amostra. Assim, é necessário conhecer em primeiro lugar as características e parâmetros desta radiação laser, para então averiguar as melhores condições da formação e excitação do plasma. Uma inadequada escolha dos parâmetros do laser pode levar a limitações da técnica, como baixa relação entre o sinal e ruído.
- Em segundo lugar, é importante se ter uma noção sobre as características do plasma gerado pela radiação laser, sua formação e evolução temporal; visto que é através da detecção da radiação emitida pelo plasma que são obtidas as informações da amostra.
- Por último, é necessário se observar as características particulares de cada amostra sendo analisada, já que isto levará a uma melhor interpretação do espectro obtido.

Para isso, as próximas subsecções abrangerão brevemente esses tópicos de forma sucinta. Para isto, esta seção será dividido em 3 grandes blocos: 1) A radiação emitida pelo laser, 2) a formação, evolução e características do plasma e 3) a detecção do espectro e

algumas informações a respeito do espectro obtido. A análise quantitativa do espectro obtido será discutida no Capítulo 3.

## 2.2 Radiação Laser

Existe uma grande gama de lasers, com variados meios ativos (sólidos, gases, corantes), contudo o princípio de funcionamento destes lasers é, de forma geral, o mesmo. A quantidade de aplicações que faz uso do laser se expandiu exponencialmente durante os anos, alcançando a indústria, medicina, pesquisas científicas e aplicações tecnológicas. Sem a ajuda do laser, muitos campos na física fundamental e na química atual não teriam sido desenvolvidos, como a física atômica, óptica não linear, detecção astronômica; experimentos nos quais é imprescindível a utilização de frequências de radiação muito específicas, que somente são possíveis de serem obtidas mediante o uso de lasers. (77) Como dito anteriormente, nos dias atuais é possível se ter acesso a lasers contínuos e pulsados, os últimos tendo durações de pulso que variam desde os milissegundos ( $10^{-3}$  s) até os attosegundos ( $10^{-18}$  s). (78) Algumas características importantes do laser são (66):

- **Monocromaticidade.** A energia do fóton determina seu comprimento de onda através da relação  $E = hc/\lambda$ , onde  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz e  $\lambda$  é o comprimento de onda. Um laser ideal é capaz de emitir todos os fótons com a mesma energia, e desta forma, com o mesmo comprimento de onda ou frequência. Ou seja, é perfeitamente monocromático, embora no caso de um laser real, este possui um pequeno intervalo de frequência ou energia, ou seja, uma largura de linha, determinadas pelos modos longitudinais da cavidade. A largura de linha de um laser tipicamente usado em LIBS costuma ser da ordem de dezenas de MHz. Na Figura 4 (a) é apresentado um gráfico comparando a largura de linha da emissão de um laser e de um LED e, em (b) é apresentado um esquema com os comprimentos de onda e frequências das ondas eletromagnéticas.

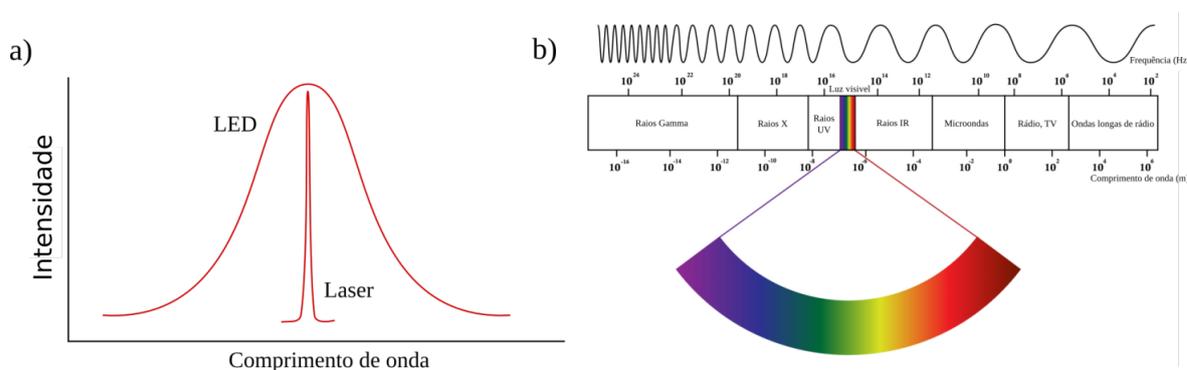


Figura 4 – Largura de linha de um laser e de um LED em a) e espectro eletromagnético em b).

Fonte: Adaptada de LED ... (79); LIFE...(80)

- **Coerência.** Além de ter o mesmo comprimento de onda, os fótons devem estar em fase, ou seja, coerentes. Uma característica que pode ser observada em ondas coerentes

é que podem criar padrões de interferência bem definidos. A representação clássica da radiação laser ideal é uma onda plana que se propaga com frente de onda plana ao longo de uma direção dada e onde cada plano perpendicular a esta direção experimenta a mesma amplitude de campo elétrico, magnético e fase a um tempo dado. Lembrando que uma onda plana é descrita pela equação 2.2. (66):

$$A(\mathbf{r}, t) = A_0 \exp(-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) + \varphi) + c.c. \quad (2.2)$$

onde  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda,  $\omega$  é a frequência angular da radiação,  $\varphi$  é a fase e  $c.c.$  denota o complexo conjugado

Na Figura 5 se pode observar em a) o perfil de intensidade de um feixe laser gaussiano, que é o perfil de intensidade mais comum em um laser comercial e em b) o campo elétrico e magnético de uma onda eletromagnética plana.

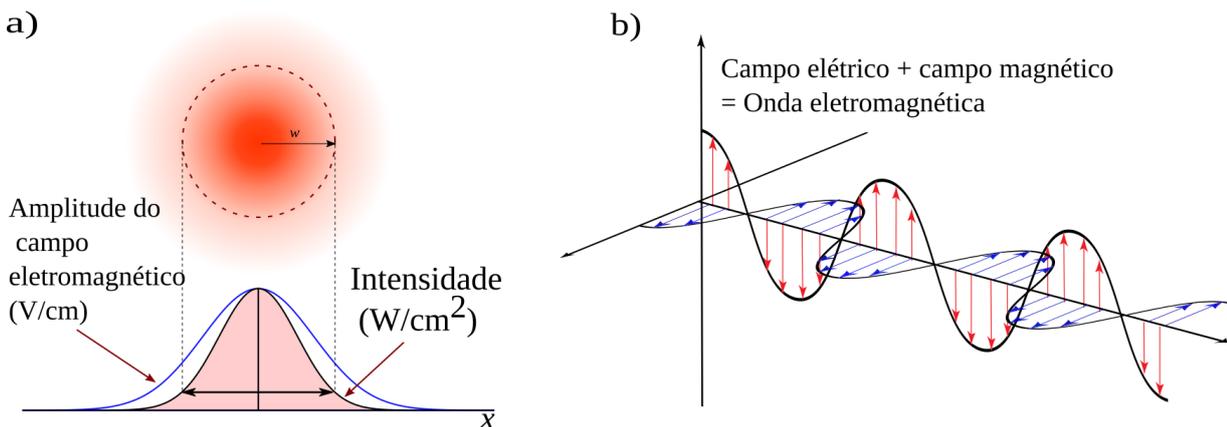


Figura 5 – a) Laser de perfil gaussiano. b) Propagação de uma onda eletromagnética plana.  
Fonte: Adaptada de GAUSSIAN... (81)

- **Modo.** As características da cavidade também influenciam diretamente nos modos transversais do laser, responsáveis pela distribuição de intensidade no plano perpendicular à direção do feixe. O feixe de um laser ideal tem uma seção transversal simétrica radialmente, seguindo um perfil gaussiano. Isso é chamado de  $TEM_{00}$  ou modo de saída fundamental. Os lasers podem produzir também muitos outros modos TEM, alguns dos quais são mostrados na Figura 6. Um laser pode emitir a radiação com um único modo transversal (laser monomodo) ou por um conjunto de diferentes modos transversais, que neste caso é chamado de laser multimodo. Na próxima subseção se abordará o funcionamento básico de um laser.

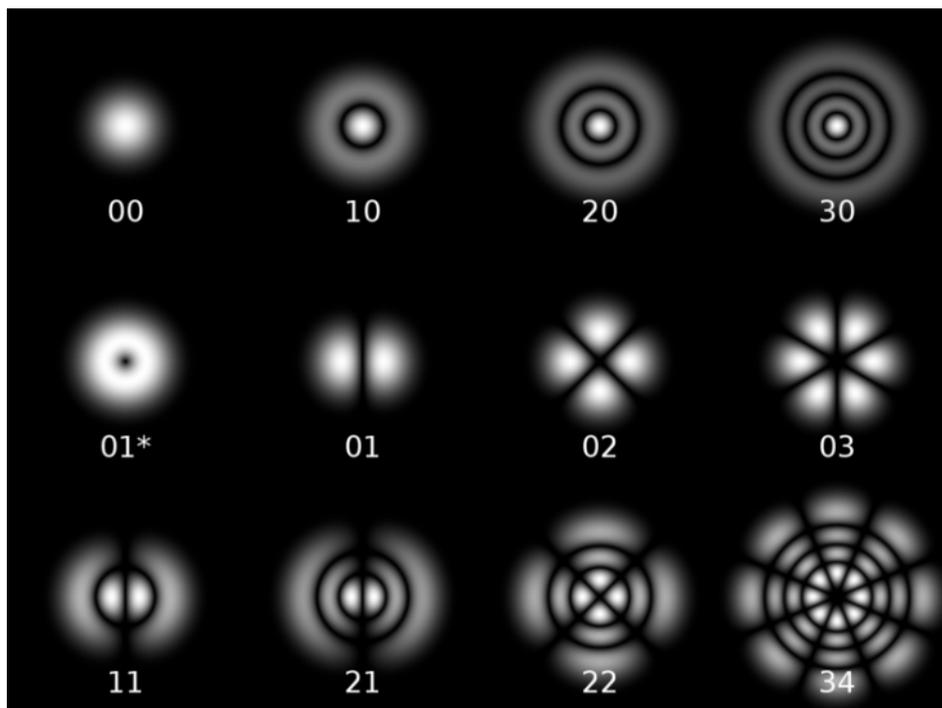


Figura 6 – Alguns dos possíveis modos transversais de um laser, em geometria cilíndrica, sendo \* a superposição do modo 10 e 01 .

Fonte: LASERS...(82)

### 2.2.1 Funcionamento do Laser

Para o funcionamento de um laser, é fundamental a ocorrência de dois fenômenos (66, 83):

- Inversão de população.
- Emissão estimulada.

Tipicamente, um laser opera amplificando a radiação desde uma fonte de luz existente. Esta fonte de luz pode ser gerada por diversos meios, sendo as mais comuns as ópticas e a elétrica. Como fonte de luz de bombeio mais comum se tem outra fonte laser ou uma lâmpada com algum gás. A fonte de bombeio elétrico pode ser via corrente DC (como no caso dos laser de diodo), ou por descarga elétrica (lasers de gases nobres), ou descargas de radiofrequências (como no caso do laser de  $\text{CO}_2$ ). No caso de uma fonte de luz incoerente (como um LED), a emissão da radiação é predominantemente decorrente ao fenômeno de emissão espontânea (Figura 7), no qual os átomos decaem de um estado excitado para um estado de menor energia, emitindo fótons em diferentes direções e energias. Se a partícula estiver num estado com energia maior que a do estado fundamental (estado de mais baixa energia do átomo), ele pode decair espontaneamente para um nível de energia mais baixo sem qualquer estímulo externo. Como resultado, ocorre a liberação de um excesso de energia (igual à diferença de energia entre os dois

níveis) como um fóton de luz. A frequência  $\nu$  do fóton emitido é dada pela relação de Einstein:  $\Delta E = h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\Delta E$  a diferença de energia do estado excitado e fundamental. Cada espécie de átomo e molécula excitado têm um tempo característico para emitir espontaneamente, que é o tempo médio que eles permanecem no estado excitado antes de decaírem para um nível de energia mais baixo. Por outro lado, no caso do laser, ocorre o fenômeno de emissão estimulada. Quando um átomo no estado excitado é iluminado por um fóton que tem a mesma energia da transição que ocorreria espontaneamente, o átomo pode ser estimulado a voltar ao estado de mais baixa energia e simultaneamente emitir um fóton com a mesma energia da transição e mesma direção do fóton incidente. Devido à tendência dos átomos e moléculas decaírem espontaneamente para os níveis de mais baixas energias, a população em cada nível diminui com o aumento de energia. Como o número de átomos no estado excitado é muito pequeno com relação ao do estado fundamental, o fóton emitido tem uma probabilidade muito maior de ser reabsorvido, fazendo a emissão estimulada insignificante, quando comparada com a emissão espontânea (no equilíbrio termodinâmico).

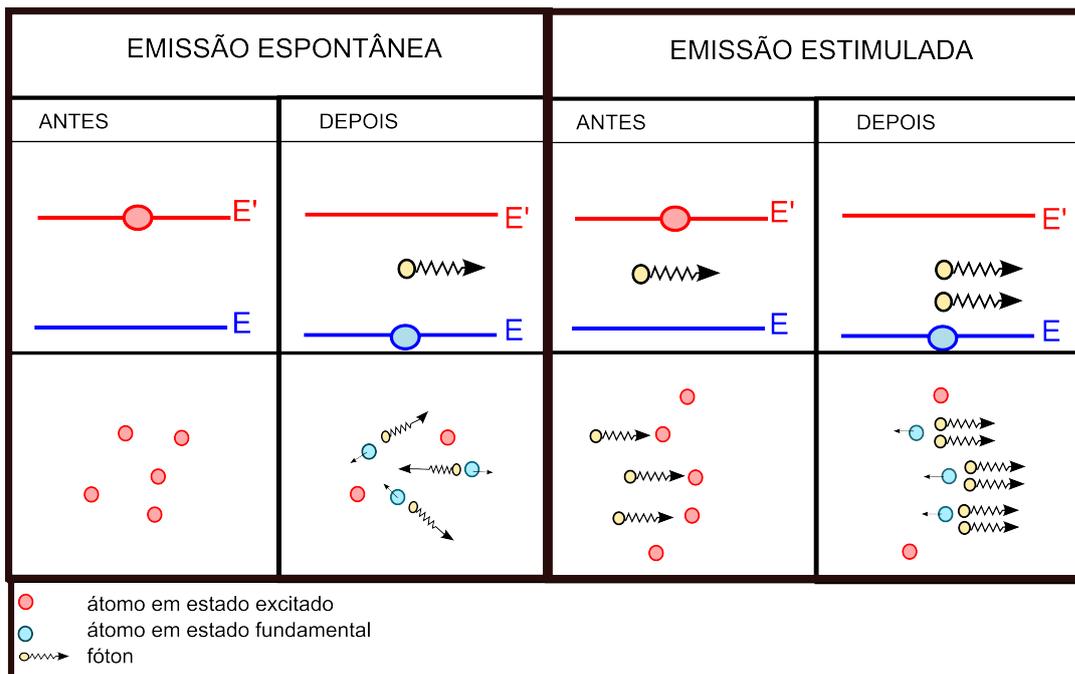


Figura 7 – Nos processos de absorção e emissão de fótons, a energia e momento são conservados, contudo na emissão espontânea a direção da emissão é aleatória (incoerente), enquanto que na emissão estimulada se produz fótons com propriedades idênticas aos fótons que desencadearam o processo.

Fonte: Adaptada de ZILIO. (83)

O mecanismo pelo qual a emissão estimulada pode se tornar dominante é tendo mais átomos no estado excitado que no estado fundamental, de forma que os fótons emitidos têm maior probabilidade de estimular a emissão do que serem absorvidos. Como esta condição é o inverso do que ocorre na situação de equilíbrio normal, ela é denominada de

inversão de população. (83) Havendo mais átomos num estado excitado que no fundamental, a emissão estimulada pode dominar, resultando numa cascata de fótons. A cascata resultante de fótons cresce, produzindo a amplificação da luz emitida. Se a inversão de população termina (a população do estado fundamental domina), a emissão espontânea se tornará novamente o processo favorecido. A cavidade do laser, também conhecida como o ressonador, é que permite a existência do laser. Uma cavidade laser é formada por duas superfícies refletoras, uma de frente para a outra, de forma a produzir retroreflexão. O meio laser (que pode ser um cristal, um semiconductor, corante ou um gás) permanece localizado no meio da cavidade ao longo do eixo óptico do ressonador. Desta forma, fótons que são emitidos espontaneamente em direções diferentes ao eixo óptico da cavidade são simplesmente perdidos e não contribuem no laser. Quando a luz laser é amplificada, algo de luz escapa da cavidade, no entanto no equilíbrio estas perdas são compensadas pelo ganho da cavidade pela ação dos fótons que transitam pela cavidade. Sendo assim, a saída do laser é a parte da radiação transmitida por um dos lados da cavidade. Em um laser ideal, todos os fótons saindo da cavidade são idênticos. A representação resumida destes processos envolvidos para obtenção da radiação laser é apresentada na Figura 8.

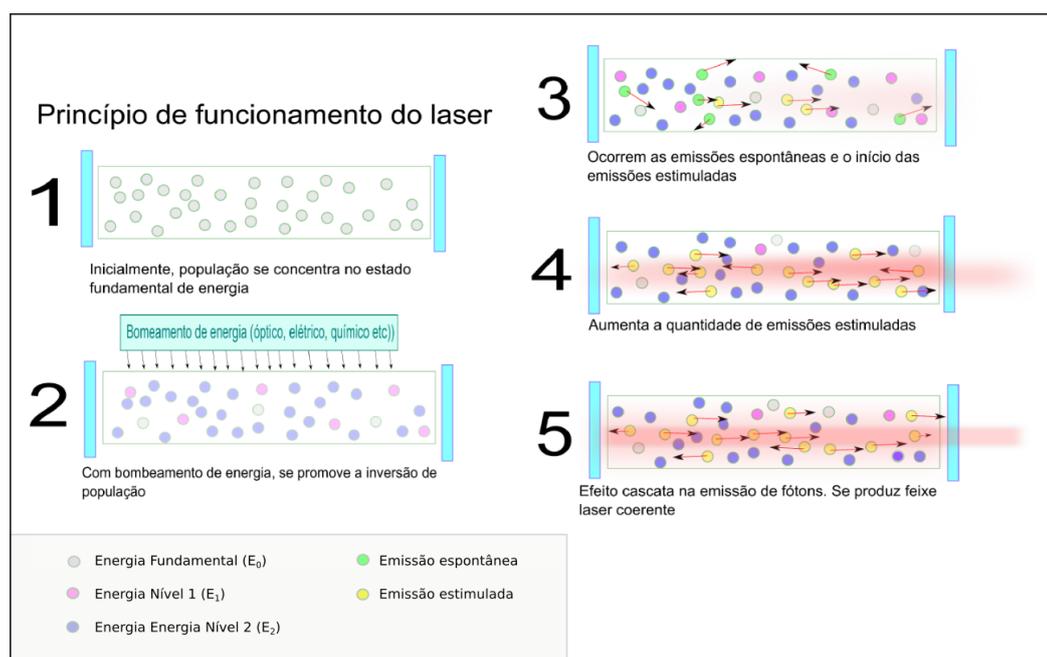


Figura 8 – Etapas gerais necessárias para funcionamento de um laser, no qual se observa a inversão de população e emissão estimulada.

Fonte: Adaptada de HOW... (84)

### 2.2.2 Laser pulsado

Alguns meios ativos só conseguem manter a ação laser por curtíssimos períodos de tempo, da ordem de nanossegundos, outros lasers podem operar de forma contínua e pulsada e alguns outros não podem ser operados de forma pulsada. Dentro deste contexto se

define como laser pulsado aqueles dispositivos que produzem pulsos entre 0,5 até 500 ns (pulsos menores são chamados ultrarrápidos). Estes regimes são úteis para realizar experimentos de alta resolução temporal, mas permitem também o processo de ablação. A mais importante característica do laser de nanosegundo é a capacidade de armazenar e liberar uma grande energia muito rapidamente, isto é, sobre a escala de nanosegundos o laser pode atingir dezenas de quilowatts até megawatts de potência no pico do pulso. É precisamente esta alta potência que permite o processo de ablação nos materiais.

A operação de uma laser pulsado de nanosegundos é substancialmente diferente de operar um laser contínuo. Para construir e produzir cada pulso a luz tem tempo para apenas poucas viagens completas na cavidade do laser, e uma cavidade simples de dois espelhos com um dos espelhos parcialmente transmissor (como a cavidade de um laser contínuo) não é capaz de produzir esses pulsos de altíssima energia em curtos períodos de tempo. A chave para produzir esses pulsos energéticos é armazenar a energia no meio ativo do laser impedindo o ganho e o processo de amplificação. Então, quando a energia armazenada está em seu máximo, a ação de laser é ativada rapidamente: a energia armazenada resulta em um ganho de laser (amplificação) extremamente alto que ocorre durante apenas algumas viagens de ida e volta, durante as quais um pulso gigante se acumula e é acoplado através do espelho parcialmente transmissivo. Este regime é chamado de operação com Q-switch (82) e pode ser conceitualizado como uma cavidade de dois espelhos com uma porta óptica localizada entre um dos espelhos e o meio laser (Figura 9).

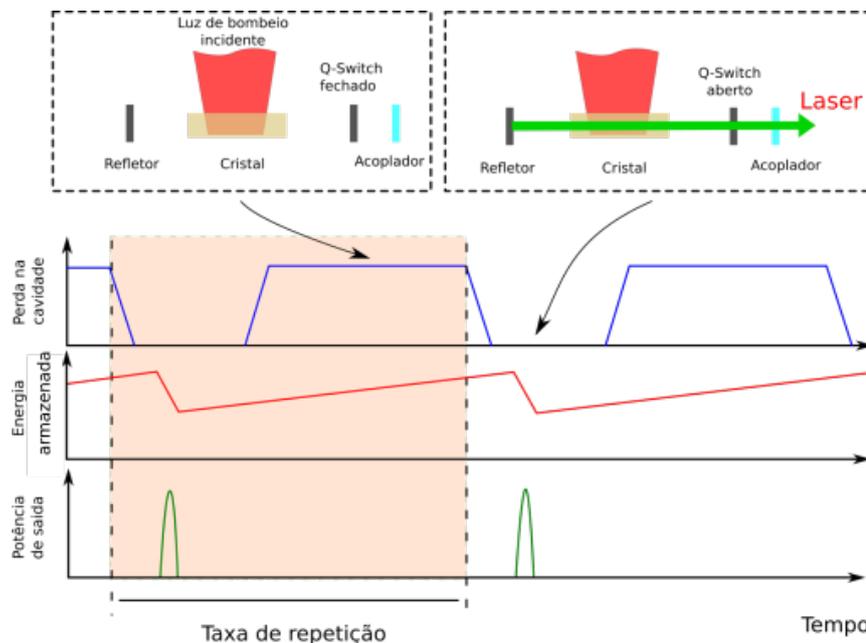


Figura 9 – Funcionamento do sistema Q-switched utilizado para formação de pulsos laser e distribuição da energia em função do tempo na cavidade.

Fonte: Adaptada de HOW...(82).

Quando a porta é fechada e o meio laser é bombeado, os fótons não podem circular

mais na cavidade, e a excitação dos átomos aumenta; assim que a porta é aberta, os fótons começam a se acumular através de emissão estimulada com um ganho muito grande em cada viagem de ida e volta; uma fração deles ( $\sim 20 - 40\%$ ) é acoplada pelo espelho parcialmente transmissivo. O resultado é um pulso com um tempo de subida muito acentuado e um tempo de queda lento, com uma duração típica de 0,5 a 500 ns. A duração do pulso depende de vários parâmetros, dentre os quais se pode destacar: o tipo de meio de ganho e a quantidade de energia que pode armazenar, o comprimento da cavidade, a taxa de repetição dos pulsos e a energia de bombeio. As lâminas Q-switch comumente usadas na indústria podem produzir potência média de até dezenas ou centenas de watts e taxas de repetição tão baixas quanto 10 Hz ou até 200 kHz. O dispositivo Q-switch pode ser um modulador acústico-óptico (AOM, pelas suas siglas em inglês *acousto-optical modulator*) ou um modulador eletro-óptico (EOM, pelas suas siglas em inglês *electro-optical modulator*).

### 2.2.3 Fluência e irradiância

É de suma importância estabelecer as definições de alguns termos muito utilizados para caracterizar a radiação emitida, como a intensidade, fluência, irradiância, potência, densidade de energia e densidade de potência. Um laser pulsado precisa ser caracterizado por quantidades que independam da duração do pulso ou energia do fóton que é usada. Por isso duas grandezas físicas que melhor se adequam para este propósito são a fluência (também conhecida como densidade de energia) e a irradiância (densidade de potência, ou como conhecida normalmente, intensidade). (85)

• **Fluência:** A fluência de um laser descreve a energia liberada por unidade de área. Normalmente a fluência tem unidade de J/cm. Para calcular a fluência se usa a seguinte equação:

$$\text{Fluência [J/cm}^2] = \frac{\text{Energia total do pulso [J]}}{\text{Área efetiva do feixe [cm}^2]} = \frac{E}{A} \quad (2.3)$$

• **Irradiância:** A irradiância descreve a potência máxima liberada por unidade de área. Tem unidades de W/cm e é dada pela seguinte relação,

$$\text{Irradiância [W/cm}^2] = \frac{\text{Potência do pulso [W]}}{\text{Área efetiva do feixe [cm}^2]} = \frac{E}{A \cdot \Delta t} \quad (2.4)$$

onde  $\Delta t$  é a duração do pulso do laser,  $E$  a energia liberada e  $A$  a área efetiva do feixe.

Pode-se notar que a fluência é igual à irradiância multiplicada pela duração do pulso. Os parâmetros de energia (fluência e irradiância) se relacionam diretamente com a interação com o material a ser ablado. O processo de ablação (seja este gerado por sublimação, erosão, explosão, fusão, etc) tem diferentes valores de *threshold* dependendo do

material. As mudanças efetivas na energia do laser estão relacionadas ao comprimento de onda e a duração dos pulsos, portanto, seria difícil analisar somente o efeito devido à energia. De maneira geral, a massa e a taxa de ablação se incrementam com a energia do laser. Os níveis típicos de *threshold* para gases são ao redor de  $10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> e  $10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> para líquidos, sólidos e aerossol. Em geral os valores de irradiância para gerar um bom plasma variam de  $10^9$  W/cm<sup>2</sup> e  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>. (14)

## 2.3 Plasma

Nesta seção serão abordados os mecanismos de ignição e evolução do plasma, bem como algumas características importantes do mesmo, como temperatura, densidade eletrônica, condição de equilíbrio termodinâmico local.

### 2.3.1 Ignição do plasma por laser

A radiação emitida pelo laser incide sobre a amostra e interage com a matéria através da transferência de energia do feixe laser para a amostra. Neste processo ocorre a ionização de átomos, quebra de ligações moleculares, excitação de átomos e moléculas para níveis energéticos mais elevados. Os principais mecanismos que sustentam o plasma gerado são a ionização/recombinação e a excitação por impacto eletrônico. Na Figura 10 temos um esquema representativo dos níveis de energia de um átomo e dos processos de excitação, decaimento e ionização dos átomos.

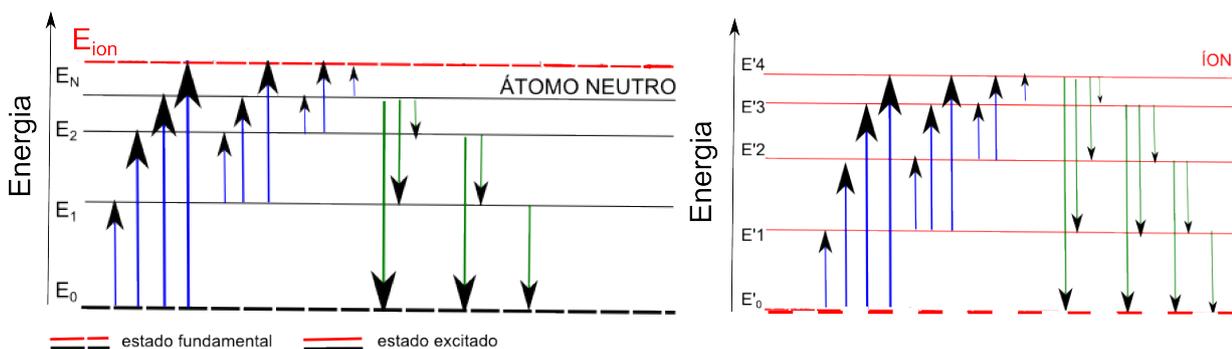


Figura 10 – Níveis de energia de um átomo e processos de excitação (em azul) e decaimento (em verde). O íon também poderia perder um elétron, ou seja, se tornar duplamente ionizado, contudo a energia necessária é muito grande e pode, portanto, não ser experimentalmente detectado. Segundo o NIST (86), para o potássio por exemplo, a energia de ionização é  $E_{ion} = 4.34066369$  eV e para ocorrer a dupla ionização a energia necessária seria de  $E'_{ion} = 31.62500$  eV.

Fonte: Elaborada pela autora.

A ablação, ou *breakdown* (referente a quebra de ligações químicas) é um processo complexo que se inicia por uma ionização multifotônica e se propaga por ionizações em efeito cascata. Quando a absorção de vários fótons supera a energia de ionização do material, em um processo chamado de **ionização multifotônica** (MPI do inglês *multiphotonic*

*ionization*), se produzem elétrons livres, que produzem a sucessiva ionização de átomos do material. As colisões entre os elétrons livres e os átomos neutros, são responsáveis pela produção de uma cascata de elétrons e a geração do plasma. Durante o processo de ablação descrito anteriormente, são liberados elétrons livres, que podem ser acelerados pela interação com a radiação, ou seja, os elétrons podem absorver a energia dos fótons aumentando assim sua energia cinética. Este processo é conhecido como **Bremsstrahlung inverso** e é desta forma que uma pequena quantidade de material é retirada da amostra, deixando nela uma cratera. O material ablacionado pode ganhar ainda mais energia e gerar um plasma induzido pelo laser através de duas formas principais:

1. Colisões de elétrons com átomos neutros. Os elétrons acelerados, caso tenham energia suficiente, podem induzir a ionização por colisões ao colidir com partículas mais pesadas. Desta forma, produziriam mais elétrons, podendo conseqüentemente gerar uma avalanche de ionizações.

2. Efeito de ionização por múltiplos fótons: Os fótons emitidos pelo laser e pelo processo de ionização por colisão dos elétrons produz uma série de ionizações. Através destes processos pode se fornecer energia suficiente para que a nuvem com o material ablacionado transforme-se em um plasma, com uma densidade de elétrons que varia na ordem de  $10^{16}$  a  $10^{20}$  elétrons/cm<sup>3</sup>. (14)

### 2.3.2 Características gerais do plasma

O plasma pode ser descrito como um meio eletricamente neutro de partículas livres neutras, positivas e negativas (átomos + íons + elétrons). Embora elas estejam livres no sentido de não estarem acopladas umas as outras, cada partícula é afetada com o movimento de outra, isto porque quando as cargas se movem, elas geram correntes elétricas com campos magnéticos que são percebidos pelas demais partículas. Desta forma pode se observar um comportamento coletivo, com muitos graus de liberdade. O plasma é considerado o quarto estado da matéria (esta descrição foi usada primeiramente por William Crookes, em 1879) porque apresenta um comportamento peculiar em relação as demais estados. (87-88) Ele possui as propriedades dinâmicas dos fluidos, como a turbulência, por exemplo, contudo um conceito fundamental para a descrição do plasma é este seu comportamento coletivo, que pode ser caracterizado por parâmetros como a temperatura e a densidade de elétrons. Como resultado de diferentes processos radiativos (e não radiativos), acontece no plasma a transferência de energia entre as diferentes espécies presentes. Um processo não radiativo envolve colisões entre as espécies, enquanto que os processos radiativos envolvem emissão e absorção. A seguir os três processos que normalmente acontecem com as espécies no plasma. (14)

1. Em primeiro lugar, ocorre o processo de ionização e ou excitação pela interação da radiação com a matéria e devido à elevada densidade de elétrons livres, estes podem

interagir com espécies excitadas e átomos neutros, gerando novos íons.

2. Esta ionização por colisão produz o segundo efeito, uma cadeia de ionizações consecutivas, em alguns casos, produzindo uma corrente elétrica.
3. Ocorre a emissão de luz pelo plasma devido ao decaimento de energia e cuja análise espectroscópica permite conhecer as espécies contidas no plasma. Além de todos estes processos, pode produzir dissociações moleculares, reatividade com superfícies, etc.

Os processos radiativos permitem normalmente a detecção dos elementos no plasma através da espectroscopia. Na natureza podem ser encontrados diversos tipos de plasma, cada um deles com diferentes características. As propriedades do plasma induzido por laser são dependentes da matriz da amostra, das características do laser e do ambiente que rodeia a amostra. A evolução temporal e espacial do plasma pode ser descrita pela densidade eletrônica e a temperatura eletrônica, cujo cálculo será descrito posteriormente. Na Figura 11 se observam as diferentes escalas de temperatura e densidade de elétrons, para plasmas de origens distintas. Uma vez que o plasma foi criado, este evolui durante algum tempo devido a colisões e processos radiativos, expandindo-se até a completa extinção. Este processo de expansão e extinção varia de acordo com os próprios parâmetros e características de plasma, tais como a sua temperatura e densidade de elétrons e as propriedades do ambiente circundante, como a pressão e a composição do gás ambiente. (85, 89)

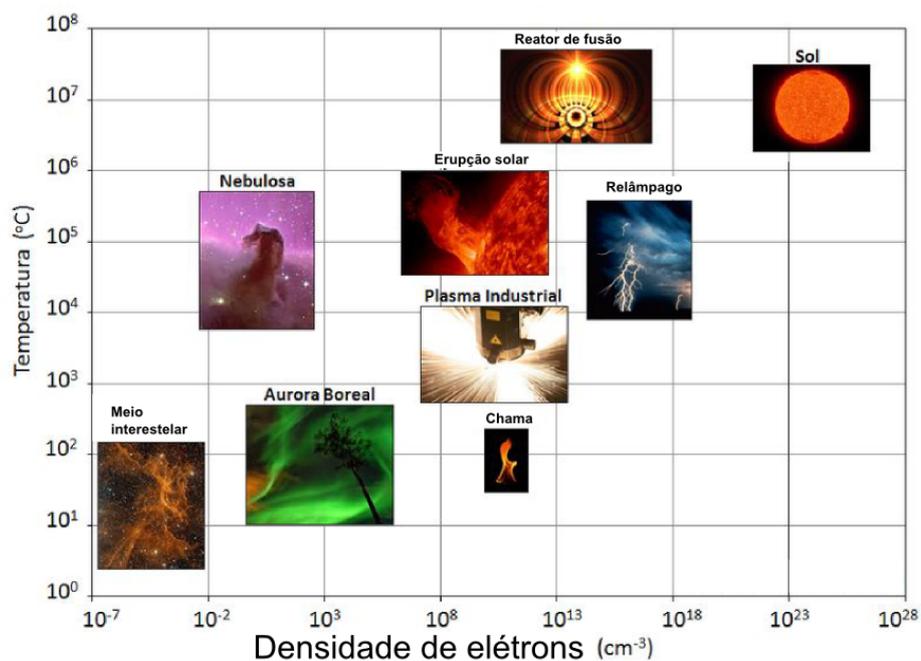


Figura 11 – Gráfico com diferentes exemplos de plasma e a ordem de grandeza de cada um deles em relação a temperatura e densidade eletrônica.

Fonte: Adaptada de THE PLASMA...(90)

Devido à influência de múltiplos parâmetros na dinâmica de plasma, o estudo do seu mecanismo de evolução é bastante complexo, por vezes difícil de se entender e não se tem ainda um modelo teórico bem determinado para tal. Neste caso, se assume que o comportamento do plasma é definido com a sua densidade eletrônica. Deste modo, se podem produzir basicamente três comportamentos diferentes, como descritos em (16):

1.  $n_e > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , podem ser obtidos valores elevados de densidade eletrônica momentos após a ablação que deu início a geração do plasma. Nesta primeira fase, o espectro obtido é formado principalmente por um contínuo de radiação e uma linha ampla e portanto, uma análise por espectroscopia neste regime em geral não é útil para extrair informações relevantes da amostra.

2.  $10^{16} < n_e < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , estas condições são normalmente encontradas quando o plasma é estudado por tempos mais longos, na ordem de centenas de nanossegundos após a ablação. Sob estas circunstâncias, o espectro de emissão obtido é dominado pelas linhas de emissão das espécies presentes no plasma e se comporta de acordo com a função de distribuição de Boltzmann. Nessa altura, considera-se que o plasma está sob equilíbrio termodinâmico local ou LTE (pelas siglas em inglês de local thermal equilibrium), e o espectro é útil para análise química por LIBS. As condições necessárias para o plasma estar em LTE serão descritas na seção seguinte.

3.  $n_e < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , normalmente o plasma não se encontra em LTE, as reações entre as espécies presentes no plasma com os gases nos arredores torna-se relevante e ocorre a produção de moléculas, as quais emitem radiação em bandas (ou seja, em um intervalo de frequências).

### 2.3.3 Equilíbrio termodinâmico local

Uma das formas para se calcular a densidade de elétrons e a temperatura é através estatística de Maxwell-Boltzmann. Contudo, para que a utilização da estatística seja válida, é necessário que o sistema esteja em LTE, visto que o plasma não é homogêneo e não seria possível determinar uma única temperatura e densidade para a região total. (14 - 15) Os elétrons, átomos, íons e moléculas formando a região pluma do plasma são descritos por vários tipos de energia (cinética, de ionização, de excitação, etc) e todos estes processos envolvendo o plasma teriam que ser caracterizados e balanceados por uma só temperatura se assumíssemos que o plasma se encontra em um estado de equilíbrio termodinâmico. Contudo, na realidade este estado de equilíbrio não acontece no plasma induzido por laser, devido a sua rápida evolução temporal.

O equilíbrio termodinâmico local ocorre quando as colisões são dominantes e as leis que descrevem a equilíbrio termodinâmico global são válidas. As transições ressonantes, caracterizadas pelos altos valores dos coeficientes de Einstein da emissão espontânea, são despovoadas muito mais rápido, em contraste à outras transições, o que resulta

em um desequilíbrio radiativo. Assim, consideramos só transições quânticas até certo nível para descrever a obtenção do equilíbrio quando o plasma está no estado de LTE. Inicialmente não é possível saber se o sistema se encontra ou não em LTE, portanto se calcula primeiramente a temperatura e a densidade de elétrons, para em seguida verificar com estas informações se o sistema obedece ao critério de McWhirter (91-92), e em caso afirmativo, validar os cálculos realizados. O critério de Mc Whirter é dado pela seguinte expressão:

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E_{mn})^3 \quad (2.5)$$

onde  $n_e$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) é a densidade eletrônica,  $T_e$  (K) é a temperatura eletrônica, e  $\Delta E$  (eV) é a maior energia da transição quântica para a qual a condição é válida. Este critério implica que os estados quânticos atômicos e dos íons são populados e despopulados principalmente devido a colisões. Quando esta equação é válida, a energia radiativa no equilíbrio pode ser desconsiderada e para cada parte do plasma é possível calcular uma temperatura que satisfaz as distribuições de Boltzmann, Maxwell e Saha. Este critério será só válido quando os íons e elétrons são as partículas que compõem o plasma em sua maioria. No caso do plasma estar em equilíbrio termodinâmico, suas propriedades, como por exemplo as populações relativas de níveis de energia e a distribuição da velocidade das partículas, podem ser descritas através do conceito de temperatura. Contudo o equilíbrio termodinâmico dificilmente poderá ser completo, principalmente no plasma induzido por laser, cujo período de tempo desde a sua formação até sua extinção é extremamente curto. Sendo assim foi estabelecida esta aproximação útil, o LTE que garante que o equilíbrio ocorra em pequenas regiões do espaço em um curto período, embora possa ser um pouco diferente de região para região. Isto ocorre depois de um número suficiente de colisões. Mesmo assim, nem todas as espécies podem estar em equilíbrio termodinâmico. É comum que as espécies pesadas (átomos e íons) e as espécies leves (elétrons) se equilibrem separadamente mais rapidamente e apenas depois entre si. A razão física fundamental é que a energia entre os parceiros de colisão é compartilhada de forma mais igual, mais perto das massas das partículas colidindo.

### 2.3.4 Temperatura e densidade eletrônica na estatística de Boltzmann

Uma vez sendo válida a condição para LTE, a distribuição de várias quantidades, incluindo velocidades de elétrons e populações de níveis de energia ou estágios iônicos, depende de uma única quantidade, a temperatura  $T$ . (92, 93) A função de distribuição de velocidade Maxwelliana  $f_M$  dos elétrons é:

$$f_M = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}, \quad (2.6)$$

onde  $m$  é a massa de elétrons,  $v$  a velocidade do elétron e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. As populações relativas de níveis de energia, sejam eles de origem atômica ou molecular,

são fornecidas pela distribuição de Boltzmann:

$$n_i^s = \frac{g_i}{U^s(T_e)} n^s e^{-E_i/k_B T_e}, \quad (2.7)$$

com  $g_i$  e  $E_i$  sendo os pesos estatísticos e a energia de excitação do estado  $n_i$  respectivamente.  $n_s$  é a densidade do número total de espécies  $s$  no plasma e  $U^s(T_e)$  é a função de partição interna das espécies  $s$  a uma temperatura  $T_e$ .

O cálculo da temperatura eletrônica  $T_e$  está baseado no método de Boltzmann para as linhas espectrais selecionadas. Pode-se derivar da distribuição de Boltzmann a intensidade da linha  $I_{ij}$ ,

$$I_{ij} = n_i^s A_{ij} = \frac{A_{ij} g_i}{U^s(T_e) \lambda} n^s e^{-E_i/k_B T_e}. \quad (2.8)$$

onde  $A_{ij}$  é o coeficiente de Einstein e  $\lambda$  o comprimento de onda da transição.

O método de Boltzmann requer informação sobre a intensidade de mais linhas elementares do mesmo elemento. Assim, se pode obter a temperatura, que é responsável pela distribuição da população das espécies entre estes estados quânticos. A proporção das intensidades de duas linhas é:

$$\frac{I'}{I} = \left( \frac{\lambda g' A'}{\lambda' g A} \right) e^{-\frac{E'-E}{k_B T}}. \quad (2.9)$$

Escolhendo duas linhas para as quais os valores  $g$ ,  $A$  e  $E$  e os comprimentos de onda são conhecidos e medindo as intensidades relativas, é possível calcular a temperatura pelo método de duas linhas. Se as linhas tiverem larguras de linha significativamente diferentes, as intensidades integradas são a medida de escolha (ou seja, a área do pico). Uma maneira de melhorar os valores da temperatura é usar muitas linhas simultaneamente e realizar uma análise gráfica, partindo da equação:

$$\ln \left( \frac{I_{ij} \lambda_i}{A_{ij} g_i} \right) = \ln \left( \frac{n^s}{U^s(T_e)} \right) - \frac{E_i}{k_B T_e}. \quad (2.10)$$

O método de Boltzmann pode ser descrito baseado na informação sobre a intensidade de várias linhas espectrais do mesmo elemento no mesmo estado fundamental ou de ionização, originado de diferentes transições quânticas. O gráfico do método de Boltzmann tem uma inclinação de  $-1/(k_B/T_e)$ , por isso, a temperatura do plasma pode ser avaliada usando regressão linear, sem o conhecimento de  $n_s$  ou  $U^s(T_e)$ . Para o cálculo da densidade de elétrons ( $n^s$ ) utiliza-se o coeficiente linear da reta descrita pela equação 2.10, ou seja,  $n^s = U^s(T) e^b$  onde  $b$  é o valor do coeficiente linear da reta e  $U^s(T)$  a função partição da espécie estudada. Vale ressaltar que a função partição depende da temperatura e em fins práticos, seu valor numérico pode ser encontrado no *NIST Atomic Spectra Database Levels Form.* (94)

Na estatística de Boltzmann se assume que o plasma é constituído de átomos em apenas uma única configuração, por exemplo, apenas átomos neutros. Para levar em consideração a

presença simultânea de átomos neutros e íons deve ser levado em consideração a correção proposta por Saha. (95)

### 2.3.5 Temperatura e densidade eletrônica na estatística de Saha-Boltzmann

A distribuição de Saha-Boltzmann das espécies atômicas e iônicas no estado excitados são descritas pela equação,

$$\frac{I_{mn}^+}{I_{ij}^0} = \left( \frac{\lambda_0 A_{mn}^+ g_m^+}{\lambda_+ A_{ij}^0 g_i^0} \right) \left( \frac{2(2\pi m_e k_B T_e)^{3/2}}{n_e h^2} \right) e^{-\frac{(E_{\text{ion}} + E_m^+ - E_i^0)}{k_B T_e}}, \quad (2.11)$$

onde  $h$  é a constante de Planck, os índices 0 e + se referem aos parâmetros das espécies atômicas e uma vez ionizadas, respectivamente.  $E_{\text{ion}}$  é a energia do primeiro potencial de ionização. Daqui, pode se obter,

$$\ln \left( \frac{I_{mn}^+ \lambda_+ A_{ij}^0 g_i^0}{I_{ij}^0 \lambda_0 A_{mn}^+ g_m^+} \right) = \ln \left( \frac{2(2\pi m_e k_B T_e)^{3/2}}{n_e h^2} \right) - \frac{E_{\text{ion}} + E_m^+ - E_i^0}{k_B T_e}. \quad (2.12)$$

A densidade eletrônica pode ser calculada da relação (14, 92, 93):

$$n_e = \left( \frac{2(2\pi m_e k_B T_e)^{3/2}}{h^2} \right) \left( \frac{I_{ij}^0 A_{mn}^+ g_m^+ \lambda_0}{I_{mn}^+ A_{ij}^0 g_i^0 \lambda_+} \right) e^{-\frac{(E_{\text{ion}} + E_m^+ - E_i^0)}{k_B T_e}}. \quad (2.13)$$

### 2.3.6 Evolução do plasma induzido por laser

Tipicamente o plasma é formado usando curtos pulsos de laser de alta energia, onde o alvo é exposto a uma irradiância maior que  $10^9 \text{ W/cm}^2$ . Esta irradiância é comum em experimentos de LIBS com lasers de nanosegundos. (14,16)

A evolução espacial e temporal do plasma é mostrado na Figura 12. O espectro analisado pode ser resultante de um único pulso laser ou por uma série de pulsos. Dependendo do tempo entre pulsos, os primeiros pulsos servirão apenas para limpar a amostra ou para intensificar o sinal obtido. Por fins didáticos é comum dividir todo o processo em etapas (14), conforme pode ser visto na Figura 13.

1. Um pulso laser em nanosegundos transmite alta potência em uma pequena área da superfície da amostra durante o impacto (na ordem de  $\text{GW/cm}^2$ ). Este estágio é a interação da radiação com a matéria. As partículas da amostra recebem a energia suficiente para se dissociarem, formando uma nuvem de moléculas, átomos, elétrons e íons, que foram removidas da amostra (processo chamado de ablação). Contudo estas partículas sofrem um grande aumento de sua energia cinética através das múltiplas colisões com os fótons da radiação, aumentando a temperatura desta nuvem de partículas. Durante este processo de aquecimento local também ocorrem diversos fenômenos, como fusão, vaporização e mudanças de estado energético do material ablacionado.

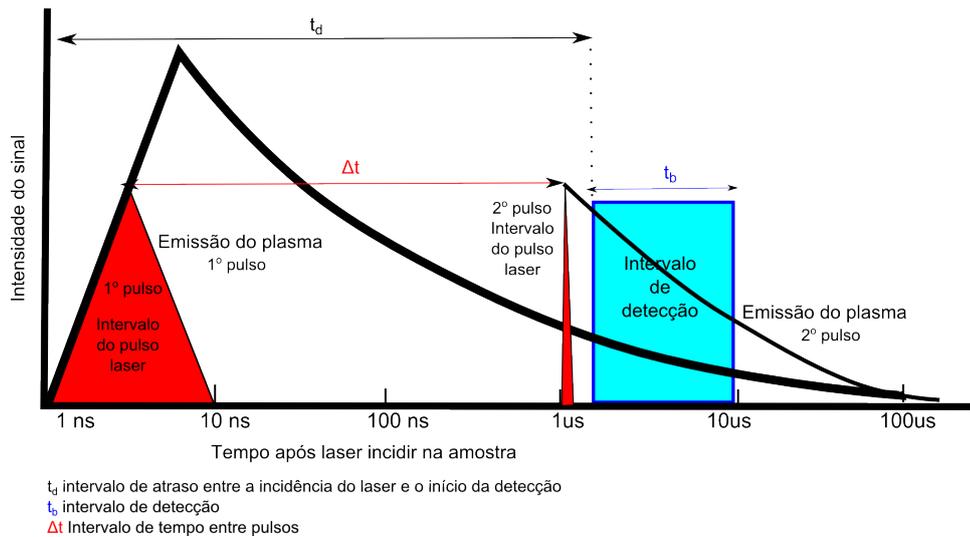


Figura 12 – Evolução temporal do LIBS. Podem-se ver as escalas de tempo para cada processo. Na primeira ilustração o processo com apenas um disparo de radiação laser e na segunda com uma bateria de disparos (no caso 2).

Fonte: Adaptada de CREMERS. (14)

- Esta nuvem vaporizada se expande no decorrer do tempo e isto acarreta uma compressão da atmosfera envolvente e a formação de ondas de choque. A interação radiação/matéria permite a formação desta nuvem de vapor com elétrons acelerados e quando a densidade eletrônica atinge valores da ordem de  $10^{18}$  elétrons/cm<sup>3</sup>, ocorre um processo de ruptura e formação do plasma devido a um processo de ionização por cascata ou por ionização multifotônica, dependendo da energia dos fótons. A formação do plasma tem grande dependência com a radiação incidente (comprimento de onda, regime temporal, fluência, irradiância), das propriedades físicas e químicas da matriz (condutividade, reflectância, composição química, estado de agregação das partículas, etc) e da atmosfera envolvente (pressão e composição atmosférica). Em seguida ocorre uma avalanche eletrônica provocada por colisões entre elétrons livres e ligados, promovendo assim um aumento de temperatura e conseqüentemente a expansão e emissão de radiação característica do plasma. Nos primeiros instantes a radiação emitida é predominantemente contínua, proveniente principalmente da recombinação de elétrons livres e íons e processos de troca de momento entre fótons e partículas (*Bremsstrahlung* inverso). Esta radiação de espectro contínuo também é conhecida como radiação de fundo. Como o espectro de radiação muda durante o tempo de vida do plasma, a escolha do instante para se iniciar a detecção do sinal é fundamental para se obter um espectro de boa qualidade.
- O laser deixa de interagir com a amostra e com o plasma, que passa a diminuir a sua temperatura. Desta forma o plasma diminui a sua radiação de fundo, visto que o processo de *Bremsstrahlung* diminui drasticamente, e sem a interação com o laser

as transições moleculares também diminuem e se torna possível começar a observar as linhas atômicas e iônicas.

- O plasma se expande (a velocidades em torno de  $\sim 10^5$  cm/s) e diminui sua temperatura (dezenas de kK) até restar apenas um vapor de partículas que se espalha em todas as direções e uma pequena cratera pode ser observada na superfície da amostra na região na qual o laser incidiu. Não existem restrições em nenhum material para poder-se formar plasma.

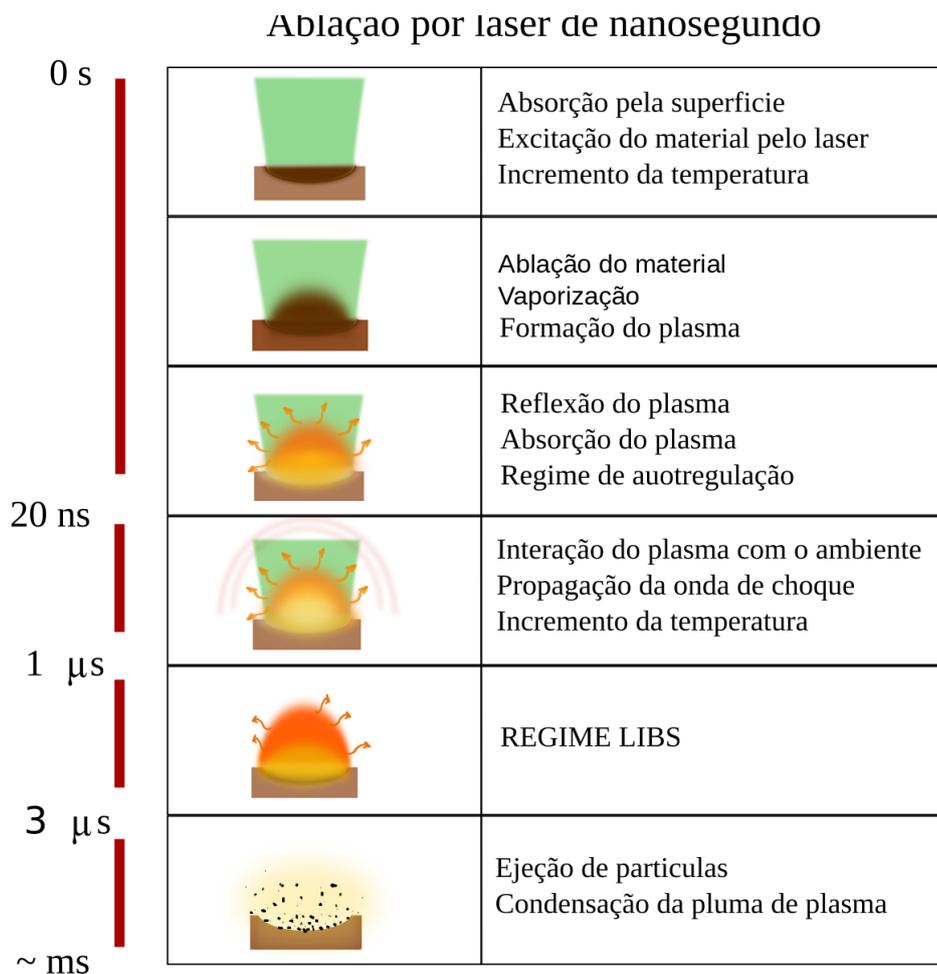


Figura 13 – Evolução temporal da radiação emitida pelo plasma.

Fonte: Adaptada de HARILAL. (97)

Por isso, um laser pulsado pode ser focalizado em líquidos, gases e sólidos. A irradiância limite do pulso laser que é necessária para gerar o plasma é definida como o limite do *breakdown*. Este limite varia de acordo com a substância a ser analisada, assim como com os parâmetros do pulso laser usado. A criação do plasma e suas propriedades tem direta dependência das seguintes variáveis: irradiância do laser, comprimento de

onda do laser, duração do pulso laser, interação radiação-matéria (limite do *breakdown*), ambiente, etc. A emissão do plasma evolui rapidamente no tempo, assim as medidas devem ser bem resolvidas temporalmente. Nos primeiros estágios da emissão do plasma, emissão contínua forte é observada; esta emissão não carrega informação valiosa para a análise. Com o incremento da janela de delay nas medidas de detecção do plasma, os elétrons e íons se recombinam enquanto o plasma resfria, e como consequência, a radiação contínua se faz mais fraca. Enquanto se observam as linhas espectrais e se analisam as suas intensidades se pode obter informação qualitativa e quantitativa. A tarefa de extrair informação quantitativa não é trivial. A intensidade das linhas espectrais dependem da quantidade de elemento presente no plasma e das propriedades da geração deste. Na seção 2.4.3 serão apresentados trabalhos discutindo a influência do comprimento de onda para análise de solo, visto que neste trabalho foram utilizados dois comprimentos de onda diferentes, contudo pode ser encontrado na literatura uma grande variedade de estudos verificando a influência de outros parâmetros para amostras de solo. (25,34,39)

## 2.4 Detecção e linhas espectrais

Nesta secção serão relatados o funcionamento de um espectrômetro e alguns fenômenos importantes que podem ser observados nas linhas espectrais, como alargamento das linhas, plasma opticamente fino, auto-absorção e efeitos de matriz. Os métodos para extrair informações sobre a composição elementar da amostra serão discutidos no Capítulo 3.

### 2.4.1 Espectrômetro óptico

Tomando como base a equação de Schrödinger e acompanhada de um conjunto de postulados fundamentais, a espectroscopia permitiu o entendimento das propriedades atômicas e moleculares, tais como: emissão, absorção, ligação química, potenciais de ionização, polarização atômica, magnetismo atômico e nuclear, etc. Da mesma forma que um humano qualquer tem uma impressão digital única, podemos diferenciar as espécies químicas através de seus níveis de energia, isto é, de seus espectros de emissão ou absorção. (98)

Através da análise espectroscópica da luz absorvida/emitada é possível identificar e determinar a concentração de diferentes espécies químicas. Esses espectros característicos ocupam uma porção ampla do espectro da radiação eletromagnética, desde a região das microondas (devido a transições rotacionais da molécula) ao ultravioleta (onde as transições eletrônicas provêm das camadas exteriores). Nessas regiões do espectro, os compostos moleculares/atômicos apresentam absorções provenientes de transições de elétrons ligados, vibracionais fundamentais combinadas com sobretons, bandas rotacionais e combinações vibrorotacionais. Essas características tornaram os experimentos de espectroscopia óptica fundamentais, e muitas vezes rotineiros em qualquer tipo de análise química e física. O

funcionamento de um espectrômetro baseia-se em efeitos provenientes de uma rede (ou grade) de difração. Uma rede de difração é um conjunto de fendas paralelas; com da ordem de centenas de fendas por milímetro. Cada fenda tem largura  $a$ , e separação entre duas vizinhas  $d$ . Se a rede é iluminada por luz monocromática de comprimento de onda  $\lambda$ , o padrão de difração é dado por:

$$I(\theta) = I_0 \left( \frac{\sin \alpha}{\alpha} \right)^2 \frac{\sin^2 N\beta}{\sin^2 \beta}, \quad (2.14)$$

com  $\theta$  o ângulo de observação ( $\theta = 0$  corresponde a observar na direção de propagação da luz que incidiu na rede), e:

$$\alpha = \frac{k_x a}{2} = \frac{\pi a}{\lambda} \sin \theta \approx \frac{\pi a}{\lambda L} x, \quad (2.15)$$

$$\beta = \frac{k_x d}{2} = \frac{\pi d}{\lambda} \sin \theta \approx \frac{\pi d}{\lambda L} x, \quad (2.16)$$

onde  $L$  é a distância entre a grade e o anteparo, e  $x$  é a posição do detector no anteparo (sendo que  $x = 0$  corresponde ao ponto onde o raio de luz iria incidir se não houvesse a difração). A Figura 14 mostra esse padrão de difração. Como  $N$  (que é igual ao número de fendas na região iluminada da rede) é normalmente da ordem de centenas ou milhares, os máximos principais (que ocorrem quando  $\sin \beta = \sin N\beta = 0$ ) são bastante intensos e estreitos, e a intensidade fora dos máximos principais é muito pequena. Dessa forma, o padrão de difração se torna na prática um conjunto de picos intensos.

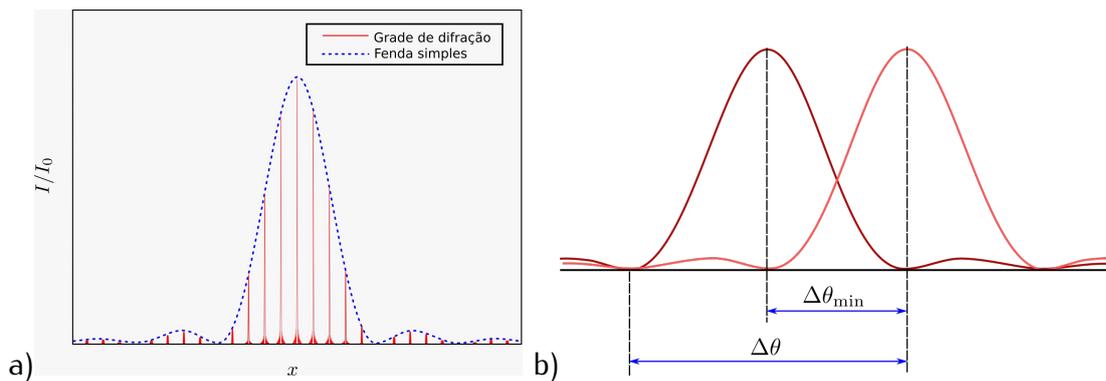


Figura 14 – a) Resolução por uma simples fenda e uma grade difrativa. b) Critério de Rayleigh.  
Fonte: Elaborada pela Autora.

A posição dos pontos claros (picos da Figura 14 a)) é dada por:

$$m\lambda = d \sin \theta \quad (2.17)$$

O inteiro  $m$  costuma ser chamado de ordem da difração. Se  $m \neq 0$ , a posição dos máximos depende de  $\lambda$ . Assim, se tivermos luz não monocromática, cada comprimento de onda será desviado por um ângulo diferente, produzindo a decomposição espectral.

O mesmo acontece em prismas, mas o uso de redes de difração tem uma vantagem: a separação angular pode ser aumentada construindo redes com um número grande de fendas (hoje existem grades com milhares de fendas por milímetro), sendo possível obter resultados muito melhores do que com prismas (que é limitado pelo fato de não existir materiais com índice de refração suficientemente grande na região do visível).

A informação de quão próximos dois comprimentos de onda podem ser para serem percebidos como pontos distintos é dada pelo parâmetro chamado poder de resolução. Para definir quando dois picos podem ser percebidos como distintos, usa-se o critério de Rayleigh: a distância mínima entre eles deve ser tal que o máximo de um coincida com o primeiro mínimo do outro, como mostrado na Figura 14 b). Isso significa que a distância deve ser igual à semi-largura do pico (a distância entre o centro e o primeiro mínimo, igual à metade de  $\Delta\theta$  na Figura 14 b))

Quando se tem dois comprimentos de onda,  $\lambda$  e  $\lambda + \Delta\lambda$ , a distância entre os picos (para uma mesma ordem de difração) depende da dispersão da rede: O fator de interferência tem um máximo principal quando  $\beta = \beta_{\max} = m\pi$ , e o primeiro mínimo adjacente ocorre quando  $N(\beta - \beta_{\max}) = \pm\pi$ , ou seja,  $\beta = \beta_{\max} \pm \pi/N$ . A largura a meia altura da linha é, portanto,  $\Delta\beta = \pi/N$ . Como  $N \gg 1$ , então  $\Delta\beta \ll 1$  e pode-se aproximar  $\Delta\beta \approx d\beta$ . Diferenciando a equação 2.17, se obtém:

$$\Delta\theta \approx \frac{d\theta}{d\lambda} \Delta\lambda = \frac{m}{d \cos \theta} \Delta\lambda. \quad (2.18)$$

Agora, pelo critério de Rayleigh, basta igualar as equações,

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN. \quad (2.19)$$

O poder separador é definido como a razão  $\lambda/\Delta\lambda$ , e é o inverso da separação relativa entre os comprimentos de onda no limite em que se pode distingui-los. Depende do número total de fendas iluminadas ( $N$ ), e da ordem da difração que está sendo observada ( $m$ ).

### 2.4.2 Espectrômetro com grade *Echelle*

Do francês, *echelle* que significa escada, é um tipo de grade de difração caracterizada por uma densidade de sulco relativamente baixa, mas uma forma de ranhura que é otimizada para uso em ângulos de alta incidência e, portanto, em altas ordens de difração. (99) As ordens de difração mais altas permitem uma maior dispersão (espaçamento) das características espectrais no detector, permitindo uma maior diferenciação desses recursos.

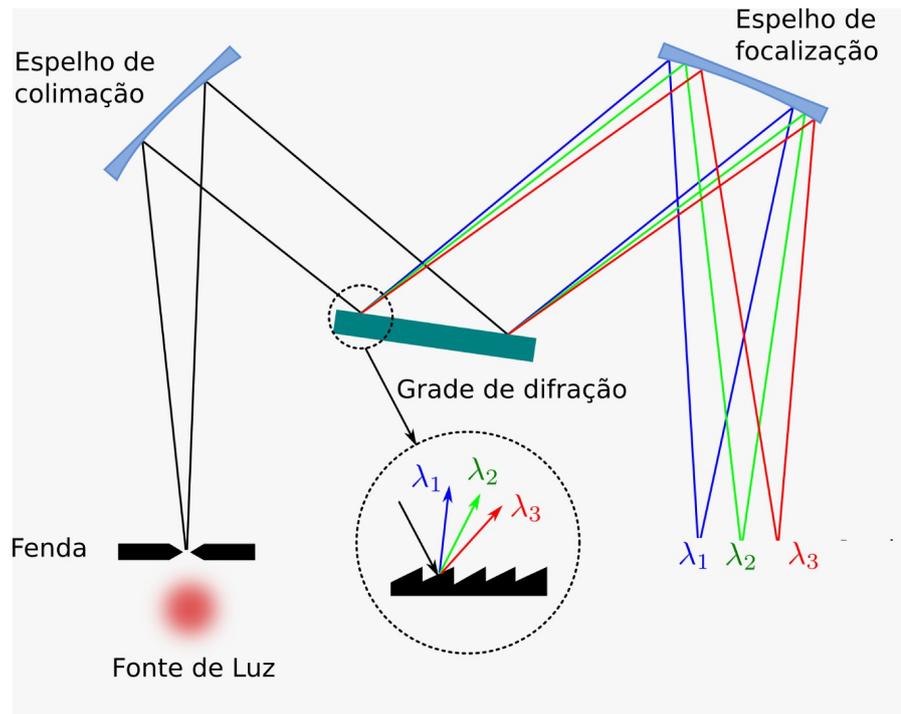


Figura 15 – Funcionamento de um espectrômetro com a grade de difração do tipo Echelle.  
 Fonte: Adaptada de OVERVIEW... (100)

### 2.4.3 Influência do comprimento de onda na formação do plasma

Existem diversos estudos realizados com o intuito de analisar a influência do comprimento de onda do laser na técnica LIBS e entre diversas pesquisas realizadas neste sentido, serão aqui citadas algumas que demonstram um pouco desta diferença na influência do comprimento de onda para diferentes materiais.

Poderia-se em um primeiro momento argumentar que o comprimento de onda do laser deve geralmente ser selecionado de modo que a absorção da radiação pela amostra seja grande neste comprimento de onda. No entanto, a blindagem do plasma (plasma *shielding*), aumenta como  $\lambda^3$ , sendo mais forte para comprimentos de onda maiores, portanto, na região do infravermelho e infravermelho próximo. Mais precisamente, a eficiência do aquecimento laser do plasma decresce como  $\lambda^2$  quando o grau de ionização é baixo; e com  $\lambda^3$  quando a ionização é grande. (58, 63, 101)

Por exemplo, Elsherbiny e Nassef (56), perceberam que ao incidir uma radiação laser de 532 nm sobre amostras de um mesmo tipo de papel escrito com diferentes marcas de canetas da cor preta era possível identificar diferenças no espectro e composição das tintas, o que não ocorria quando se utilizava o laser de 1064 nm (para o intervalo espectral de 400nm a 600nm). Eles atribuíram isto ao fato da tinta preta ter grande absorvância no infravermelho. Eles viram também que mudando a energia do pulso de  $\sim 25$  mJ para  $\sim 87$  mJ (ou seja, aumentaram a irradiância), passaram a notar o mesmo tipo de distinções para as canetas utilizando ambos os comprimentos de onda.

Em um outro caso de interesse (58), se avaliou a eficiência dos mecanismos de absorção de energia no plasma para dois comprimentos de onda durante a ablação de uma amostra de alumínio. Os autores observaram que o mecanismo primário da absorção laser e a ionização do vapor neutro relativamente frio (formado por ação do pulso laser), depende fortemente do comprimento: a 532 nm a ionização pode ser principalmente atribuída ao processo de Bremsstrahlung inverso de elétrons e partículas neutras, e conseqüentemente à ionização eletrônica, enquanto que a 355 nm (radiação UV) acontecem principalmente processos de fotoionização direta dos estados excitados no vapor (já que o processo de Bremsstrahlung inverso é menos eficiente para energias no UV que para energias na parte do espectro visível).

A eficiência da absorção de fótons no processo de Bremsstrahlung inverso é de forma que o plasma age como um escudo para a radiação laser evitando completamente que a última parte do pulso laser atinga a superfície alvo. Pulsos de menor duração (por exemplo da ordem de picossegundos) são esperados para produzir maiores quantidades de massa ablacionadas, provavelmente devido a eles não serem afetados pela blindagem que se forma quando os pulsos são de maior duração; e também devido ao fato que a fração de perda do pulso de energia para difusão térmica na amostra é muito menor que no caso de pulsos de nanossegundos. Alguns autores compararam as características de plasmas induzidos por lasers no UV e IR. (59) Sob as mesmas condições de pressão, o comprimento de onda UV é muito mais efetivo para ablacionar maiores quantidades de massa. Mais ainda, usando o quarto harmônico, as dimensões da cratera, e portanto, a quantidade de massa ablacionada é em maior parte independente do tipo de ambiente externo e dos valores da pressão, indicando que a blindagem da radiação é desprezível em este comprimento de onda. Quando se considerar a investigação da temperatura do plasma, os autores mediram no centro do plasma os mesmos valores ou usando 532 nm ou UV, observando uma queda mais pronunciada nas regiões laterais no caso do plasma induzido por UV. Em conclusão, os autores avaliam os resultados analíticos, e observam que os sinais emitidos com radiação UV não são lineares com a concentração do analito, ainda depois de comparar o sinal LIBS com as linhas de referência. Assim, é sugerido que os pobres resultados analíticos obtidos com UV podem ser devido à atomização incompleta do material ablacionado, e é demonstrado que a linearidade é obtida se o vapor ablacionado é reaquecido por um segundo pulso laser no IR. No entanto, observações diferentes têm sido reportadas por Berman e Wolf (54), no qual compararam os resultados analíticos obtidos na detecção de nitrogênio em água usando alternativamente 1064 nm e radiação UV (266 nm). Eles observaram que o espectro gerado pelo laser UV tinha uma baixa intensidade de radiação contínua, levando à uma melhor relação sinal ruído. Depois de se construir as curvas de calibração para as mesmas linhas espectrais, aquelas obtidas com radiação UV revelaram uma inclinação maior e deram um melhor valor do LOD (limite de detecção).

Em resumo, a escolha do comprimento laser é dependente da amostra a ser analisada.

Argumentos para escolha de um comprimento de onda específico existem para todos os casos, no entanto, o melhor é ainda se fazer esta análise para cada tipo de amostra a ser usada, pois a dependência dos efeitos da matriz não podem ser desconsiderados. (63)

#### 2.4.4 Alargamento das linhas espectrais

Outro efeito a se ter presente no plasma é a presença de campos elétricos locais nos primeiros estágios de formação do mesmo. Estes campos afetam as transições quânticas resultando no efeito Stark (deslocamento das frequências emitidas pelos átomos), o qual alarga as linhas espectrais. O alargamento Stark pode ser descrito como,

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = 2\omega \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right) + 3.5A \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right)^{1/4} [1 - BN_D^{-1/3}] w \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right), \quad (2.20)$$

com  $B$  sendo um coeficiente igual à 1.2 ou 0.75 para linhas iônicas ou neutras, respectivamente;  $w$  o parâmetro de impacto eletrônico, e  $A$  o parâmetro de alargamento. O primeiro termo no lado direito da equação representa as interações eletrônicas e o segundo vem das interações iônicas (este termo é desconsiderado em típicos experimentos LIBS), e a equação 2.20 para o hidrogênio fica,

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = 2w \frac{n_e}{10^{16}}. \quad (2.21)$$

A largura Stark da linha é então diretamente estimada como a largura da linha espectral selecionada. Por isso a densidade eletrônica pode ser diretamente calculada do alargamento Stark, método frequentemente utilizado devido a sua facilidade para a obtenção do resultado.

Outros efeitos que levam ao alargamento das linhas são, de forma geral, desconsiderados. Isto porque é o único proporcional a densidade do plasma, que por sua vez é muito alta. (14)

#### 2.4.5 Plasma opticamente fino e autoabsorção

A radiação emitida por um átomo pode ser absorvida por outros átomos presentes no plasma. Se a espessura óptica é muito pequena, isto é, o plasma é referido opticamente fino a absorção da emissão por ele é insignificante, o que significa que a emissão do plasma não é bloqueada ou absorvida por algum elemento dentro do plasma e contribui para a intensidade observada. (92)

Neste caso, a intensidade é diretamente proporcional à radiação emitida e a coluna de plasma na linha de detecção. Particularmente, no caso de linhas de ressonância, que são linhas que envolvem o nível de energia fundamental do átomo, a população do nível mais baixo é muito grande e é provável que a radiação seja absorvida. No caso de reabsorção, a linha é chamada opticamente grossa e não é válido se usar a abordagem anterior para

calcular a concentração elementar. Por isso é importante se considerar a espessura óptica das linhas para verificar a presença de efeitos de absorção, causando perfis de distorção, alargamento ou saturação picos.

#### 2.4.6 Efeitos de matriz

O espectro LIBS é fortemente afetado pelos efeitos de matriz da amostra. A composição da amostra é importante no processo de interação radiação-matéria e conseqüentemente nas características do plasma formado e do espectro de emissão deste. Em geral, cada matriz tem a sua própria curva de calibração. Por isso, deve ser considerado como reduzir os efeitos de matriz para evitar que estes possam mascarar as propriedades que se deseja medir. A técnica LIBS pode ser aplicada para uma grande gama de amostras, ou seja, matrizes diferentes. Além das características e instabilidades da radiação laser, deve ser levado em conta as características da amostra, como a textura, rugosidade superficial, umidade, porosidade, oxidação superficial, entre outros. Dependendo do que se tem o objetivo de observar, os efeitos causados pela matriz no espectro, podem ser indesejados e podem ocultar informações importantes, como por exemplo a concentração de elementos nas amostras. Tais efeitos de matriz correspondem a uma variação não linear na resposta (do espectro) obtida através da técnica realizada em um único sistema, nas mesmas condições de operação, a partir de uma substância a com a mesma concentração, mas com matrizes características diferentes. Desta forma, apesar das vantagens promissoras do LIBS, o efeito de matriz é considerado um limitante da técnica, portanto, a redução destes efeitos de matriz indesejados ainda é o objetivo de muitos trabalhos até o momento. (45 - 46, 101)



## 3 Modelos de calibração

---

No capítulo anterior foram abordados aspectos teóricos da física envolvida na técnica LIBS. Para a modelagem dos espectros obtidos (por qualquer técnica espectroscópica) é necessário construir modelos de calibração matemáticos. Neste capítulo são tratados os aspectos teóricos desses modelos. Como mencionado anteriormente, o objetivo final da técnica LIBS não é a obtenção do espectro de uma amostra, e sim a extração de informação qualitativa e/ou quantitativa, sendo feita através dos modelos matemáticos no caso das análises semiquantitativas e quantitativas. Para espectroscopia LIBS, onde tipicamente existe uma boa resolução para os espectros medidos correspondentes a um elemento, a diferença de outras técnicas como espectroscopia NIR por exemplo (102), é esperado poder se construir um modelo de calibração baseado só na contribuição do elemento analisado. No entanto, quando a matriz é complexa (com a presença de uma grande gama de diferentes elementos) como no caso do solo, há uma alta densidade de picos de elementos em pequenas regiões do espectro e ao longo do mesmo, o que a sua vez leva a efeitos de interferência. Neste caso, preprocessamentos do sinal podem ajudar para uma clara distinção dos picos correspondentes a diferentes elementos, mas em muitos casos um preprocessamento não é suficiente para pôr em evidência a contribuição de cada elemento no espectro de uma forma simples. (103) O espectro obtido pelo LIBS é usado para se obter a informação significativa em termos de presença ou ausência de certa espécie a ser analisada, usualmente a quantidade do elemento presente. A interpretação dos resultados obtidos a partir dos dados do espectro é levada a cabo formulando algum modelo de calibração no qual se compara os valores obtidos pela técnica LIBS com valores conhecidos obtidos de alguma técnica de referência, no nosso caso por FAAS e CHN. Aqui é importante destacar que um modelo de só uma variável (modelo univariado) poderia não funcionar para uma quantificação precisa dos elementos presentes na amostra se esta for de alta complexidade. Outros fatores que é importante se levar em consideração,

- a escolha dos parâmetros experimentais (que foram mantidos para a análise de todas as amostras, mas alguns podendo apresentar pequenas flutuações)

- do conjunto de amostras, no caso das amostras de solo, que tem altos efeitos de matriz próprios da sua variabilidade de elementos.
- A qualidade da técnica de referência em relação ao RMSE.

Por outro lado, nos modelos multivariados muitas das variáveis são difíceis de se caracterizar ou são desconhecidas, e portanto, técnicas de calibração inversa são preferidas, como será melhor explicado na seção de calibração multivariada. Na literatura comumente se pode encontrar muitas referências de técnicas chamadas quimométricas (do inglês *chemometric*). (??) A quimiometria é basicamente o uso de modelos matemáticos para a obtenção de análise química de certos dados, na maioria dos casos em espectros. Por isso, são usados muitas vezes complexos algoritmos de otimização de modelos matemáticos. O modelo mais simples (univariado) e os modelos multivariados baseados em análise linear da correspondência entre o valor de referência e o valor predito pelo modelo, serão discutidos em ordem de complexidade, desde o simples modelo de uma variável até o método de PLS no qual será focada a nossa análise de resultados posteriormente.

### 3.1 Calibração univariada

Este é o tipo de calibração mais usada para se caracterizar amostras de pouca complexidade (como metais, por exemplo), embora pode funcionar muito bem em algumas amostras com matriz bastante complexa como o solo, fertilizantes e matéria orgânica. (105-106) Para um sistema simples, a concentração pode ser modelada só com uma resposta (de forma geral a intensidade de um pico do espectro correspondente ao elemento analisado, a área deste pico, ou alguma relação matemática simples entre estas variáveis). Para uma amostra dada, o modelo de calibração linear tenta modelar a concentração de referência do elemento com o valor obtido a partir do pelo espectro num determinado comprimento por exemplo, da forma

$$y_{i,\lambda} = b_0 l + b x_i \quad (3.1)$$

com  $b_0$  sendo um termo de *offset*,  $b$  o coeficiente de regressão que caracteriza a inclinação da reta e que usualmente é o parâmetro mais importante do modelo. De forma geral, são usadas muitas amostras para se construir o modelo de calibração de forma a se obter uma melhor estatística dos resultados. Na notação matricial, um conjunto de amostras [1 2 3] com seus valores de referência  $x$  e com resposta medida  $y_\lambda$  se relacionam como,

$$\begin{bmatrix} y_{1,\lambda} \\ y_{2,\lambda} \\ y_{3,\lambda} \end{bmatrix} = b_0 l + b \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}, \quad (3.2)$$

onde  $l$  é o vetor coluna unitário. Para simplificar a calibração, podemos desconsiderar o fator de *offset*  $b_0$  se centrarmos os dados de forma que só o coeficiente é calculado

(tipicamente centrando no valor médio). (107) Usando o método dos mínimos quadrados podemos estimar,

$$\hat{b} = \frac{x^T y}{x^T x} = \frac{(x_1 y_{1,\lambda} + x_2 y_{2,\lambda} + x_3 y_{3,\lambda})}{(x_1 x_1 + x_2 x_2 + x_3 x_3)}, \quad (3.3)$$

onde  $\hat{b}$  é o coeficiente de calibração da reta que construirá o modelo. É conhecido que o cálculo dos mínimos quadrados é baseado na minimização do erro SSQ ( do inglês *sum of squares* ),

$$SSQ = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2, \quad (3.4)$$

onde  $\hat{y}_i$  é,

$$\hat{y}_i = \hat{b} \cdot x_i, \quad (3.5)$$

para cada amostra  $i$ . Este cálculo já considera que todo o erro quantificado é devido só a uma variável (neste caso). Um exemplo é mostrado na Figura16 onde uma curva de regressão para um modelo de calibração univariado foi aplicado para um conjunto de amostras de solo amazônico.

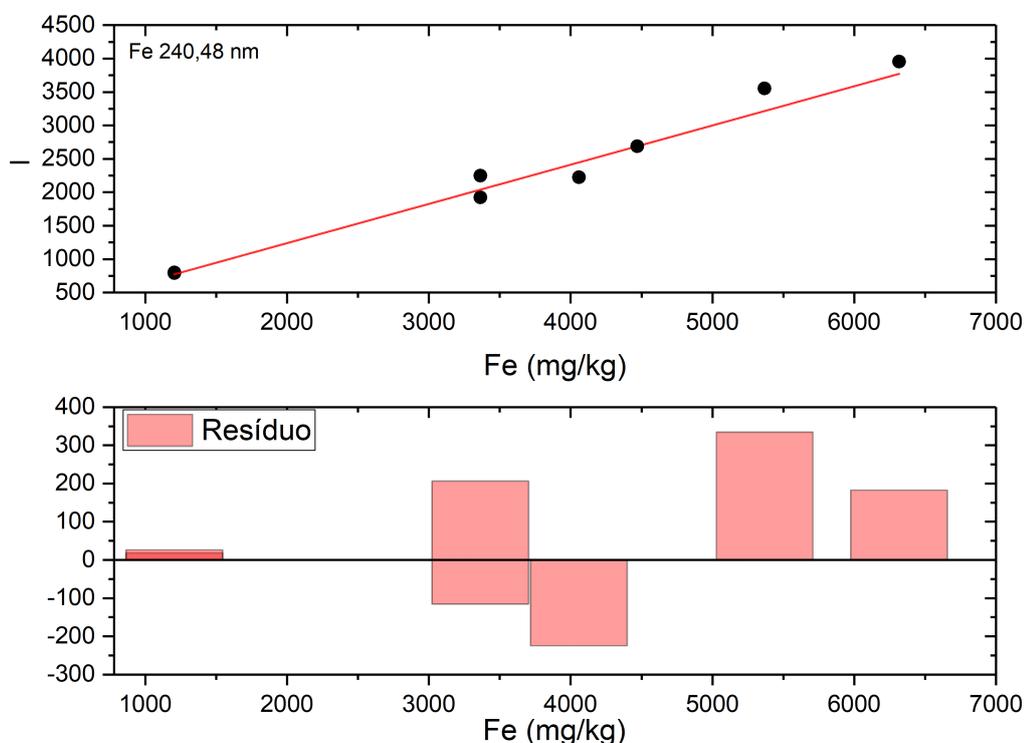


Figura 16 – Curva de calibração para quantificação de ferro (240,48 nm) utilizando modelo univariado e gráfico do resíduo.

Fonte: Elaborada pela autora.

## 3.2 Calibração Multivariada

Este tipo de calibração é usada quando um elemento não pode ser caracterizado com só um parâmetro obtido a partir dos dados do espectro. (108) A calibração multivariada utiliza um conjunto de mais de um parâmetro para formular um modelo de predição. Modelos multivariados são usados quando a resposta experimental obtida para uma espécie (espectro medido) depende de outras espécies presentes na matriz analisada ou efeitos de interferência, variações instrumentais, efeitos de matriz, etc; assim, o espectro é o resultado da superposição da resposta espectral de vários elementos e diferentes respostas a diferentes condições. Os modelos multivariados podem ser baseados em qualquer número de formas funcionais (por exemplo polinômios), sendo os modelos lineares os mais amplamente aplicados em espectroscopia. Modelos lineares podem ser facilmente entendidos com a álgebra matricial, desta forma pode-se entender um modelo para calibração multivariável linear como uma reta multidimensional (por exemplo, um plano em 2D),

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n, \quad (3.6)$$

onde  $y$  é a variável independente e determinada pela superposição linear da contribuição devido a  $n$  variáveis  $[x_1 \ x_2 \ x_3 \ \dots \ x_n]$ . É importante destacar aqui que os métodos mais versáteis para análise multivariada e mais usados em espectroscopia são métodos de calibração inversa. (109)

Diferentemente do método multivariado direto, o qual é uma extensão direta do método linear de uma só variável (chamado de mínimos quadrados clássico), a calibração inversa é aplicada quando se conhece o que está ocasionando a mudança da resposta no espectro. Ela utiliza o método matemático de regressão linear inversa, onde a concentração é modelada como função do valor espectral medido. Nesta formulação as intensidades espectrais servem como as variáveis independentes e a concentração do elemento (medida pela técnica de referência) é a variável dependente. A calibração inversa não precisa do conhecimento dos fatores que alteram o espectro medido, e por isso alguns fatores (como variações nas medidas, efeitos de matriz, etc) que são difíceis de se caracterizar-se com modelos diretos podem ser modelados muito bem. (46) É assim que nestes métodos podem-se usar seções do espectro no lugar de só umas poucas informações como seria o caso de um modelo multivariado direto.

Na análise multivariada, os métodos mais usados são os métodos de mínimos quadrados inverso (ILS, pelas siglas em inglês *inverse least square*), regressão por componentes principais (PCR, pelas siglas em inglês de *principal components regression*) e mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *partial least squares*). Além disso, os métodos de PCR e PLS tem a vantagem que as variações espectrais dos fatores contribuintes não precisam ser linearmente independentemente, simplificando com isto o cálculo e processamento de dados. Desta forma o problema de calibração de uma técnica espectroscópica se reduz a

construir estratégias matemáticas que permitam encontrar os conjuntos solução a diversos problemas algébricos. Afortunadamente, a estatística permitiu a construção de poderosos métodos matemáticos para a solução destes problemas para os casos do PCR, PLS e outros métodos de calibração (por exemplo os métodos NIPALS, SND, etc). A seguir serão descritos brevemente os métodos de calibração inversa mais comuns como o ILS o PCR e o PLS. Esta tese é focada no método do PLS, contudo, as bases matemáticas dos outros dois métodos são abordadas para uma melhor compreensão das técnicas de calibração inversa.

### 3.2.1 Mínimos quadrados clássico

A generalização do método de mínimos quadrados assume que (110),

$$x^T \mathbf{b} = y, \quad (3.7)$$

com  $x^T$  sendo um espectro medido,  $p^T$  um vetor de peso estatístico (de acordo com a concentração do elemento) e  $S$  é a matriz de componentes do espectro de cada constituinte na amostra que contribui na resposta espectral. O vetor  $x^T$  tem o tamanho  $n$ , onde  $n$  é o número de dados espectrais (número de pontos do espectro) e o vetor fila  $p^T$  tem o tamanho  $h$ , onde  $h$  é o número de componentes do sistema. A matriz  $S$  tem assim o tamanho  $h \times n$ . Experimentalmente se deve ter conhecimento de  $x^T$  e  $S$ , e o desejado é se achar  $p^T$ ,

$$p^T = x^T S^+, \quad (3.8)$$

com  $S^+$  sendo a pseudoinversa de  $S$ , definida como

$$S^+ = S^T (SS^T)^{-1}. \quad (3.9)$$

A pseudoinversa define uma inversa quando uma matriz não é quadrada. Achar  $p^T$  é basicamente achar a concentração de cada constituinte do espectro medido  $x^T$ . A maior dificuldade do método dos mínimos quadrados é se ter conhecimento de  $S$ , já que esta contém a informação da composição química da amostra, efeitos instrumentais, variações de temperatura, e outras informações que são difíceis de se ter a priori em espectroscopia. É devido á dificuldade de se aplicar métodos multivariados diretos que são preferidos os métodos inversos.

### 3.2.2 Mínimos quadrados inverso (ILS)

A técnica ILS basicamente modela a concentração como função do dado espectral na forma,

$$x^T \mathbf{b} = y \quad (3.10)$$

onde  $x^T$  é a matriz dos espectros,  $\mathbf{b}$  é o vetor dos coeficientes de regressão, e  $y$  os valores das concentrações medidas. Sendo assim,  $y$  é produto interno de uma matriz e um vetor,

e isto é simplesmente a projeção de um vetor numa matriz, isto é, o vetor dos coeficientes conhecidos do modelo de calibração. Podemos estimar o vetor  $\mathbf{b}$  como sendo

$$\hat{\mathbf{b}} = \mathbf{X}^+ \mathbf{y}, \quad (3.11)$$

onde  $\mathbf{X}^+$  é o pseudo inverso da matriz de valores espectrais  $\mathbf{X}$  (ou simplesmente o espectro analisado) ao qual corresponde os valores de concentrações conhecidas  $\mathbf{y}$ . O tamanho do vetor coluna  $\mathbf{b}$  será de  $n$  valores espectrais, o tamanho do vetor  $\mathbf{y}$  será de  $m$  amostras, e  $\mathbf{X}$  é uma matriz  $n \times m$ . Desta forma, o método de mínimos quadrados calcula a pseudoinversa de  $\mathbf{X}$  como sendo,

$$\mathbf{X}^+ = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T. \quad (3.12)$$

### 3.2.3 Regressão linear múltipla (MLR)

Conhecida como MLR pelas suas siglas em inglês *multiple linear regression*, utiliza mínimos quadrados para calcular o valor da pseudo-inversa (equação 3.12). Matematicamente o cálculo do termo  $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$  requer que a matriz  $\mathbf{X}$  seja estável à inversão, isto é, a matriz deve ser composta de colunas que são linearmente independentes. Outra característica de  $\mathbf{X}$  é que esta contém muitos mais pontos espectrais que amostras (isto é,  $n \gg m$ ), o que faz que  $\mathbf{X}$  esteja mal condicionada à inversão (não é quadrada ou quase-quadrada). Para solucionar este problema, uma das chaves do método de MLR é a seleção de subconjuntos de pontos espectrais para ser incluídos no modelo. No entanto, para espectros de múltiplas componentes tipicamente o MLR não tem uma boa performance por si só. Portanto, algumas modificações devem ser introduzidas no modelo matemático que considerem o espectro todo e não só subconjuntos e que façam possível a utilização de matrizes não ortogonais como são tipicamente os espectros medidos.

### 3.2.4 Regressão por componentes principais (PCR)

Conhecido como PCR, é um dos métodos mais usados em espectroscopia analítica. Este método faz regressão dos valores de concentração  $\mathbf{y}$  em matrizes dos vetores *score T*, no lugar do espectro original. (111) Os vetores  $\mathbf{T}$  tem de ser ortogonais, e por isso a matriz esta bem condicionada para o calculo da pseudoinversa, uma condição que o modelo MLS não tinha. Os *scores* podem ser calculados usando o algoritmo chamado PCA (análise de componentes principal, do inglês *principal component analysis*).

#### Análise por componentes principais (PCA)

Este algoritmo consiste no cálculo de uma matriz de covariância  $m \times n$  do dado espectral original da forma,

$$\mathbf{X}_{\text{cov}} = \frac{\mathbf{X}^T \mathbf{X}}{m - 1} \quad (3.13)$$

É uma prática comum centrar  $X$  na sua média antes deste cálculo (isto é, fazer uma translação dos dados o qual não muda a forma do espectro mas sim como este será tratado depois). Com isto,  $X_{cov}$  é decomposto em uma série de  $m$  vetores *score*  $t_i$  e de vetores *loading*  $p_i$  da seguinte forma,

$$X_{cov} = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_h p_h^T + e \quad (3.14)$$

onde  $t_i$  é o  $i$ -ésimo vetor *score* e  $p_i$  é o  $i$ -ésimo vetor *loading* para um total de  $h$  componentes. A matriz  $e$  é uma matriz residual representando a informação residual em  $X_{cov}$  que não é modelada. Cada vetor  $p_i$  é ortogonal para todos os outros vetores  $p$  (ou seja, estes vetores não tem correlação entre si) e cada vetor  $t_i$  é ortogonal aos outros vetores  $t$ . Assim se tem que a matriz  $T$  contendo todos os vetores  $t_i$  *scores*, e a matriz  $P$  contendo os  $p_i$  *loadings*. Desta forma, as matrizes  $T$  e  $P$  contém cada uma um conjunto de vetores linearmente independentes. Tanto os *scores* como os *loadings* podem ser calculados usando os algoritmos de decomposição por valor singular (SDV, *single value decomposition*) (112) ou NIPALS (do inglês *nonlinear iterative partial least squares*). (113) Ambas técnicas de avançada álgebra linear foram usadas neste trabalho só como parte do método computacional, onde existem pacotes prontos disponíveis, mas não exploradas em seus detalhes, assim para maior detalhe o leitor pode consultar a referência. (107) Cada vetor  $p_i$  tem um autovalor associado, isto é uma quantidade escalar baseada na quantidade de variância em  $X_{cov}$  descrita pelo vetor. Os *loadings* são usualmente ordenados de acordo a diminuir os autovalores de forma que  $p_1$  descreve a maior variação espectral e  $p_h$  a menor (esta é a razão de serem vetores de peso estatístico). A escolha do número de componentes  $h$  deve ser feita de forma que a variação de  $X$  corresponda ao elemento que é incluído no modelo. Depois que  $h$  componentes são modeladas com os vetores  $t$  e  $p$ , a variância residual  $e$  deveria conter só ruído ou variação pouco relevante. Escolhendo  $h$  adequadamente, se tem que  $T = [t_1, t_2, \dots, t_h]$  e  $P = [p_1, p_2, \dots, p_h]$  de forma que,

$$X_{mod} = TP^T \quad (3.15)$$

pela qual  $X$  é reconstruída com pouco ruído, já que esta nova matriz  $X_{mod}$  é quase a matriz original  $X$ . Neste aspecto, o PCA serve mais do que para um propósito. O método PCA oferece uma técnica de decomposição que pode ser aplicada para qualquer espectro (matriz) sem considerar sua dimensão ou grau de colinearidade entre os vetores coluna. A reconstrução de dados espectrais usando PCA efetivamente filtra ruído do espectro de forma que esta pode servir também como uma poderosa ferramenta de pré-processamento. (114)

### O método PCR

Agora, usando os *scores* e *loadings* obtidos pelo PCA, pode-se calcular a pseudoinversa de  $X$  quando aplicada na equação 3.12,

$$X^+ = P(T^T T)^{-1} T^T \quad (3.16)$$

O número de componentes  $h$  a serem incluídas em  $T$  e  $P$  pode ser escolhidas sob um número de critérios particular em cada análise. No caso ideal,  $h$  deve ser escolhida de forma a ser incluídos só fatores que modelam o elemento. Já que  $X_{cov}$  é agora construído de matrizes ortogonais, o coeficiente de regressão  $b$  pode ser calculado com mais facilidade. A concentração de um espectro desconhecido,  $y$  é então calculada da mesma forma que na equação 3.5, onde os *loadings* são usados para se obter os correspondentes *scores* (componentes principais).

### 3.2.5 Mínimos quadrados parciais (PLS)

Esta técnica é muito similar ao PCR, no entanto, a decomposição de matriz espectral é feita se utilizando um método que é uma versão modificada do PCA. Como visto anteriormente, a decomposição usada no PCA produz um conjunto de componentes baseado na modelagem da variação de  $X$ . A técnica PLS utiliza o vetor de concentrações de forma que as componentes mostram a variação em  $X$ , que é também correlacionada com  $y$ . Na decomposição PLS, os *scores* e *loadings* são calculados usando uma matriz de vetores  $W = [w_1 \ w_2 \ w_3]$  da mesma dimensão que a matriz de *loadings*  $P$ . Os vetores são construídos de forma a se melhorar as características espectrais para mostrar alta correlação com  $y$ . O primeiro vetor  $w$  é,

$$w_1 = \frac{X^T y}{\|X^T y\|}. \quad (3.17)$$

O primeiro vetor de *score*  $t_1$ ,

$$t_1 = X w_1, \quad (3.18)$$

e o do *loading*  $p_1$ ,

$$p_1 = \frac{X^T t_1}{\|t_1^T t_1\|}. \quad (3.19)$$

Com isso, o coeficiente de regressão correspondente ao primeiro fator é,

$$b_1 = \frac{y^T t_1}{(t_1^T t_1)}, \quad (3.20)$$

e a matriz residual é calculada como,

$$E_1 = X^T - t_1 p_1^T, \quad (3.21)$$

e se mais de um fator é usado no modelo PLS, o algoritmo começa de novo, calculando  $w_2$  usando  $E_1$  no lugar de  $X$ .

Outra diferença com o PCR é que a matriz  $T$  é calculada ao final usando  $W$  no lugar de  $P$ . Esta matriz  $W$  é muito similar à matriz  $P$  do PCA, mas tenta melhorar regiões de grande importância para o modelamento de  $y$ . No PLS, a matriz  $T$  é um conjunto de vetores ortogonais, mas as matrizes  $P$  e  $W$  não são necessariamente ortogonais. A expressão de  $X^+$  para o PLS é,

$$X^+ = W(P^T W)^{-1}(T^T T)^{-1} T^T \quad (3.22)$$

e o coeficiente de regressão para o PLS deve ser construído desde  $[b_1 \ b_2 \dots \ b_n]$ . Para um espectro desconhecido, o cálculo de  $y$  é feito como no PCA (isto é, os previamente calculados  $W$  e  $P$  são usados para calcular os *scores* para o espectro desconhecido, seguido da aplicação dos coeficientes de regressão linear na equação 3.7)

### Tamanho do modelo da calibração

Uma das maiores dificuldades quando se usa um método de calibração inversa como PCR ou PLS é se determinar o número de fatores usados no modelo final. De forma geral, se um método de calibração inversa é aplicada na matriz de dados  $X$ , o máximo número de fatores que podem ser calculados na decomposição da matriz é o menor valor de filas ou colunas. É muito comum em espectroscopia que a matriz  $X$  tenha muitas mais propriedades espectrais (colunas) e observações (filas) das requeridas para modelar o sistema. Por isso, deve se decidir o número de fatores requeridos para modelar o sistema. O modelo deve incluir fatores que são relevantes para caracterizar o elemento ou qualquer variação sistemática inerente aos dados. Além de certo ponto, os fatores diminuirão em termos da quantidade de informação espectral que eles descrevem, assim como na estrutura das suas formas (ou seja, passarão a ser ruído e não uma característica do sistema). Quando se usa PCR o critério de seleção do número de fatores pode estar baseado no limite de autovalores das componentes do PCA. Autovalores são a soma dos quadrados de cada fator e representam a quantidade de variância explicada por cada fator. Uma prática é se reter os fatores com autovalores maiores a 1. O método de seleção para o PLS geralmente envolve um incremento sistemático do número de fatores usados no modelos de calibração e calcula um erro em cada passo. Neste aspecto, pré processamentos nos espectros muitas vezes ajuda enormemente na obtenção de um modelo mais preciso como são aqueles baseados nos modelos SNV, MSC, ou filtros de baixa ou alta frequência. (107) Modelos com poucos fatores são menos complexos e mais simples de se interpretar, enquanto que modelos carregando muitos fatores produziram um sobre modelamento, ou seja, ali estarão elementos que não contribuem com o modelo (como ruído), portanto é necessário começar o modelamento desde um baixo número de fatores e ir aumentando até descobrir o mínimo número de fatores que dá um melhor resultado.

Uma regra aqui será sempre evitar modelos complexos carregando um número grande de fatores e tentar se encontrar o modelo mais simples possível. O PLS tipicamente usa a validação cruzada para estimar a performance da predição realizada. Desta forma, para evoluir a performance podemos usar o desvio padrão da calibração (RMSEC) e o desvio padrão da predição (RMSEP), definidas como,

$$\text{RMSEC} = \sqrt{\frac{\sum (c_c - \hat{c}_c)^2}{n_c - k - 1}}$$

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum (c_p - \hat{c}_p)^2}{n_p}}$$

onde  $c_c$  e  $c_p$  são as concentrações conhecidas do elemento na calibração e na predição respectivamente,  $\hat{c}_c$  e  $\hat{c}_p$  são as concentrações preditas pelo modelo de calibração para os conjuntos de calibração e predição.  $n_c$  e  $n_p$  são o número de espectros na calibração e na predição, e  $k$  é o número de componentes usadas no modelo PLS.

## 4 Metodologia

---

Neste capítulo será tratada a metodologia aplicada para a realização da técnica LIBS em solo. Primeiro, será abordado o procedimento utilizado para a obtenção das amostras de solo e elaboração de suas pastilhas, para que estas fossem analisadas no sistema LIBS. Em seguida será descrita a técnica de microscopia eletrônica por varredura (MEV), utilizada para a obtenção das imagens da cratera para comparar a massa ablada nos dois sistemas LIBS, de 532 nm e 1064 nm. Em sequência, é descrita a forma de obtenção das concentrações pelas técnicas de referência, que são técnicas reconhecidas por sua alta reprodutibilidade e precisão, neste caso a espectroscopia de absorção atômica (AAS) e a análise elementar CHN. Estas concentrações de referência possibilitarão a construção de um modelo de calibração para quantificar cada elemento estudado mediante a técnica LIBS. Será apresentado então o sistema LIBS experimental utilizado, assim como a metodologia utilizada para obtenção de alguns parâmetros de importância para o sucesso da técnica (como a fluência do laser). Por último, será mostrado o método de aquisição das medidas. Os resultados obtidos para a caracterização do plasma e quantificação elementar serão apresentados e discutidos no capítulo seguinte.

### 4.1 Obtenção das amostras

A região de coleta das amostras utilizadas neste experimento corresponde a uma área de pastagem em degradação, onde nenhum tipo de correção de solo ou controle foi realizado. Esta área está localizada na Embrapa Pecuária Sudeste - Fazenda Canchim, em São Carlos/SP à Rodovia Washington Luiz, Km 234. A altitude da região é de aproximadamente 850m e o clima local é considerado como tropical de altitude, que segundo a classificação de Köppen é o Cwa, clima quente com inverno seco. Na Figura 17 estão representados os 6 pontos de coleta de solo utilizados dos quais foram obtidas amostras em oito diferentes profundidades desde a superfície até 1 m abaixo de profundidade. Toda a logística da coleta de solos foi conduzida por uma equipe da Embrapa Pecuária Sudeste e Embrapa Instrumentação.



Figura 17 – Representação dos pontos de coleta do experimento a partir de coordenadas geográficas obtidas por GPS, nas quais foram coletadas amostras do solo em diferentes profundidades em cada uma das trincheiras.

Fonte: Adaptada de XAVIER. (115)

#### 4.1.1 Preparação das amostras

A preparação das amostras é uma parte importante para reduzir efeitos de irregularidade da amostra e assim se ter um espectro mais representativo quando se aplica uma técnica espectroscópica. No nosso caso, as amostras de solo foram maceradas e peneiradas consecutivamente por peneiras cada vez mais finas, até passarem por uma peneira de 150 Mesh, para se ter uma distribuição do solo com os elementos distribuídos da forma mais homogênea possível e assim reduzir algum possível efeito indesejado de matriz devido ao tamanho dos grãos. Isto é de grande importância se considerarmos que cada medida fornece o espectro característico refere-se a uma pequena região da amostra, onde o feixe laser incide). Na Figura 18 é mostrada a peneira de 150 Mesh utilizada e os instrumentos utilizados para moagem. Pequenas porções de solo, de aproximadamente 0,4 g foram colocadas em um pastilhador de aço inox com 1,2 cm de raio (conforme mostrado na Figura 19a)) e com a ação de uma prensa hidráulica foram submetidas a uma força correspondente a 4 toneladas por aproximadamente 30 segundos. Foram feitas 4 pastilhas de aproximadamente 50 mm de raio e 2 mm de espessura para cada amostra de solo, visto que seria necessário fazer várias medidas para cada configuração da técnica, permitindo desta forma se obter um melhor espectro médio de cada amostra.

Como a constituição elementar do solo é heterogênea, segundo Carvalho et. al. (116), quanto menores as partículas, menor a discrepância entre as medidas. Mesmo o solo peneirado a 150 Mesh, a amostra não é completamente homogênea e por isso se faz necessário um grande número de medidas para se obter um espectro característico de cada amostra através de um tratamento estatístico. O processo de pastilhamento das

amostras de solo tem a finalidade de obter uma amostra compacta e mais homogênea, em comparação ao solo sem nenhuma preparação. Além disto se obtém uma superfície mais lisa, para que as propriedades mecânicas da amostra em cada medida sejam o mais similares possíveis. Na Figura 19 é mostrada a prensa hidráulica, o pastilhador e uma típica pastilha elaborada no laboratório.



Figura 18 – As pastilhas de solo são elaboradas a partir de solo moído e peneirado. Aqui são mostradas o gral e pistilo usados para triturar a amostra, bem como as peneiras utilizadas.

Fonte: Elaborada pela autora.

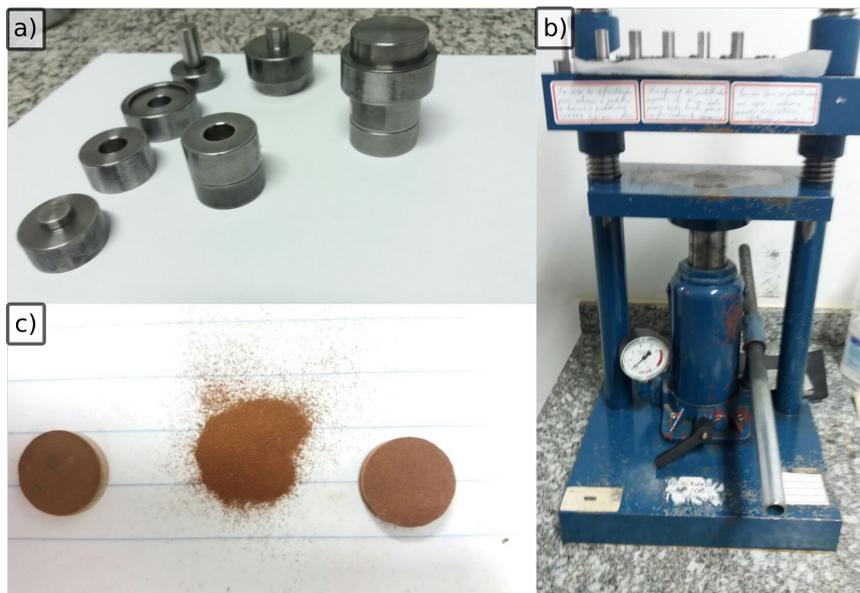


Figura 19 – Depois de processo de preparação do solo mediante o peneiramento, este é colocado no pastilhador de aço inox (a) e em seguida é aplicada uma grande pressão sobre a amostra com um prensa hidráulica (de capacidade de 10 ton) em (b). As pastilhas confeccionadas a partir do solo peneirado prontas para serem analisadas com a técnica LIBS (c).

Fonte: Elaborada pela autora.

## 4.2 Microscopia eletrônica de varredura

Um microscópio eletrônico de varredura de efeito de campo da JEOL, modelo JSM 6701 F foi utilizado para a obtenção de imagens da cratera gerada pelos sistemas LIBS de 532 nm e 1064 nm. Para a obtenção das imagens, a pastilha foi primeiramente revestida com ouro através de um dispositivo de pulverização catódica (LEICA EM SCD050) para aterrar os elétrons que atingem a amostra e evitar assim efeitos de carregamento ou calor durante a análise, que impedem a obtenção de imagens satisfatórias. Além disso, as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons uma vez que emitem muito mais elétrons que o material da amostra. (122) A partir da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas, como elétrons secundários, elétrons retro espalhados, raios-X característicos, elétrons Auger e fótons. Estas radiações podem fornecer informações sobre a amostra, como a topografia da superfície e a sua composição. No MEV os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários, que fornecem a imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução e os elétrons retro espalhados, que fornecem a imagem característica da variação de composição da amostra. Conforme pode ser visto na Figura 20, o MEV consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema redutor ou de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

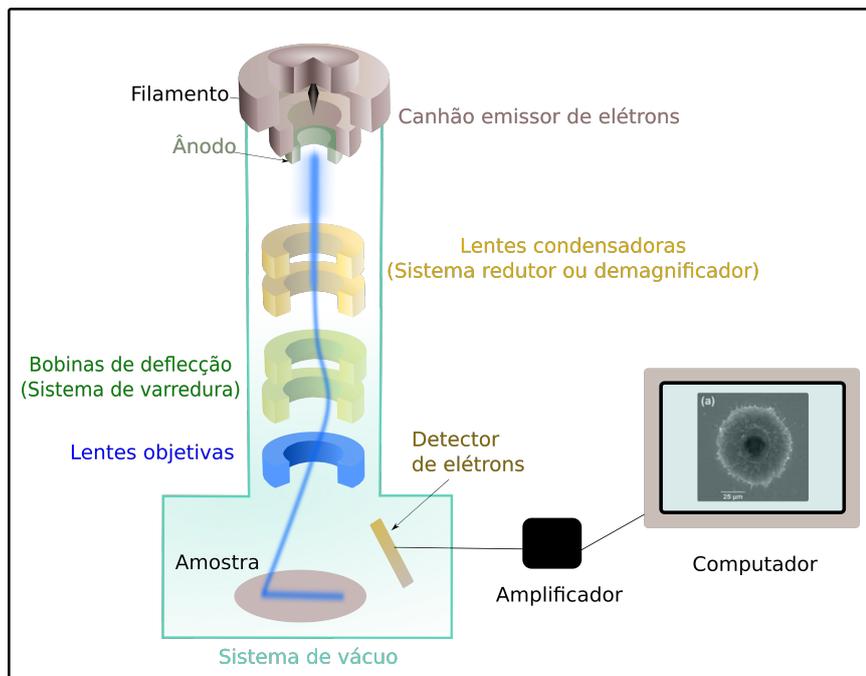


Figura 20 – Esquema ilustrativo dos principais componentes que constituem o MEV.  
Fonte: Adaptada de KESTENBACH. (122)

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia em

quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Os elétrons são emitidos do filamento (cátodo) devido à diferença de potencial entre ele e o ânodo. Existem diferentes fontes que podem ser utilizadas para emitir os elétrons, entre as termoiônicas destacam-se as de tungstênio e hexaboreto de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ), sendo que a primeira é a mais utilizada devido ao seu custo ser mais baixo, enquanto que como fonte de emissão eletrostática (*Field Emission Electron Guns* - FEG) normalmente é utilizado um monocristal de tungstênio na forma de um fio com uma ponta extremamente fina. O equipamento utilizado na obtenção das imagens das crateras foi do tipo FEG e este tipo de fonte produz excelentes imagens, como resultado da maior corrente e do menor tamanho do feixe eletrônico. Na Figura 21 é possível verificar as diferentes fontes de elétrons mencionadas anteriormente.

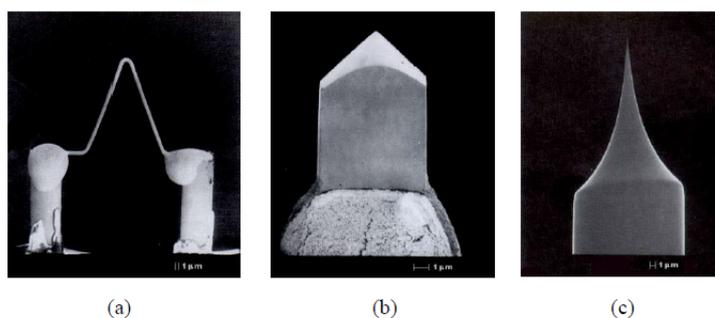


Figura 21 – Diferentes fontes podem ser utilizadas no MEV para emitir elétrons, onde em a) é apresentada uma fonte de filamento de tungstênio, em b) de hexaboreto de lantânio e em c) uma fonte de emissão eletrostática por meio de um monocristal.

Fonte: Adaptada de MALISKA. (117)

O feixe eletrônico gerado é então reduzido por várias lentes eletromagnéticas (através de um campo eletrostático ou de um campo magnético), com a finalidade de produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra. Este feixe é então defletido sobre a amostra por um par de bobinas eletromagnéticas, responsáveis pela varredura e focalizado pela lente objetiva. Vale ressaltar que as lentes referidas neste equipamento não são de cristal, como as utilizadas para reduzir ou focalizar feixes de luz, mas sim lentes eletromagnéticas formadas por bobinas que geram um campo eletromagnético que varia de acordo com a corrente a qual são submetidas. (117)

### 4.3 Técnicas de referência

Na Seção 4.1 foi descrita brevemente a metodologia utilizada para a confecção das pastilhas de solo, que serão utilizadas para a obtenção dos espectros da amostra na técnica LIBS. Contudo, para fazer a quantificação dos elementos mediante o LIBS, primeiramente é necessário se quantificar a composição elementar de um conjunto de amostras com alguma técnica auxiliar de grande acurácia, precisão e reprodutibilidade. A partir dos dados das concentrações do elemento de cada amostra pela técnica de referência, é possível se construir um modelo a partir do espectro obtido mediante a técnica LIBS. Tipicamente

este tipo de calibração envolve a intensidade ou a área do sinal espectroscópico de um elemento em particular obtido pelo LIBS, mas também pode envolver diversos diferentes parâmetros característicos do espectro, como é o caso quando se utiliza PLS para construir o modelo. Para definir a composição elementar das amostras de solo foram utilizados duas técnicas de referência, a análise elementar por CHN (do inglês *carbon, hydrogen, nitrogen*) e FAAS.

### 4.3.1 Medida da concentração de carbono com CHN

O carbono é um elemento de grande importância no ciclo de vida na terra e o seu estudo está em pauta em diversas discussões atualmente devido a sua importância no efeito estufa, por exemplo. Uma grande variedade de pesquisas está sendo realizada com o intuito de monitorar a concentração de carbono na atmosfera ou o seu armazenamento no solo. (115) Existem diversos métodos para se quantificar carbono em amostras de solo, contudo, aqui será abordada a técnica de medida de concentração de carbono por CHN que foi a usada neste trabalho de forma sucinta. Informações mais detalhadas sobre a técnica podem ser encontradas na literatura. (118-119) A análise elementar CHN é uma técnica instrumental utilizada para a determinação porcentual de carbono, (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) de uma amostra através da combustão seca. Para isto, a amostra é totalmente queimada para que os gases da combustão possam ser analisados. Para a determinação da concentração de carbono, hidrogênio e nitrogênio são analisados o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , respectivamente, provenientes da queima da amostra. Estes produtos da combustão são eluídos por uma coluna cromatográfica (119-120), conforme representado na Figura 22. Atualmente é a técnica mais confiável para a determinação de carbono no solo e pode ser utilizada como referência na estimativa de carbono por outras técnicas instrumentais. Não gera uma grande quantidade de resíduos químicos e também não exige muita preparação das amostras, contudo, o seu custo é elevado devido a troca das colunas cromatográficas, uso de gases de arraste e pela manutenção do equipamento.

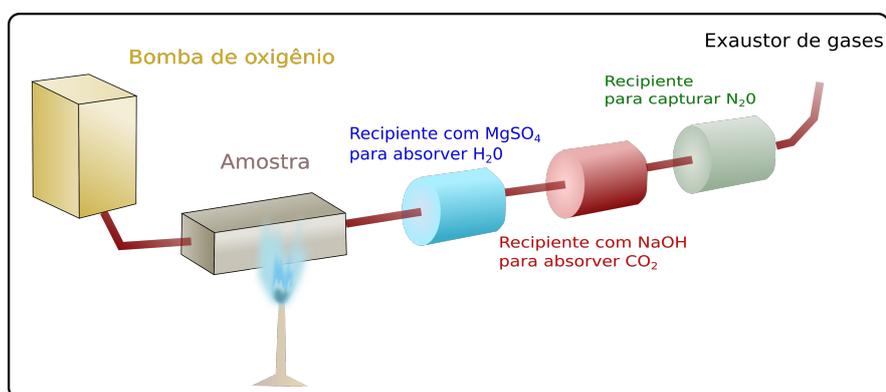


Figura 22 – Esquema representativo do funcionamento do analisador CHN.  
Fonte: Adaptada de ELEMENTAL... (120)

Para a análise das amostras utilizadas neste trabalho, foi utilizado um analisador Perkin-Elmer 2400 CHNS/O série II, pertencente a Embrapa Instrumentação. As amostras do solo foram moídas em partículas menores do que 0,15 mm, e depois se pesou diretamente em consumíveis cápsulas de estanho usando uma microbalança (Perkin-Elmer controlador de equilíbrio automático AD-6) que estava conectado ao 2400 CHNS/O para aquisição direta de massa. As cápsulas foram então fechadas e inseridas dentro do forno. Todos os resultados da análise elementar foram calculados com referência ao conhecido valor C de acetanilida, um padrão orgânico cuja composição elementar é conhecida.

### 4.3.2 Medida da concentração elementar com FAAS

Existem vários métodos de análise que podem ser utilizados para a obtenção da concentração elementar do solo, sendo que o FAAS foi a técnica escolhida para a obtenção das concentrações de potássio, magnésio, manganês, ferro (alguns dos nutrientes de grande importância para a agricultura) pelos seguintes motivos:

- possibilidade de realizar as medidas na própria unidade da Embrapa Instrumentação;
- baixo custo em relação a outras técnicas de caracterização e,
- é uma das técnicas com as características necessárias para ser utilizada como técnica de referência, isto é, por oferecer uma boa reprodutibilidade dos resultados, ter a precisão, acurácia e limite de quantificação bons o suficiente para o desejado fim.

Para a aquisição das medidas, que serão apresentadas no capítulo 5, foi utilizado um equipamento da Perkin-Elmer, modelo PinAAcle 900T.

Segundo Weltz (121), a AAS “é uma técnica de espectrometria analítica para determinações quantitativas de elementos baseada na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso”. As etapas básicas da AAS são: gerar uma nuvem de átomos no estado fundamental, incidir a radiação proveniente de uma lâmpada com comprimento de onda adequado na nuvem de átomos e diferenciar o sinal de absorção atômica do sinal de absorção de fundo (ou seja, absorção molecular e o espalhamento da radiação de emissão). A técnica de AAS permite que a medida da concentração de um único elemento seja realizada por vez e apesar de ser obtida em poucos segundos em um equipamento calibrado, exige que seja realizada um processo de reações químicas do solo previamente, que além de gerar resíduos químicos, exige um tempo e dedicação consideravelmente grande para ser realizada. A seguir será descrito o procedimento realizado para a preparação das amostras para a técnica de FAAS e para uma compreensão mais aprofundada da técnica, e da metodologia para sua realização existe uma vasta quantidade de trabalhos que tratam especificamente desta técnica. (122-96 manual AAS)

### Processo de decomposição do solo através de reações químicas

Esta etapa consiste em adicionar ácidos em uma pequena porção de solo e oferecer as condições físicas necessárias, ou seja, a temperatura adequada para que ocorram as reações químicas responsáveis pela quebra das ligações químicas do solo, permitindo assim que este seja dissolvido. (124) Isto para obter uma solução que possa ser evaporada, formando uma nuvem de átomos na qual cada elemento pode absorver a radiação em comprimentos de onda particulares. Para cada amostra se dissolveu aproximadamente 100 mg de solo em 10 ml de ácido nítrico e a solução foi mantida aquecida, até não se observar mais um vapor amarelado no tubo de ensaio, sendo este um indicativo que este ácido já concluiu suas reações com a matéria orgânica. Esta etapa durou cerca de 4 horas. Na solução (em temperatura ambiente) se acrescentou 3 ml de peróxido de hidrogênio e em seguida foi novamente aquecida com bloco digestor (equipamento utilizado para o aquecimento, conforme mostra a Figura 23) até se tornar completamente translúcida, ou seja, indicando que as reações químicas terminaram, o que leva cerca de outras 4 horas. A solução novamente em temperatura ambiente foi então filtrada e diluída com água deionizada, totalizando exatamente 50 ml de solução.



Figura 23 – Bloco de aquecimento, utilizado no processo de decomposição do solo.  
Fonte: Elaborada pela autora.

### Quantificação elementar por FAAS

A quantificação elementar foi obtida utilizando um espectrômetro de absorção atômica da marca PerkinElmer, modelo PinAAcle 900T. Primeiramente foram feitas as medidas do branco, para em seguida medir as soluções de referência da absorção atômica, ou seja, soluções com a concentração do elemento já pré determinada, utilizando amostras de

- 1 mg/L, 5 mg/L e 10 mg/L para o potássio,
- 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L e 300 mg/L para o ferro e

- 0,2 mg/L 0,5 mg/L 1 mg/L, 2 mg/L e 5 mg/L para o magnésio,

com o objetivo de construir a curva de calibração para cada elemento e assim calcular o valor da concentração de acordo com o sinal da intensidade de radiação recebido pelo detector. Tanto as medidas da calibração quanto as medidas da concentração das amostras foram feitas em triplicata e as medidas com erro superior à 10% foram refeitas. O procedimento é realizado em um local de atmosfera controlada, com uma chama responsável por vaporizar uma pequena porção da solução de solo diluído em ácidos. A radiação emitida por uma lâmpada (com gás do elemento a ser analisado) passa pela nuvem (a qual foi gerada da evaporação da amostra pela ação da chama), promovendo a excitação dos átomos no vapor, que rapidamente decaem para o estado fundamental. É selecionado um comprimento de onda através de um monocromador e a intensidade da radiação detectada diminui devido a absorção da mesma pelos átomos, conforme pode ser visto na Figura 24. É através da observação da diminuição do sinal, ou seja, da absorção da radiação, que se calcula o valor da concentração do elemento, sendo portanto, uma medida indireta.

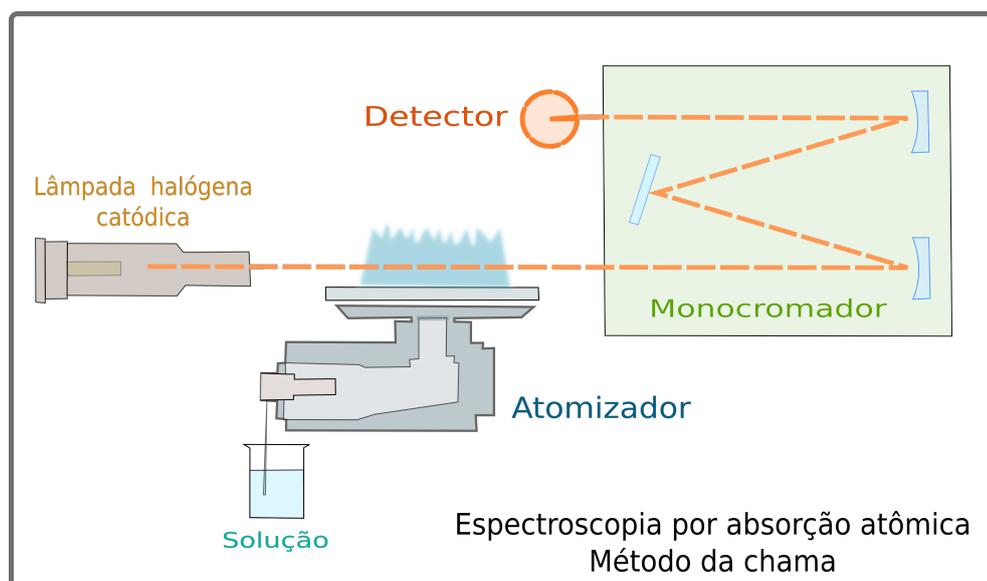


Figura 24 – Representação esquemática de um equipamento de FAAS.  
Fonte: Adaptada de SCHIAVO. (126)

## 4.4 Metodologia utilizada na técnica LIBS

Na Seção 4.1 foi descrita a preparação das amostras de solo para sua posterior análise pela técnica LIBS e a sua calibração elementar pelas técnicas de referência (Seção 4.3). Nesta seção será descrito o sistema experimental LIBS usado na Embrapa Instrumentação. Em seguida é explicada a metodologia empregada para a análise dos dados.

#### 4.4.1 Sistema LIBS experimental

O sistema experimental LIBS utilizado pode ser observado na Figura 25, no qual foi realizado um conjunto de medidas para duas configurações do sistema LIBS, cada uma com um laser de comprimento onda diferente, de 532 nm (Nd:YAG Q-switch Brilliant, da Quantel, acoplado ao módulo gerador de segundo harmônico) e 1064 nm (Nd:YAG Q-switch Ultra, da Quantel).

a)

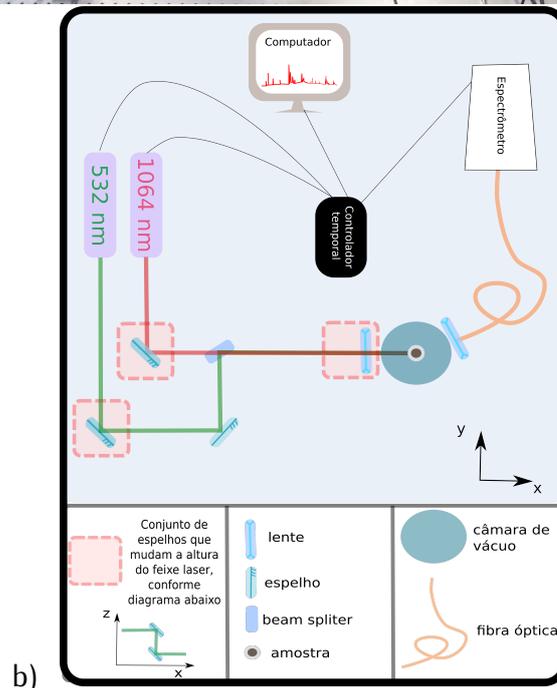
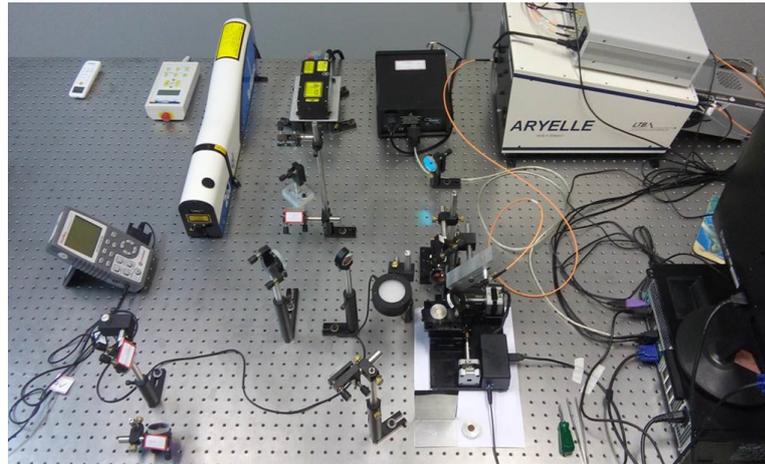


Figura 25 – Sistema experimental LIBS utilizado em a) e esquema representativo simplificado do sistema em b).

Fonte: Foto cedida por Edilson Fragalle. Elaborada pela autora.

A descrição dos parâmetros e características do laser estão descritos sucintamente na Figura 26. Como mencionado anteriormente, o sistema LIBS utilizado tem a opção de utilizar dois lasers diferentes, de 532 nm ou 1064 nm. Para ser possível estudar a influência do comprimento de onda para amostras de solo, se teve o cuidado de ajustar a energia de

cada pulso a fim de que ambos os sistemas apresentassem a mesma fluência, assim como diversos trabalhos que podem ser encontrados na literatura (que também tinham o objetivo de verificar a influência do comprimento, contudo para análise de outros tipos de amostra, como metais e vidro). Primeiramente se calculou a fluência máxima que o sistema de 1064 nm poderia oferecer sem fazer nenhuma alteração no sistema óptico e a partir deste valor se ajustou a energia do sistema de 532 nm de forma que fornecesse a mesma fluência. O instante para o início da detecção e o intervalo de integração foram atribuídos de forma a otimizar o sinal obtido por ambas as configurações através de ajustes experimentais e também baseado em trabalhos anteriores do grupo. (96)

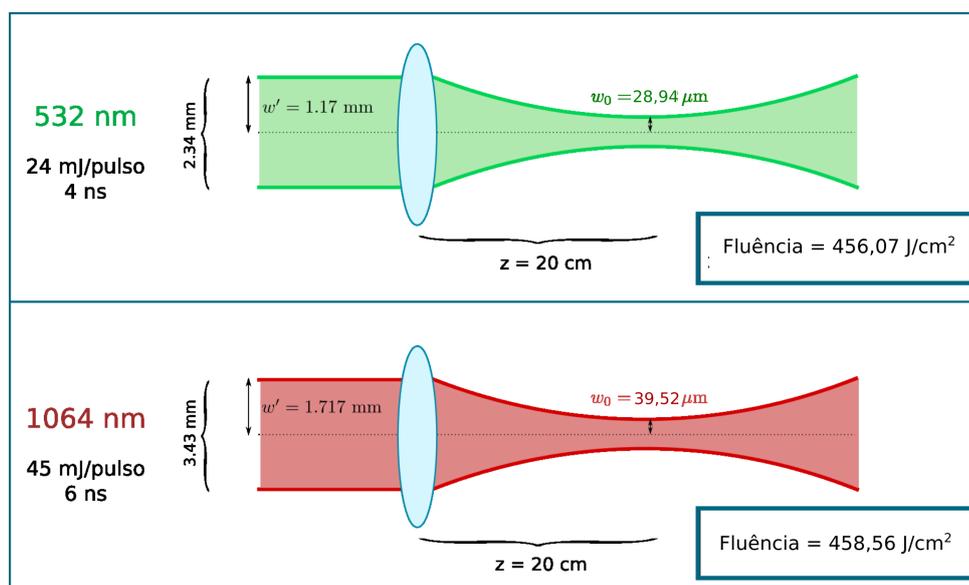


Figura 26 – Representação ilustrativa com os valores das principais características do laser. Os valores da cintura do feixe ( $w$ ) foram obtidos para os tamanhos do feixe pelo método knife edge, antes da lente de focalização e se estimou o valor da cintura do feixe no foco ( $w_0$ ) a partir da equação 4.1. Vale ressaltar que o valor do raio efetivo equivale a  $\sqrt{2}w_0$ , ou seja, o raio efetivo no foco vale respectivamente  $55,89 \mu\text{m}$  para o laser de 532 nm e  $39,9 \mu\text{m}$  para o laser de 1064 nm.

Fonte: Elaborada pela autora.

### Cálculo do raio do feixe, da fluência e irradiância

No experimento foram utilizados dois lasers, um laser mono modo de 532 nm com perfil gaussiano e um laser multi modo de 1064 nm. O laser multimodo utilizado tem a característica de ser quase-gaussiano para campos distantes (o chamado *far field*, onde a radiação tem frente de ondas esféricas e o feixe segue a óptica geométrica na sua propagação) e um perfil irregular para campos próximos (chamado de *near field* que considera a região próxima à região focalizada do laser, onde a frente de onda pode ser considerada plana). (66) Isto pode ser observado na Figura 27, que mostra os perfis dos feixes medidos para os lasers (medida de fábrica) e fica claro que o perfil do laser de 1064 nm para campos próximos não é gaussiano.

Para o cálculo da fluência, é necessário calcular o tamanho efetivo no qual o laser

foi focalizado na amostra. Isto foi feito se calculando o tamanho do feixe laser antes de passar pela lente e se considerando este como colimado. A partir daí o valor do raio dos lasers 1064 nm e 532 nm foram calculados para a posição do foco utilizando a equação,

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (4.1)$$

onde se considerou  $z$  como sendo a distância focal da lente depois da qual o feixe tem o valor medido,  $z_R$  é o comprimento de Rayleigh definido como,

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (4.2)$$

e que dá uma escala na qual a óptica pode ser considerada dentro de campo próximo. (66)

Dentro do campo próximo podemos considerar, em uma aproximação grosseira, que o tamanho efetivo do feixe é  $\sqrt{2} w_0$ , e com este valor podemos fazer nossos cálculos da fluência. De fato esta forma de se estimar o tamanho do feixe carrega certas imprecisões, sobretudo para o caso do laser multimodo, no qual a propagação de um feixe gaussiano (aproximação paraxial) através de uma lente não representa a sua real propagação e conseqüentemente estes erros se propagam no cálculo da fluência. No entanto, considerou-se que esta foi a forma mais adequada para se estimar estes parâmetros neste experimento.

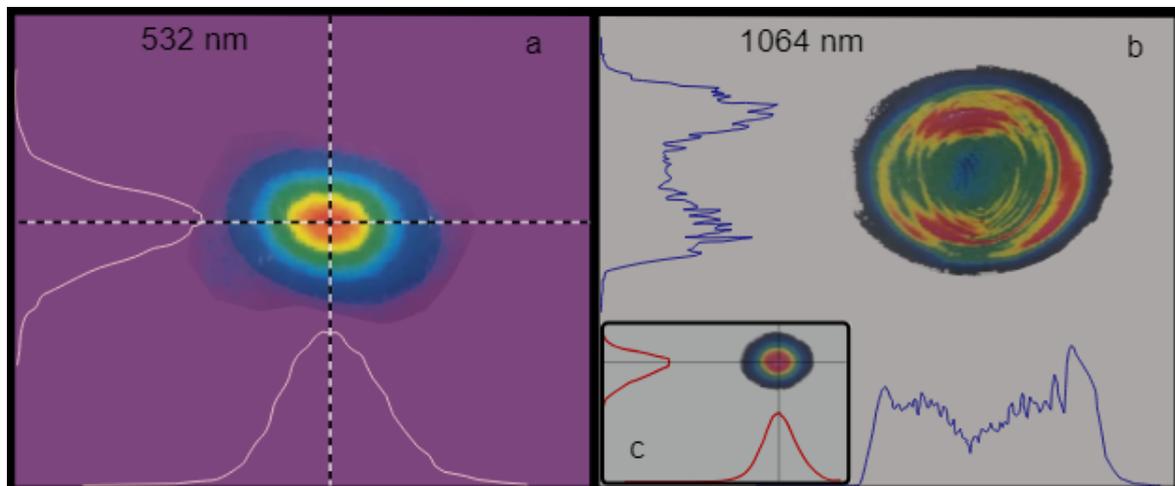


Figura 27 – Perfil do laser de 532 nm, monomodo gaussiano em a) e do laser 1064 nm (multimodo) para campo próximo em b) e campo distante em c).

Fonte: DATASHEET. (127, 128)

Para a obtenção dos tamanhos dos feixes colimados antes da lente foi utilizada a técnica chamada de método da faca, ou em inglês, *knife edge*. (129) Apesar de existirem outras técnicas mais precisas para calcular o raio do feixe de um laser pulsado, como por exemplo, utilizando uma câmera CCD, se optou por esta técnica pela razão entre o custo e o benefício. Devido a efeitos de difração, o erro da técnica é próxima a 20% no caso dos laser pulsados, contudo a mesma pode ser utilizada para se ter uma medida aproximada

do raio. Os valores das cinturas dos laser medidos pelo método knife edge são mostrados na Figura 26, onde são mostradas as cinturas dos feixes (o tamanho do feixe no valor da intensidade máxima dividida por  $e^2$ ).

No método utiliza-se uma borda reta e fina e um translador espacial de precisão. Inicialmente se bloqueou totalmente o feixe com a “faca” e deslocou-se ela em intervalos pequenos e iguais até liberar totalmente o feixe e medir a máxima potência. A potência medida varia de inicialmente até o valor máximo com uma inflexão no centro do feixe. Esta medida de potência com respeito ao deslocamento da faca é a intensidade integrada a qual corresponde à função erro. Assim a potência média em um ponto  $x$  dado  $P(x)$  corresponde a,

$$P(x) = \frac{P_T}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{2}x}{w} \right) \right], \quad (4.3)$$

onde  $P_T$  é a potência total do feixe, e a função erro é definida como,

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^x e^{-u^2} du. \quad (4.4)$$

Com os pontos obtidos podemos fazer um ajuste da função erro para obter diretamente a cintura do feixe como se mostra na Figura 28 para o caso do laser de 1064 nm. Com o valor obtido da cintura antes da lente, se calculou o valor da cintura no foco via a relação 4.1. Com isto, se estimou os valores de fluência liberada pelo laser para a formação do plasma usando as relações anteriormente definidas no Capítulo 2.

### Sistema óptico, de controle temporal e espectrômetro

Os feixes de ambos os lasers foram direcionados para a amostra alvo por espelhos dicróicos em comprimentos de onda apropriados (532 nm e 1064 nm) e focalizados na amostra por uma lente com distância focal de 200 mm. Para captar a radiação emitida pelo plasma, foi utilizada uma lente com uma distância focal de 100 mm, com revestimento anti-reflexo (para 532 nm e 1064 nm), focalizando a na entrada da fibra óptica. Um gerador de pulsos com oito canais (Quantum Composers Manufacturer, modelo 9618) foi usado para sincronizar o tempo de atraso entre pulsos e a detecção feita pelo espectrômetro. O intervalo de tempo para o início da detecção foi determinado a partir da otimização da intensidade das linhas espectrais e após variar este tempo de 1  $\mu$ s a 4  $\mu$ s, se concluiu que o melhor tempo para o início da detecção de ambos os sistemas foi de 2  $\mu$ s.

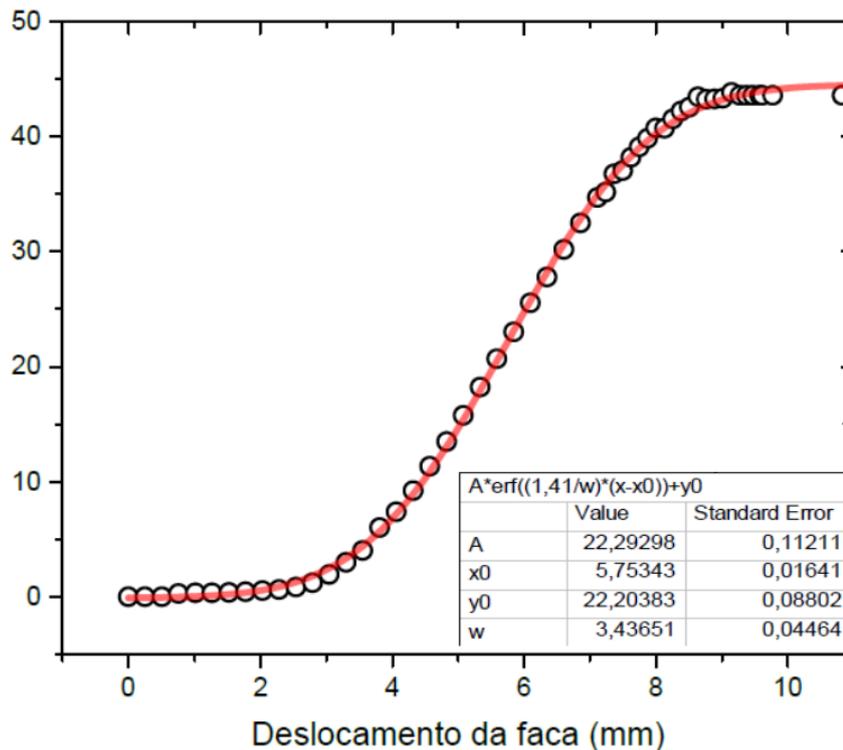


Figura 28 – Gráfico da potência medida em função do deslocamento da faca. Foi feito o ajuste da função erro para calcular a cintura do feixe laser de 1064 nm.  $w$  refere-se aqui ao diâmetro do feixe.

Fonte: Elaborada pela autora.

O espectrômetro usado no sistema LIBS do laboratório é um do tipo Echelle da marca LTB Arielle (modelo 400-Butterfly), o qual acopla a radiação liberada pelo plasma com uma fibra óptica e processa os dados mediante um software do fabricante. O espectrômetro opera em duas bandas espectrais, de 175–330 nm e 275–750 nm, com um espectro resolução de 13 a 24 pm e 29 a 80 pm, respectivamente, e tem uma câmera com dispositivo de intensificação de carga acoplada (ICCD) com  $1024 \times 1024$  pixels. Na Figura 25 a) é mostrado o sistema experimental LIBS onde pode se ver o espectrômetro, o arranjo dos elementos ópticos, o feixe laser para o laser de 532 nm e a estação onde a amostra é colocada.

#### 4.4.2 Medidas

Os espectros foram obtidos através de 30 medidas realizadas em diferentes pontos da pastilha, sendo que cada medida era obtida na sequência de um conjunto de 5 disparos de pulsos laser, sob pressão e temperatura ambiente. Na Figura 29 é possível observar um espectro característico para uma amostra de solo arbitrária, para as 2 regiões do espectro adquiridas (no UV e visível). Mediante o uso de uma interface computadorizada foi possível se registrar cada um dos espectros obtidos para a sua posterior análise com um software de processamento de dados.

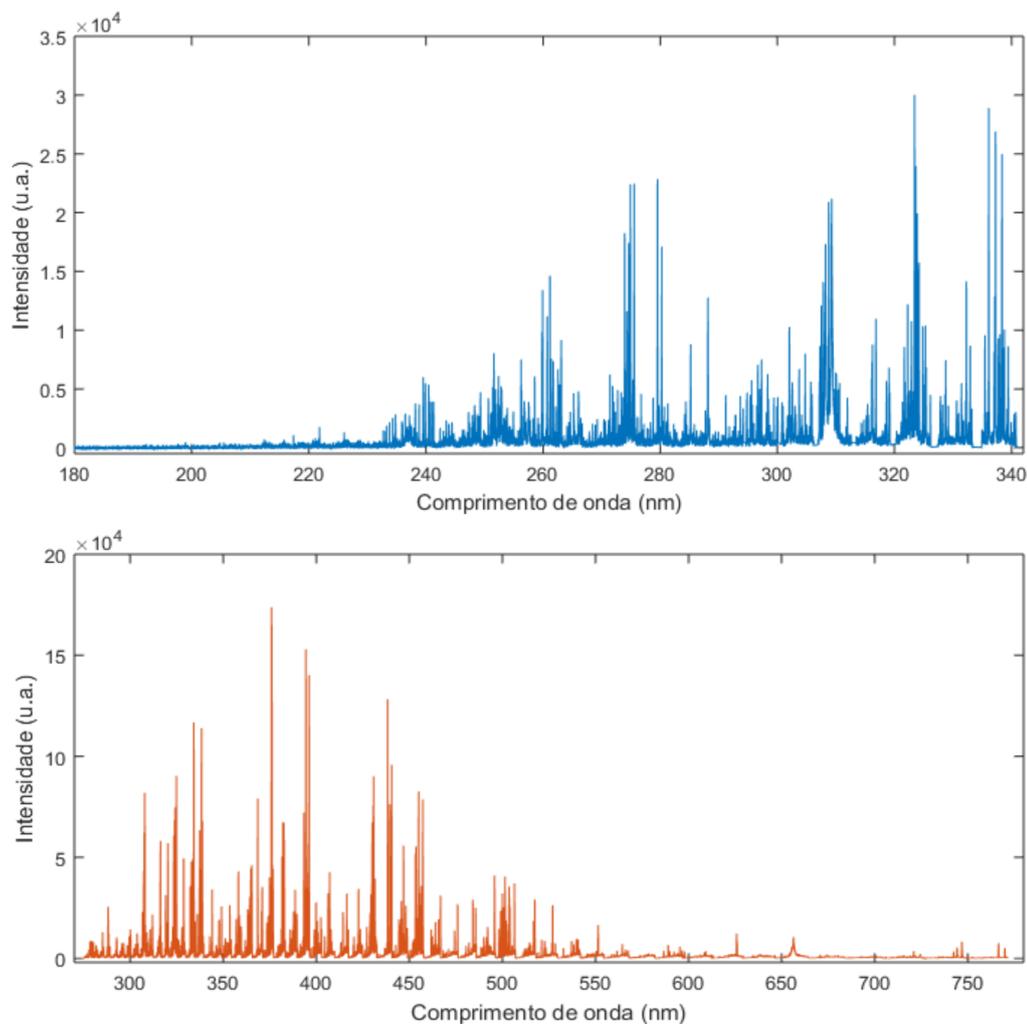


Figura 29 – Típicos espectros obtidos sem nenhum processamento para amostras de solo mediante a técnica LIBS (pelo sistema de 1064 nm). O espectro superior (azul) corresponde ao espectro obtido pelo espectrômetro na região do ultravioleta, e o inferior (vermelho) à região visível. Pode-se observar a alta densidade de picos em ambos espectros.

Fonte: Elaborada pela autora.

### Metodologia utilizada para tratamento e análise dos espectros

Para o cálculo da temperatura e densidade eletrônica foi utilizado o método de Saha-Boltzmann (conforme descrito no capítulo 2), sem qualquer tratamento prévio dos espectros. O gráfico de Saha Boltzmann foi construído para cada um dos espectros e se obteve a média aritmética para cada uma das amostras e, em seguida, para cada conjunto (obtido pelos sistemas de 532 nm e 1064 nm). Também não se utilizou nenhum tratamento para obtenção da relação entre o sinal do pico (dada pela subtração da intensidade do pico e da base) e do ruído (que por sua vez foi definido como o desvio para das intensidades da base, em uma região próxima ao pico e sem interferência de nenhuma transição elementar).

Para a calibração da concentração elementar, primeiramente se fez a normalização por área de cada um dos espectros e se utilizou as informações do espectro médio a obtido após a normalização e retirada de outliers. Os outliers foram definidos para as regiões

analisadas para cada elemento. Foi necessário também realizar a identificação e escolha dos picos a serem analisados, com o auxílio de tabelas contendo informações sobre as transições elementares (que foram obtidas do NIST. (130)) Para o ferro e magnésio havia uma maior variedade de picos que poderiam ser analisados, dentre os quais se escolheu aqueles sem interferência com outros picos e com boa relação sinal ruído. Para o carbono normalmente são utilizadas as linhas em 193,09 nm e 247,85 nm, contudo a primeira não apresentava boa relação entre o sinal/ruído. No caso do potássio, apenas as transições do estado fundamental (766,49 nm e 769,89 nm) puderam ser observadas com clareza.

No modelo univariado se relacionou tanto a intensidade quanto a área dos picos (C I 247,84 nm, Fe II 244,45 nm, Mg II 280,27 nm e K I 766,49 nm ) com as concentrações obtidas pelo método de referência. Já para o modelo multivariado foram utilizadas pequenas regiões específicas para a análise de cada um dos elementos. Esta escolha foi feita de forma que os principais picos da região correspondessem ao elemento a ser analisado, podendo este estar isolado ou interferido com outros elementos. Contudo a escolha de regiões com muito poucos pontos espectrais também dificultaria a construção de um modelo, visto que carregaria pouca informação do espectro. Os elementos a serem analisados e as suas respectivas regiões de análise foram:

- Carbono (de 247,592 a 248,047 nm).
- Potássio (de 765,018 a 770,997 nm).
- Ferro (de 244,1 a 244,6 nm).
- Magnésio (de 279,301 a 280,597 nm).

Após a escolha das regiões a serem analisadas se fez a retirada dos outliers de cada região para cada uma das amostras, no qual foram eliminados os espectros cuja intensidade máxima diferia por mais de um desvio padrão do espectro médio das medidas. A remoção destes espectros diminuiu possíveis variações decorrentes da heterogeneidade na distribuição espacial dos elementos e flutuações na intensidade do laser.

Em seguida se calculou o espectro médio da região, característico para cada uma das amostras. A partir destes espectros foram desenvolvidos métodos matemáticos para criar um modelo de quantificação para cada um dos elementos, com base nas concentrações obtidas por técnicas de referência. Neste trabalho será dada maior ênfase nos modelos obtidos por PLS, visto que é um método de análise muito utilizado na literatura e que mostrou melhor desempenho para o conjunto de amostras utilizado.

## 5 Resultados

---

Neste capítulo serão descritos os resultados obtidos para a comparação de dois sistemas experimentais LIBS, um com laser de comprimento de onda de 532 nm e outro de 1064 nm, para a quantificação elementar dos seguintes nutrientes do solo: potássio, carbono, ferro e magnésio. Como mencionado no capítulo anterior, são medidos 30 espectros para cada amostra, cada um correspondendo a uma medida em um ponto diferente da amostra. Isto foi realizado para possibilitar um tratamento estatístico e assim reduzir os efeitos devido à heterogeneidade na distribuição dos compostos do solo ao longo da extensão da pastilha, ou as flutuações em algum parâmetro no sistema LIBS. Devido as características dos lasers utilizados, espera-se que a massa ablada seja diferente nas duas configurações. Para verificar isto foi realizado a microscopia eletrônica de varredura (MEV) em uma das pastilhas depois da ablação para análise da cratera gerada para cada um dos lasers. Outra análise importante a se fazer é a respeito das relações entre o sinal do pico e o ruído do espectro obtido. Isto foi feito para cada elemento a ser analisado, visto que essas relações podem variar de acordo com o elemento. O espectro típico na faixa espectral do visível ao ultravioleta é mostrado na Figura 29. Uma das primeiras análises realizadas no espectro é a respeito do cálculo da temperatura do plasma e densidade eletrônica, já que estas informações são necessárias para estimar se as medidas foram realizadas em equilíbrio térmico local (LTE), condição que permite fazer a análise dos elementos no espectro em relação à concentração de referência. Sendo assim, utilizou-se os métodos gráficos de Boltzmann e Saha-Boltzmann para se estimar as temperaturas e calcular a densidade de elétrons presentes no plasma obtido em cada uma das medidas. Por último, se fez a curva de quantificação dos elementos nas amostras usando modelos univariados, através da intensidade e da área do pico, e multivariado, por meio PLS e sua validação externa, permitindo assim a comparação das figuras de mérito para ambas as configurações do sistema LIBS.

## 5.1 Material ablado

A quantidade de massa ablada e o formato da cratera gerada dependem de uma série de fatores, como o coeficiente de absorção da amostra, o comprimento de onda do laser, o número e o tempo dos pulsos, fluência e até mesmo do plasma formado sobre a amostra (blindagem do plasma). Além disto, efeitos térmicos provenientes das propriedades térmicas do material como condutividade térmica, temperatura de fusão e ebulição afetam o processo de ablação em sistemas de pulsos de nanosegundos como usado no nosso caso. Estes efeitos são muito relevantes para fluências próximas ao valor de *threshold* (sendo que este valor varia de acordo com o material da amostra e do comprimento de onda do laser). É possível observar em alguns trabalhos que, dependendo da fluência utilizada, a cratera gerada por um laser pode ser mais uniforme ou mais irregular, isto dependendo também de algumas características da radiação laser. No caso da fluência sendo muito baixa os efeitos térmicos alteram capacidade de ablação, o que pode ocasionar crateras menos definidas. (131)

Á princípio se espera que o laser de 532 nm seja capaz de ablar uma quantidade de massa maior do que o laser de 1064 nm, visto que a energia dos fótons do laser de 532 nm é duas vezes maior que o laser de 1064 nm e portanto terá energia suficiente para quebrar ligações e ionizar elementos mais facilmente que o laser de 1064 nm (que poderia necessitar de um maior número de fótons para poder realizar mais processos de múltiplos fótons). Para se comparar a quantidade de material ablado em ambos os sistemas LIBS foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas crateras geradas pela ação dos dois lasers em uma mesma pastilha. O equipamento utilizado foi descrito no capítulo anterior e as imagens das crateras obtidas são apresentadas nas Figuras 30 e 31. Os disparos foram realizados em uma mesma pastilha, portanto a densidade do material analisado em ambos os sistemas foi aproximadamente constante, permitindo que a comparação do material ablado se resumisse a comparação do volume de material removido por cada um dos sistemas. Vale ressaltar que as crateras geradas foram obtidas através de uma sequência 5 pulsos laser, visto que para a obtenção dos espectros se preferiu utilizar este conjunto de disparos, a fim de obter um melhor sinal espectral. A geometria das crateras se mostrou distinta para os dois sistemas, o que era de se esperar devido as diferenças entre os próprios lasers (comprimento de onda, perfil de intensidade do laser, raio do laser no foco, duração do pulso), conforme já apresentado no Capítulo 4.

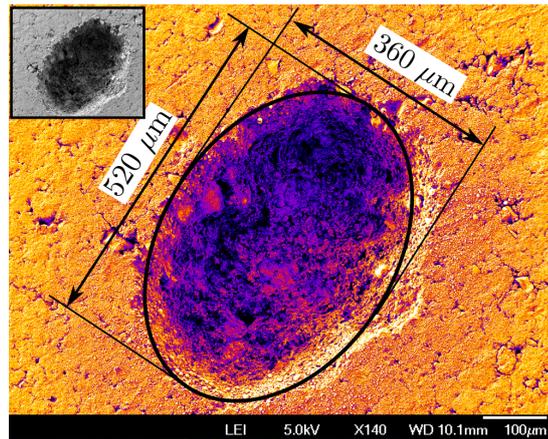


Figura 30 – Cratera formada pelo sistema LIBS com o laser de 532 nm. Na parte superior direita é mostrada a imagem original obtida pelo MEV, enquanto a figura principal foi tratada com falsas cores para uma melhor visualização da cratera. Pode se ver o perfil de parabolóide da cratera muito claramente, típico de uma laser monomodo focalizado.

Fonte: Elaborada pela autora.

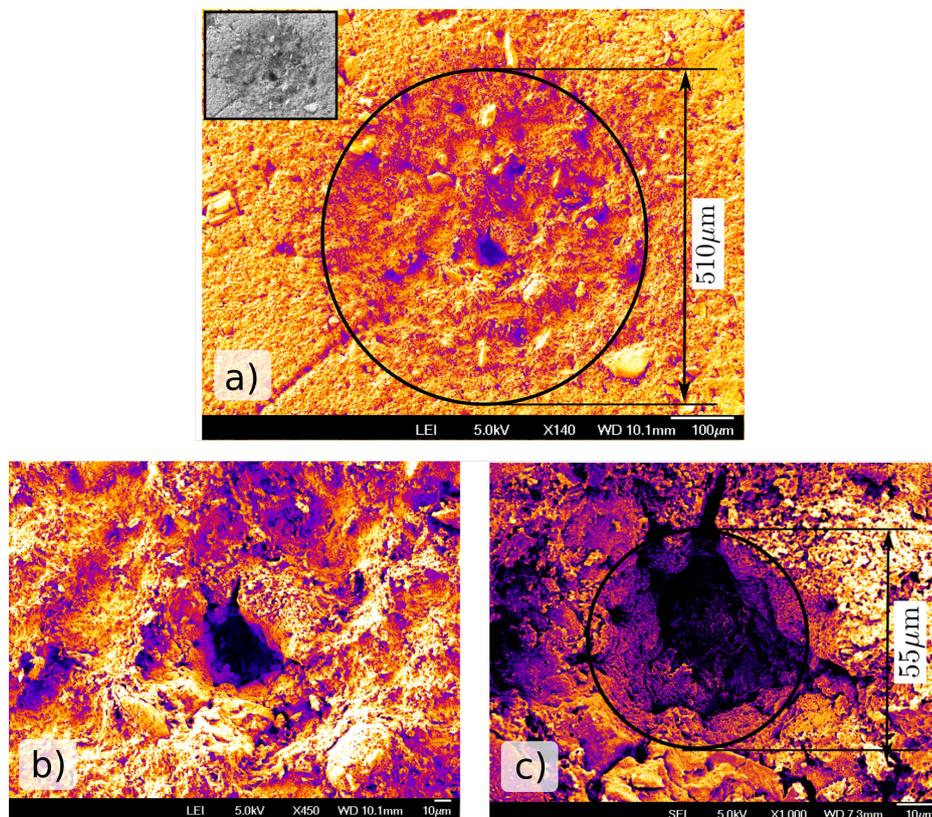


Figura 31 – Imagem MEV da cratera feita pelo laser de 1064 nm. a) Na parte superior direita é mostrada a imagem original obtida pelo MEV. Esta cratera tem um formato circular e pode-se observar que há uma cratera mais profunda no centro. b) Vista ampliada pelo MEV da cratera central. c) Uma maior ampliação permite estimar o tamanho da cratera interna.

Fonte: Elaborada pela autora.

Aqui é apresentada a análise de apenas uma cratera para cada sistema, contudo, para realizar uma análise quantitativa seria necessário um conjunto de imagens de crateras para cada sistema e para cada amostra para se fazer um tratamento estatístico dos dados, o que fugiria do escopo deste trabalho. Sendo assim, apesar de terem sido feitas estimativas para as dimensões da cratera, estas estimativas servem apenas para auxiliar na análise qualitativa da comparação do material ablado.

Na Figura 30 é possível observar que a cratera gerada pelo laser de 532 nm tem um formato mais regular do que a cratera gerada pelo laser de 1064 nm (Figura 31), visto que se trata de um laser monomodo com perfil gaussiano, conforme visto no capítulo anterior, enquanto que o laser de 1064 nm é multimodo, tendo um perfil irregular (Figura 27) quando focalizado. Como a intensidade do laser varia ao longo de sua seção transversal, é de se esperar que a profundidade da cratera também varie, sendo mais profunda nas regiões mais intensas. Assim, esta distribuição irregular da energia, típica de lasers de perfil gaussiano ou multimodo, pode acarretar um processo de ablação mais complexo, no qual o regime de ablação não é o mesmo para cada ponto da superfície do material ablado. (132-133) Para estimar a profundidade da cratera obtida se fez a comparação dos planos focais da superfície da pastilha e do fundo da cratera, na região central e se obteve pelo sistema de 532 nm a profundidade  $h$  de aproximadamente  $100 \mu\text{m}$ . Considerando a cratera como um parabolóide (conforme ilustrado na Figura 32), o volume pode ser estimado utilizando a expressão  $V = \pi hr^2/2$ , que corresponde ao volume para um parabolóide de revolução de seção circular. (134)

Para um parabolóide de seção elíptica como no nosso caso, podemos simplesmente substituir  $r^2$  por  $r_1 r_2$ . Com isto, o valor encontrado para a cratera gerada pelo laser de 532 nm (utilizando  $r_1 = 260 \mu\text{m}$  e  $r_2 = 180 \mu\text{m}$ ) foi de aproximadamente  $7,35 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ . Como o laser de 1064 nm é um laser multimodo, ao ser focalizado terá um perfil de intensidade muito mais irregular, conforme visto na Figura 31. Sendo assim, é possível observar a criação de uma cratera com um formato bastante distinto daquele gerado pelo laser de 532 nm, Porém, para simplificar o cálculo do volume, se desprezou as irregularidades menores observadas e se dividiu a cratera em apenas duas regiões distintas (a região principal e a região mais profunda, destacada na Figura 31 b). O volume da região 1, mais rasa, com uma profundidade  $h_1 = 50 \mu\text{m}$  e raio de  $r_1 = 255 \mu\text{m}$  e da região 2, mais profunda, de profundidade  $h_2 = 50 \mu\text{m}$  (desde a região 1 até o fundo da região 2) e raio  $r_2 = 27,5 \mu\text{m}$  foi estimado aproximando as regiões para dois paraboloides. O volume encontrado para a região 1 foi de  $5,11 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ , para região 2 foi de  $6 \times 10^5 \mu\text{m}^3$ , e portanto o volume total da cratera gerada pelo laser de 1064 nm foi de aproximadamente  $5,2 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ , ou seja, aproximadamente 1,4 vezes menos que a cratera gerada pelo laser de 532 nm o que mostra que o laser de 532 nm removeu mais massa. O tamanho e o perfil dos feixes foram decisivos na quantidade de massa ablada em cada um dos sistemas e

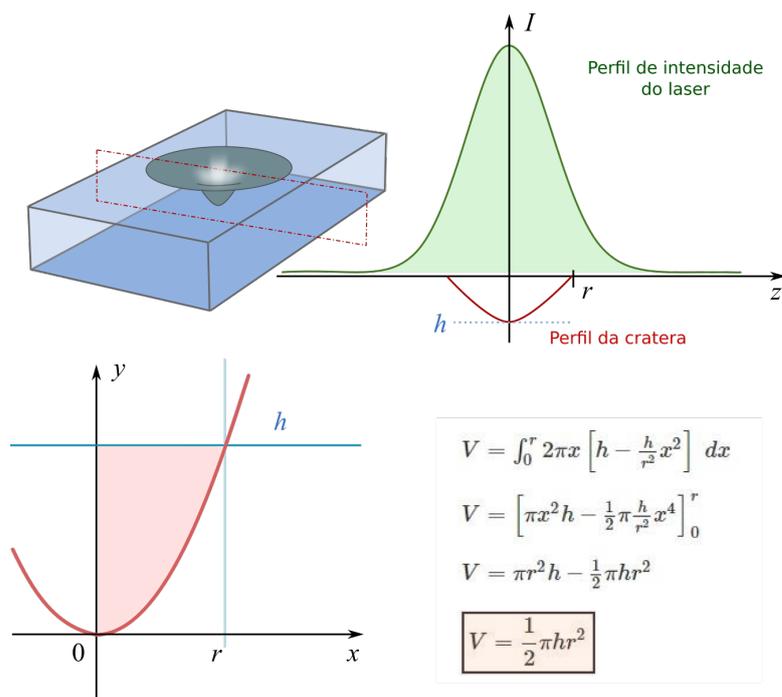


Figura 32 – Volume da cratera gerada por um feixe gaussiano. O formato parabolóide gerado tem volume teórico de  $V = \frac{1}{2} \pi h r^2$ .

Fonte: Adaptada de LIU. (133)

que, apesar de a fluência ter sido mantida em média aproximadamente igual em ambos os sistemas, estas características do laser foram fundamentais para a ablação do material e consequentemente, para a formação e distribuição espacial do plasma. Como a energia de cada pulso laser foi ajustada para que a fluência em ambos os sistemas fosse a mesma, ou seja, a quantidade de energia por unidade de área fosse em total igual, pode ter havido uma compensação entre os dois sistemas. A energia dos fótons do laser de 532 nm é maior do que o outro laser, o que permite um processo de ionização mais eficiente, o que gerou a formação de uma cratera profunda. Por outro lado, apesar da capacidade de ionização do laser de 1064 nm ser menor, a área de interação radiação matéria foi maior, gerando uma cratera mais larga e na maior parte da sua extensão, menos profunda. Além disto o perfil de intensidade do laser contribui para que a cratera gerada fosse irregular. Segundo alguns autores (132- 133), o próprio formato da cratera influenciará a formação e evolução das ondas de plasma e choque emissão de LIBS por se tratar de um espaço confinado e pela própria interação da pluma com as paredes da cratera, o que poderia refletir em uma influência na própria temperatura e densidade de elétrons no plasma.

## 5.2 Temperatura do plasma

Como foi mostrado no Capítulo 2, a equação 2.10 relaciona as intensidades (ou área) dos picos de um elemento com a temperatura média através da relação de Boltzmann. Aqui

é aplicada esta relação para os picos correspondentes ao elemento de titânio que encontramos ao longo do espectro. Os valores dos comprimentos de onda e constantes usadas para o cálculo da temperatura são resumidos na Tabela 1. A Figura 33a) mostra o gráfico de Boltzmann para uma medida de uma amostra em específico, utilizando as 11 linhas de titânio atômico, descritas na Tabela 1 abaixo. A partir do coeficiente angular da curva pode ser estimada a temperatura do plasma no instante que a medida foi realizada como sendo em média 6920 K. No entanto, se utilizou também o método de Saha-Boltzmann (Equação 2.12), o qual considera adicionalmente as linhas do elemento ionizado. Usando o método de Saha-Boltzmann (Figura 33b) se determinou a temperatura média do plasma como sendo aproximadamente 6700 K.

Tabela 1 – Informações dos picos utilizados para análise da temperatura, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $A_{ij}$  é o coeficiente de Einstein,  $E_{ion}$  a energia de ionização e  $g_j$  é a degenerescência e  $E_i$  é a energia do estado inicial. No método de Boltzmann foram utilizados os picos referentes transições de titânio atômico. No caso de Saha-Boltzmann, que prevê a existência do elemento em seu estado atômico e iônico, foram utilizadas as linhas de transição de Ti I e Ti II

Titânio atômico (Ti I)			
$\lambda$ <i>nm</i>	$A_{ij}$ $10^{-2} s^{-1}$	$g_j$	$E_i$ <i>eV</i>
451,27	9,86	11	3,5826547
451,8	17,2	9	3,5693042
466,76	2,5	9	2,6766322
475,93	74	13	4,8599726
506,46	4,37	7	2,4953136
626,11	8,07	7	3,4094392
720,94	5,8	7	3,1794137
724,49	3,9	5	3,1540226
734,47	1,4	9	3,1477518
735,77	1,33	7	3,1277769
736,41	1,6	5	3,1129222
$E_{ion}$		6,82812 eV	
Titânio iônico (Ti II)			
$\lambda$ <i>nm</i>	$A_{ij}$ $10^{-2} s^{-1}$	$g_j$	$E_i$ <i>eV</i>
308,8	150	8	4.06261451
333,51	37,8	6	3.83837526
457,19	19,2	9	3.83837526

Fonte: Adaptada de NIST. (86, 130)

A temperatura para todas as amostras foi calculada usando o método de Saha-Boltzmann, visto que o ajuste linear se mostrou visivelmente mais preciso. Isto foi realizado para todos os espectros de cada amostra e em seguida se calculou a média das temperaturas para

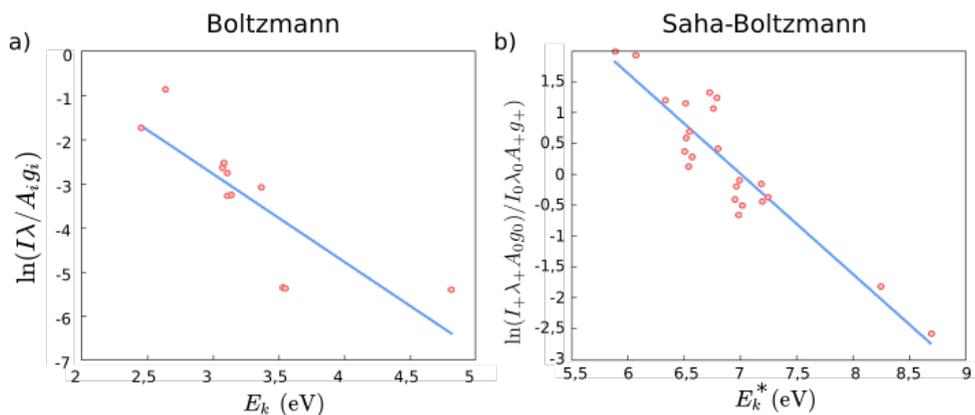


Figura 33 – Gráfico de Boltzmann (a) e Saha-Boltzmann (b) típico, obtido para um espectro de uma amostra, para uma medida realizada com o sistema LIBS com laser de 532 nm. Aqui temos que  $E^* = E_{ion} + E_m^+ - E_i^0$ .

Fonte: Elaborada pela autora.

cada uma das amostras. Na Figura 34 é possível verificar a distribuição de temperaturas encontradas para todos os espectros de uma amostra, utilizando o laser de 532 nm. Na Figura 35 é feita a comparação das temperaturas médias encontradas para todas as amostras utilizando o sistema com laser de 532 nm e 1064 nm. Analisando o erro, dado pelo desvio padrão das temperaturas do conjunto, nota-se que não há diferença significativa entre ambos os sistemas.

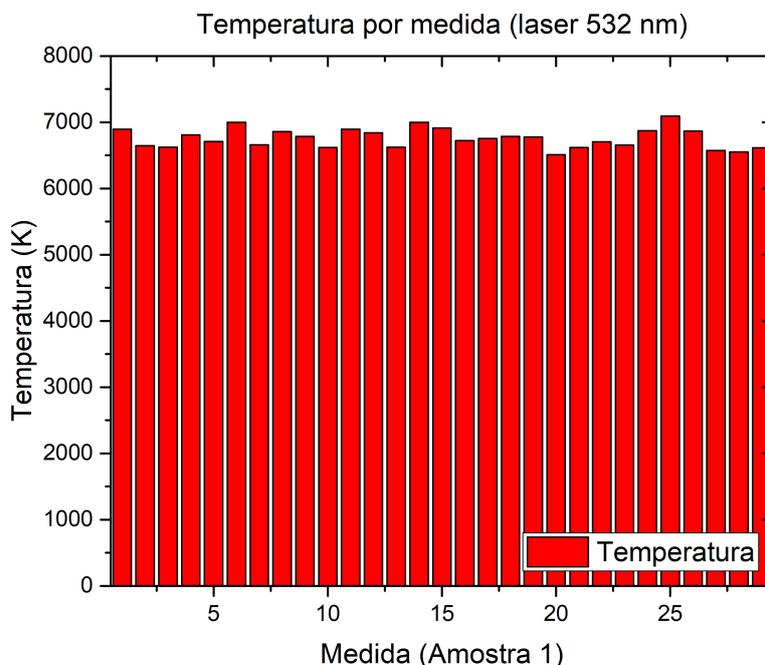


Figura 34 – Temperaturas calculadas utilizando o método gráfico de Saha-Boltzmann para todas as medidas realizadas para uma única amostra utilizando sistema de 532 nm.

Fonte: Elaborada pela autora.

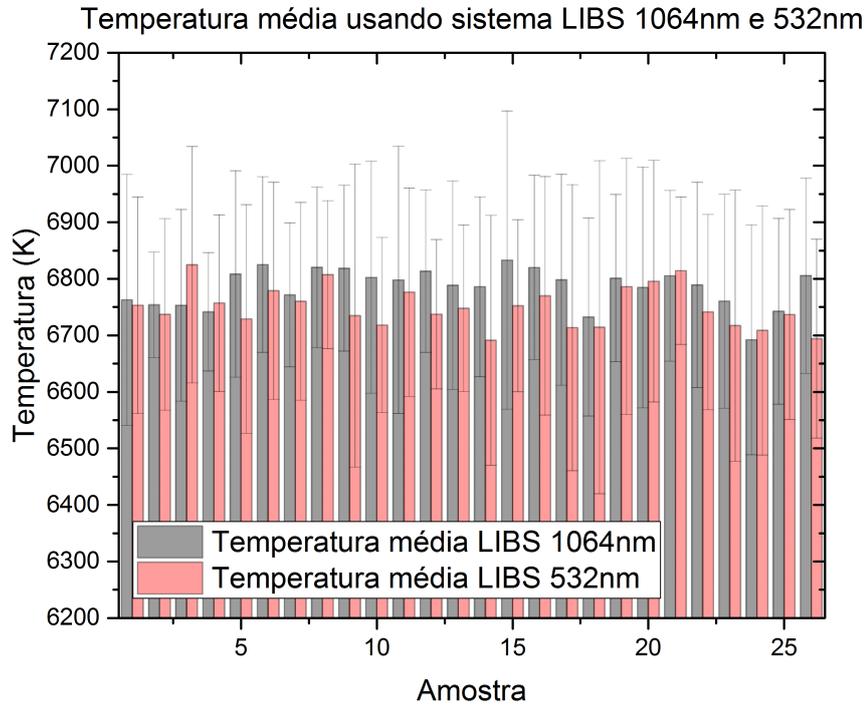


Figura 35 – Temperatura média e desvio padrão calculado para cada uma das amostras, utilizando o gráfico de Saha-Boltzmann, medidas obtidas com laser de 532 nm e 1064 nm.

Fonte: Elaborada pela autora.

O fato das temperaturas em ambos os sistemas terem sido semelhantes pode ser devido ao fato que, por um lado o laser de 532 nm tem maior eficiência para ablar o material e ionizar os elementos e por outro lado, o laser de 1064 nm teve uma maior área de interação com o material e como foi mantida a mesma densidade de energia (fluência) para ambos os sistemas, o número de fótons produzido em cada pulso laser com o laser de 1064 nm foi maior que o produzido quando usado o laser de 532 nm. Desta forma pode ter havido uma compensação da eficiência da ablação com uma maior interação do laser com a superfície da amostra e com o próprio plasma, conforme será melhor discutido a seguir. Lembrando que a fluência é dada pela razão entre a energia e a área efetiva e que seu valor foi mantido para ambos os sistemas, temos que:

$$\text{Fluência} = \frac{E_{532}}{A_{532}} = \frac{E_{1064}}{A_{1064}} \quad (5.1)$$

Sendo a área definida por

$$A = \pi r^2 \quad (5.2)$$

onde  $r$  é o raio efetivo no campo próximo para os dois lasers, temos que as áreas efetivas dos lasers de 532 nm e 1064 nm são, respectivamente,

$$A_{532} = (40,93)^2 \pi \mu\text{m}^2 = 5,26 \times 10^{-9} \text{ m}^2, \quad (5.3)$$

e

$$A_{1064} = (55,89)^2 \pi \mu\text{m}^2 = 9,81 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \quad (5.4)$$

Substituindo 5.3 e 5.4 na equação 5.1, temos que a energia total incidente em cada um dos sistemas será,

$$E_{1064} = 1,865 E_{532}. \quad (5.5)$$

Pela equação de Einstein, sabe-se que,

$$E = nh\nu = \hbar \frac{n}{\lambda} \quad (5.6)$$

onde  $n$  é o número de fótons emitidos. Portanto temos,

$$n_{1064} = 3,73 n_{532} \quad (5.7)$$

Como mencionado anteriormente, em nosso experimento optamos manter a fluência constante, permitindo desta maneira comparar a eficiência entre ambos laser no mesmo arranjo experimental (com auxílio de um cubo). Contudo, como a área efetiva dos feixes foi diferente (para o laser de 1064 nm esta área foi quase duas vezes maior) a área de interação com a matéria, o tamanho do plasma gerado e o número total de fótons interagindo com amostra e com o plasma conseqüentemente também foram diferentes.

A eficiência da ablação é maior para o laser de 532 nm, visto que cada fóton de 532 nm carrega o dobro energia que o fóton de 1064 nm. Assim, no processo de interação radiação matéria, a energia transferida por cada um dos fótons de 532 nm é maior, permitindo vaporizar um maior número de partículas do material e produzir plasmas mais quentes. Contudo, a simples relação de proporcionalidade de energia e frequência da radiação nos diz que isto é verdade se mantermos o mesmo número de fótons para cada um dos processos. Se dobrarmos o número de fótons de 1064 nm teremos um pulso laser capaz de transferir a mesma energia ao material. No entanto, o laser de 1064 nm tem a desvantagem de não conseguir quebrar ligações tão eficientemente quanto o laser de 532 nm. Em condições idênticas (todos os parâmetros do LIBS iguais, exceto o comprimento de onda do laser), o sistema com maior comprimento de onda sofreria menor blindagem do plasma e mais aquecimento por confinamento da amostra (64), mas para sistemas com parâmetros diferentes esta análise se torna mais complexa.

Uma situação particular no nosso sistema experimental é que usamos o mesmo arranjo óptico para os dois laser. Com isso os feixes passam pela mesma lente, que não focalizará os dois feixes exatamente nos mesmos pontos do espaço com as mesmas áreas devido as propriedades do material da lente e portanto seu índice de refração para diferentes comprimentos de onda. Também, o tamanho dos feixes laser colimados (antes de passarem pela lente) são diferentes e com perfil de intensidade distinto no foco.

Como o intuito deste trabalho é uma comparação real do nosso sistema experimental mantendo este o mais simples possível para ser reproduzido com facilidade em qualquer estação experimental, este efeito de geometria dos feixes deve ser considerado nas nossas análises. Desta forma, pode ter havido uma compensação com outros fenômenos, visto que área de interação do laser com amostra e com o plasma é maior, bem como o número de fótons interagindo com ambos é em torno de 4 vezes maior. Portanto, temos disponível um número maior de fótons para interagir nos processos de ignição do plasma e excitação do mesmo quando usado o laser de 1064 nm.

O aquecimento se deve à ignição do plasma com a quebra das ligações (breakdown) e a posterior interação com o plasma (bremsstrahlung inverso), e portanto, depende não apenas da energia do fóton mas também do número de fótons emitidos, ou seja, da energia total no processo.<sup>(135)</sup> Desta forma as diferentes geometrias dos lasers incidindo na superfície da amostra podem ser uma possível explicação para o fato que a temperatura obtida pelo laser de 1064 nm tenha sido igual a alcançada pelo laser de 532 nm.

### 5.3 Densidade eletrônica e critério de Mc Whirter

É muito comum a utilização da linha de hidrogênio, com pico em 656.28 nm, para se calcular a densidade eletrônica usando a equação 2.13. No entanto, para os nossos espectros nessa região, o pico de hidrogênio sofre de muitas interferências com outras linhas espectrais o que faz difícil uma apropriada identificação da largura do pico (Figura 36). Além disso, esta linha só é bem definida quando se usa o laser de 1064 nm; quando usado o laser de 532 nm o sinal correspondente a esta transição do hidrogênio tem uma baixa relação sinal/ruído do pico.

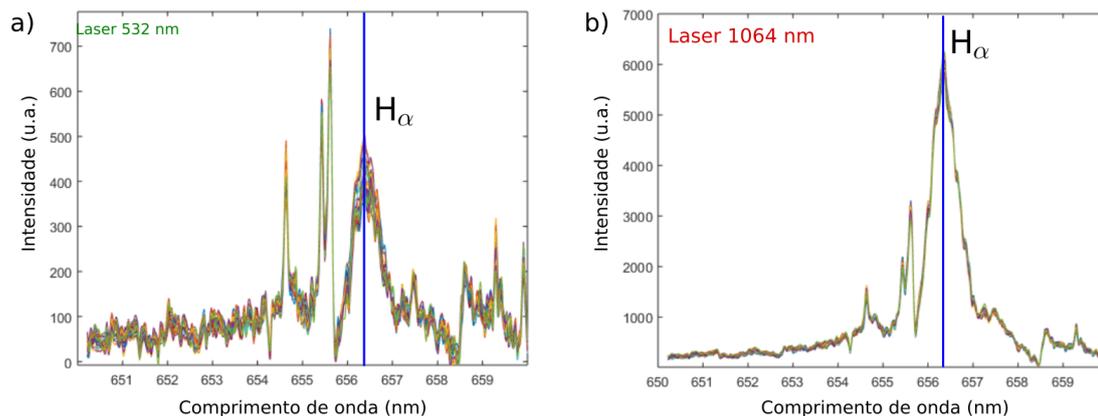


Figura 36 – Regiões dos espectros (normalizadas com respeito aos seus máximos, só para uma melhor visualização) onde é mostrado o pico correspondente a uma das transições do hidrogênio. a) Para o laser de 532 nm pode-se observar que a relação sinal/ruído impossibilita uma correta identificação do pico. b) A presença dos outros picos não faz possível estimar corretamente a largura do pico no caso do laser de 1064 nm.

Fonte: Elaborada pela autora.

Mesmo assim, para termos uma ideia de quanto seria a densidade eletrônica, podemos estimar (no caso do espectro para o laser de 1064) uma largura de linha para o pico de hidrogênio de  $\sim 1$  nm como máximo. Para o intervalo de temperaturas calculado  $w \sim 0,004$ , de forma que a densidade para um alargamento de 1 nm seria da ordem de  $\sim 10^{18}$ . No entanto, se preferiu utilizar um método mais preciso para o cálculo da densidade eletrônica para poder-se verificar o critério de McWhirter. Outra forma de se estimar a densidade eletrônica é fazendo-se uso da equação de Saha-Boltzmann, que relaciona o valor da temperatura com a densidade eletrônica. Assim, calculamos a densidade eletrônica usando a temperatura achada com o método de Saha-Boltzmann. A Figura 37 mostra a distribuição das densidades eletrônicas para todas as 26 amostras, as quais têm como densidade eletrônica média ao redor de  $3,02 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para o laser de 1064 nm; enquanto que para o laser de 532 nm é  $3,27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Para verificar o critério de McWhirter usaremos as temperaturas calculadas para cada amostra e a variação de energia. Isto permitirá calcular o valor ao lado direito da desigualdade expressada na Equação 2.6. Quando calculada esta expressão, temos valores que variam no intervalo de  $5,38 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} - 1,64 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Como observado na Figura 37, a mais baixa densidade eletrônica é em torno de  $2,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , com o que o critério de McWhirter é verificado para qualquer um dos elementos a serem analisados em todas as amostras.

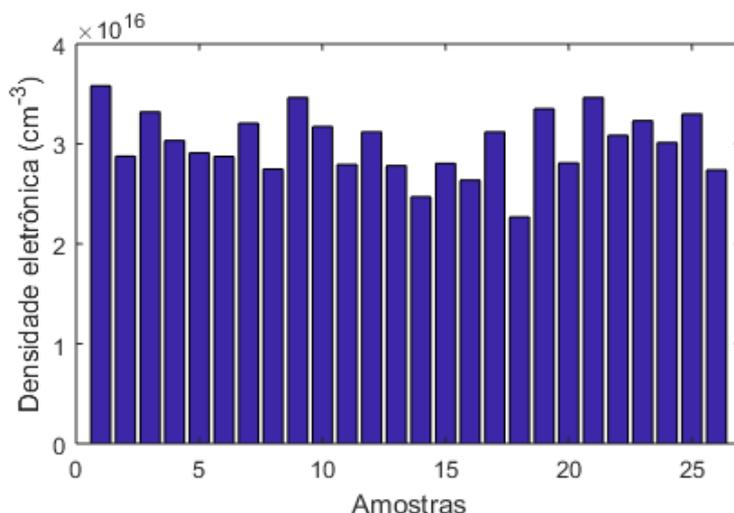


Figura 37 – Densidade eletrônica calculada usando as linhas titânio em todas as 26 amostras usando o laser de 1064 nm. A densidade média do conjunto de amostras é  $3,02 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Fonte: Elaborada pela autora.

Desta forma é verificado que existência condição de LTE, pela qual os métodos usados para o cálculo das temperaturas e densidades eletrônicas são validados. No entanto, o critério de McWhirter não garante a condição de LTE, mesmo quando usada a sua forma com sua correção quântica (136), já que este critério não diz quando existe LTE, senão quando não existe. Por isso alguns autores têm recomendado a não utilização deste critério (137). Além disso, pode ser que o critério de McWhirter garanta a não existência de LTE quando certo elemento é analisado no espectro e diga o contrário quando se analisa outro elemento. No entanto, para este trabalho se considerou que o critério de McWhirter seria o suficiente para realizar as análises quantitativas, visto que este indica que o sistema “pode” estar em LTE.

## 5.4 Análise da qualidade do sinal

A análise do sinal foi realizada para cada elemento separadamente, no qual se comparou o ruído do espectro na região de interesse e a intensidade do pico. . A seguir serão apresentados os espectros médios para cada região analisada (Figura 38) a comparação da análise do sinal de cada elemento (Tabela 2).

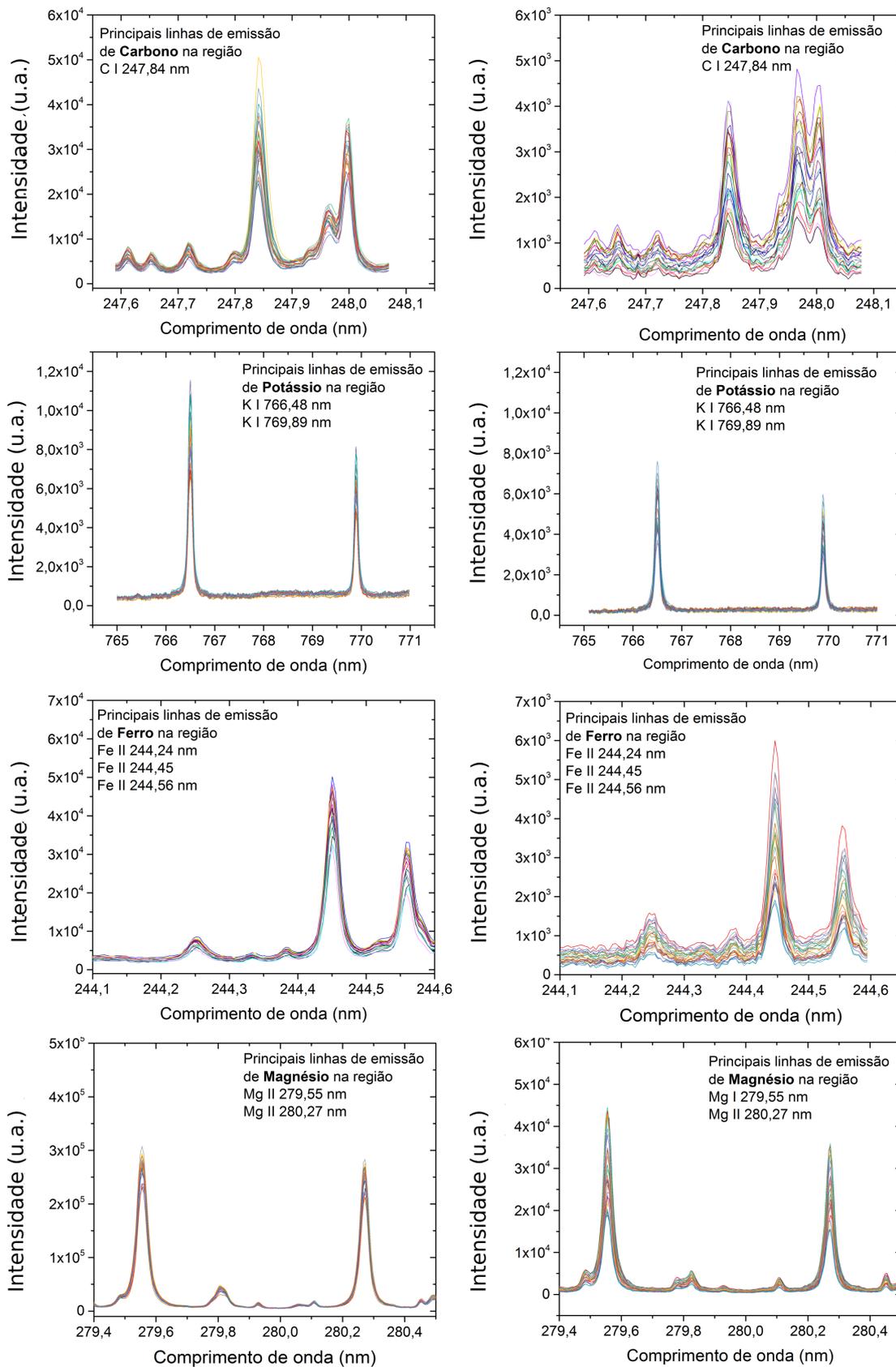


Figura 38 – Espectro médio de cada uma das amostras para as quatro regiões analisadas. Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 2 é descrita a razão entre a intensidade do pico e o ruído do background e nota-se que para os picos estudados de carbono e ferro a diferença entre os sistemas 1064nm e 532nm é bastante acentuada enquanto que para o potássio e magnésio (transições que envolvem o nível fundamental) ambos os sistemas tiveram intensidades menos discrepantes. Para todos os casos analisados o sistema de 1064 nm apresentou maior sinal, como pode ser observado analisando a razão entre as intensidades dos dois sistemas. A razão entre as intensidades médias foi calculada para cada uma das amostras e o valor médio do conjunto é apresentado na última coluna da tabela. O melhor desempenho do sistema de 1064 nm pode ser decorrente das diferentes geometrias dos lasers, visto que a área do feixe de 1064 nm no foco é quase duas vezes maior do o laser de 532 nm e no caso do potássio esta diferença pode ter sido menos acentuada devido a possíveis efeitos de saturação.

Tabela 2 – Razão entre a intensidade do pico e o ruído da linha de base, onde  $E_i$   $E_f$  são as energias inicial e final (obtidos pelo NIST 130), respectivamente, DP é o desvio padrão e  $I_{1064}/I_{532}$  a razão média entre as intensidades obtidas para cada sistema experimental.

Pico	$E_i - E_f$ (eV)	Região para cálculo do DP	SNR		$I_{1064}/I_{532}$
			532 nm	1064 nm	
C I (247,84 nm)	2,68 – 7,68	247,752 – 247,777	18,27	100,8	15
Fe II (244,45 nm)	2,58 – 7,65	244,160 – 244,200	17,09	139,2	18,5
Mg II (280,27 nm)	0 – 4,42	280,111 – 280,150	162,5	487,2	12,1
K I (766,84 nm)	0 – 1,62	765,600 – 766,000	67,147	71,332	4,9

Fonte: Elaborada pela autora.

## 5.5 Quantificação elementar

Para a quantificação da concentração de cada elemento estudado na amostra foi utilizado primeiramente o método univariado, contudo, não foi possível se construir uma curva de calibração que pudesse prever a concentração de outras amostras adequadamente. Isto se deve a um conjunto de fatores, entre eles o fato do solo ser uma matriz complexa, e portanto, apresentar efeitos de matriz indesejados e ocorrer interferência entre picos de diferentes elementos. Sendo assim, foi necessária a utilização de um método multivariado para criar um modelo que descrevesse a concentração elementar neste conjunto de amostras. Na Tabela 3 são apresentados os valores das concentrações obtidas pelas técnicas de referência (CHN e FAAS) Para a escolha do melhor método de calibração inversa, uma consulta na literatura recente em solos e outras amostras complexas, mostra que um dos métodos mais utilizados e de melhor desempenho é o PLS. (46) A teoria matemática por trás deste modelo foi apresentada já mais em detalhe no Capítulo 3. Como discutido nesse

capítulo, existem diversos métodos multivariados inversos, cada qual com diversas vantagens e desvantagens. Em poucas palavras, uma calibração multivariada inversa se reduz a um problema matemático para se achar a matriz pseudoinversa da matriz dos dados espectrais. Contudo, apesar de o conceito matemático ser simples de se entender, a dificuldade experimental para se achar esta matriz é de uma complexidade elevada que só pode ser resolvida com o uso de modernos computadores e adequados algoritmos computacionais. Por isso, podemos fazer uso dos métodos descritos no Capítulo 3, onde são mostrados os principais métodos de calibração inversa usados no LIBS, o PCR e o PLS, que permitem a obtenção da matriz inversa e portanto a construção de um modelo de calibração inverso baseado nos mínimos quadrados. Aqui são apresentados os resultados de calibração mediante o método PLS para os elementos C, K, Fe e Mg. Como ilustração do desempenho de duas técnicas multivariadas temos que na Figura 39 os modelos construídos para a predição das concentrações de potássio para as nossas 26 amostras (no qual se usou a região correspondente aos picos situados entre 766 nm e 771 nm) usando 5 componentes com o método de PCR (círculos vermelhos) e PLS (círculos azuis). Pode-se ver claramente que a predição feita pelo método de PLS é muito melhor que aquela realizada com o método PCR. Por este motivo e pelo fato do método PLS já ser usado para quantificação de elementos no solo em LIBS se optou analisar os dados com o método PLS.

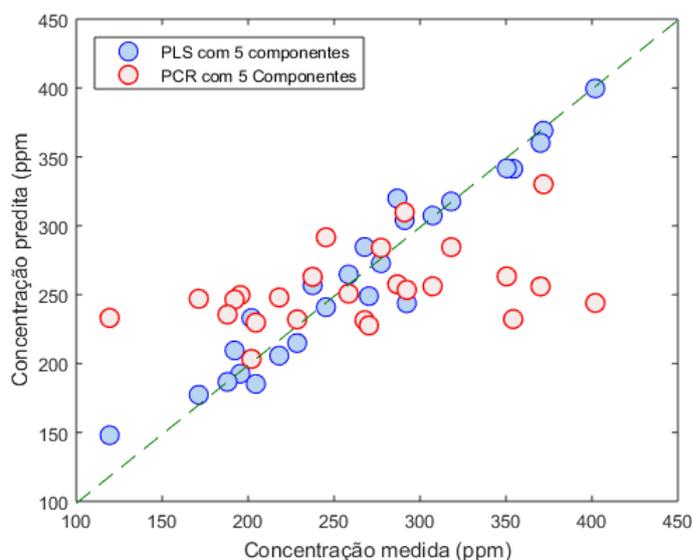


Figura 39 – Calibração para o potássio usando os métodos PCR e PLS. Foram usadas 25 amostras para a construção do modelo e validação cruzada em ambos métodos (sem conjunto de predição) com o intuito de comparar a performance das duas técnicas. É claramente observável a melhor predição dada pelo modelo PLS. A linha verde pontuada corresponde à inclinação de 45°.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados obtidos, figuras de mérito e desempenho da técnica serão abordados na

Tabela 3 – Concentrações medidas por FAAS (K, Mg, Fe) e CHN (C), onde DP é o desvio padrão das medidas. Os valores de magnésio para as amostras 11, 12, 22, 23 e 25 e de potássio para a amostra 17 estavam abaixo do limite de detecção.

Amostra	Mg mg/kg	DP (Mg) mg/kg	K mg/kg	DP (K) mg/kg	Fe mg/kg	DP (Fe) mg/kg	C %	DP (C) %
1	513	2	354,2	1	78,1	0,2	1,87	0,02
2	378	3	218	0,6	75,84	0,07	1,345	0,004
3	391	8	267,7	0,5	77,0	0,2	1,02	0,03
4	454	1	258,4	0,1	83,4	0,3	1,005	0,015
5	343	4	245,3	0,5	75,0	0,4	0,945	0,012
6	338	3	401,9	0,3	90,7	0,2	2,45	0,03
7	560	5	270,2	0,7	109,2	0,1	1,54	0,02
8	470	2	291,1	0,6	92,0	0,4	1,24	0,01
9	379	0,7	204	1	104,7	0,5	1,005	0,025
10	76	1	277,27	0,06	96,0	0,5	2,71	0,02
11	< LOD	< LOD	195,5	0,1	86,5	0,3	2,175	0,002
12	< LOD	< LOD	201,9	0,4	92	1	1,265	0,001
13	$4,8 \times 10^2$	17	192,1	0,1	95,0	0,3	1,16	0,02
14	569,8	0,7	371,8	0,7	83,41	0,07	2,50	0,02
15	317,9	0,4	286,8	0,1	72,2	0,2	1,825	0,015
16	280,7	0,4	307,3	0,3	83,6	0,1	1,61	0,02
17	264,9	0,6	< LOD	< LOD	84,9	0,2	1,245	0,003
18	446	9	318,12	0,03	55,5	0,2	2,135	0,015
19	453,6	0,4	292,3	0,2	82,2	0,2	1,25	0,01
20	446,5	0,7	228,5	0,08	74,9	0,4	1,195	0,002
21	421,7	0,7	171	1	59,37	0,05	1,00	0,01
22	< LOD	< LOD	237,5	0,6	70,9	0,1	0,845	0,01
23	< LOD	< LOD	188,0	0,6	65,86	0,03	2,90	0,04
24	270,4	1	119,4	0,3	44,7	0,3	1,775	0,005
25	< LOD	< LOD	350,4	0,9	65,7	0,3	0,935	0,002
26	322	2	370,11	0,05	68,7	0,1	0,84	0,01

Fonte: Elaborada pela autora.

Seção 5.5.5 deste capítulo.

### Considerações para a aplicação do método PLS

Os dados espectrais obtidos no LIBS depois de serem pré-tratados minimamente com normalização por área de background e remoção da linha de base, são analisadas pequenas regiões para cada elemento, cada região tendo até 300 pontos espectrais. As regiões foram ajustadas para abranger principalmente picos do elemento a ser analisado e evitar limitações no sinal medido pelo espectrômetro (isto pode acontecer quando o espectrômetro muda de grade). O modelo PLS é construído inicialmente fixando 12 componentes, isto com o intuito de se obter informação respeito de como a variância é explicada por componente no modelo. Desta forma podemos fazer uma escolha mais adequada do número

de componentes a serem usados para o modelo final (Figura 40 para o caso do potássio). Analisando estes gráficos da variância explicada em função do número de componentes (Figuras 42444648, a) e d)) nota-se que com no máximo 5 componentes se explica mais de 80% da variância, então se estabeleceu que o número de componentes seria 5, ou menor no caso de menos componentes explicarem mais de 90% da variância para os dois sistemas experimentais, evitando assim sobre-modelamentos. Se optou utilizar o mesmo número de componentes em ambos os sistemas para poder se fazer a comparação entre os modelos da forma mais simples possível.

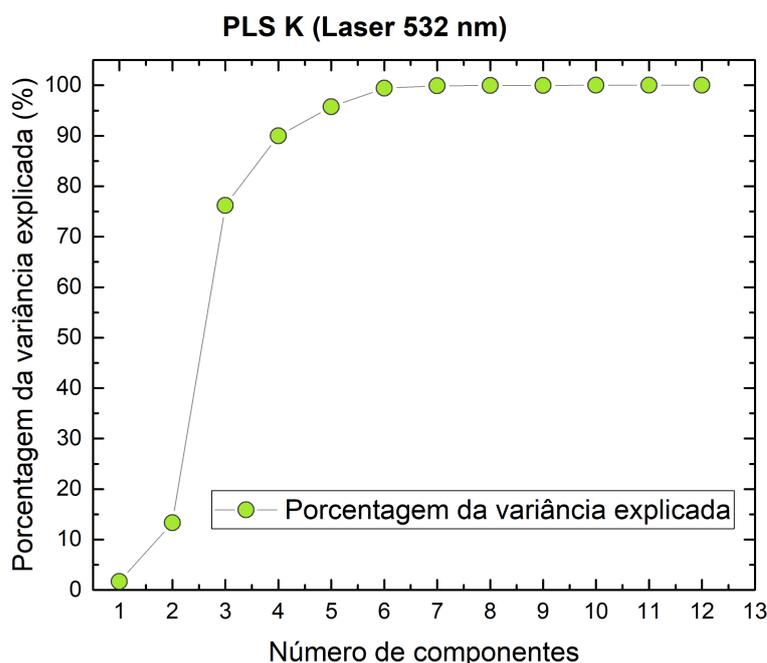


Figura 40 – Neste gráfico pode se observar a porcentagem da variância explicada no caso do K com o laser de 532 nm. Assim, a figura mostra que, usando 5 componentes, o modelo consegue explicar em torno de 95% da variância dos valores preditos da concentração.

Fonte: Elaborada pela autora.

Uma vez sabendo qual é o melhor número de componente a ser usado, se definiu os conjuntos de calibração e predição da seguinte maneira, para todos os casos: 75% das amostras para o conjunto de calibração e 25% das amostras para o conjunto de predição (validação externa). Desta maneira pode se fazer uma predição externa ao modelo construído pelo PLS. Cada vez que PLS constrói um modelo de calibração, este é sistematicamente validado do através de validação cruzada dentro do conjunto de calibração. Esta validação cruzada no conjunto de calibração é feita da seguinte maneira: uma amostra é separada e um modelo é construído, logo a amostra que ficou de fora nesta primeira construção do modelo é predita usando o mesmo. Isto foi feito repetitivamente para todas as amostras dentro deste conjunto. Por exemplo, no nosso caso particular de 26 amostras, 19 amostras são usadas como conjunto inicial e 7 são deixadas a parte para validação

externa. Ao fixar 5 como o máximo número de amostras a serem validadas conjuntamente, isto quer dizer que o programa separará o conjunto em subconjuntos de até 5 amostras e construirá modelos deixando um subconjunto de lado e depois validando o modelo com este subconjunto. Isto se repete para todos os subconjunto em todas as combinações possíveis, até se ter um modelo com as melhores figuras de mérito (neste caso os RMSE). Esta validação cruzada é uma forma de avaliação que permite selecionar o modelo com a melhor capacidade preditiva. Os resultados obtidos desta forma serão apresentados mostrando o número de componentes principais o qual determina o quão simples é o modelo construído. Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) que são obtidos dos ajustes lineares dos valores preditos tanto pelo conjunto da modelagem ( $R_C^2$ , de calibração) como da predição ( $R_P^2$ ), a raiz do quadrado médio do erro para cada um dos conjuntos, o do conjunto de calibração e de predição (RMSEC e RMSEP respectivamente). O RMSEC é a medida do quão bom o modelo se ajusta aos dados de calibração, e o RMSEP é a medida do erro da média da predição (validação externa). Ambos erros são expressos nas mesmas unidades que as variáveis dependentes, e um sinal de um bom modelo é quando estes erros são próximos. É importante se mencionar que o algoritmo (o código computacional) aqui utilizado para a realização do método PLS nos espectros das amostras de solo permite realizar várias interações de modo a se achar o melhor modelo baseado nas figuras de mérito antes mencionadas, isto é, ao se ter um problema multidimensional (para achar a matriz pseudoinversa dos dados espectrais) é importante a escolha dos parâmetros de inicialização de forma que rodando o programa várias vezes se dá oportunidade ao programa escolher diversos parâmetros de inicialização para cada rodada. Um simples algoritmo de randomicidade (simples escolha aleatória dos conjuntos de calibração e predição entre as amostras cada vez que se roda o programa) é implementado para a mudança da escolha dos parâmetros de inicialização. Outro detalhe de importância é que sempre temos usado regiões pequenas do espectro de não mais de 300 pontos espectrais (tipicamente um pico é definido entre aproximadamente 30 a 40 pontos espectrais) para todos os casos, valor que mostrou a possibilidade de se criar bons modelos, mas sem abranger um número muito grande de picos de outros elementos, o que também poderia causar um sobremodelamento.

### 5.5.1 Carbono

Para a quantificação do carbono foi utilizado o pico em 247,84 nm, tanto para o modelo univariado quanto para o multivariado. Este pico sofre interferência de picos de ferro, o que dificulta a elaboração de uma curva de calibração. Outra opção seria utilizar a área do pico de carbono em 193 nm (subtraindo a contribuição do alumínio para este pico), contudo se obteve melhores resultados utilizando o pico de 247,84 nm. Na Figura 41 é mostrada a tentativa de criar uma curva de calibração utilizando o modelo univariado com

a intensidade do pico e a área, contudo este modelo não se mostrou apropriado, o que pode ter sido decorrente de sua interferência com o ferro. Analisando o coeficiente de Pearson é possível observar que os resultados obtidos pelo sistema de 1064 nm apresentou uma maior correlação, em comparação aos obtidos pelo sistema de 532 nm (no modelo utilizando as áreas dos picos a correlação foi cerca de 2,3 maior).

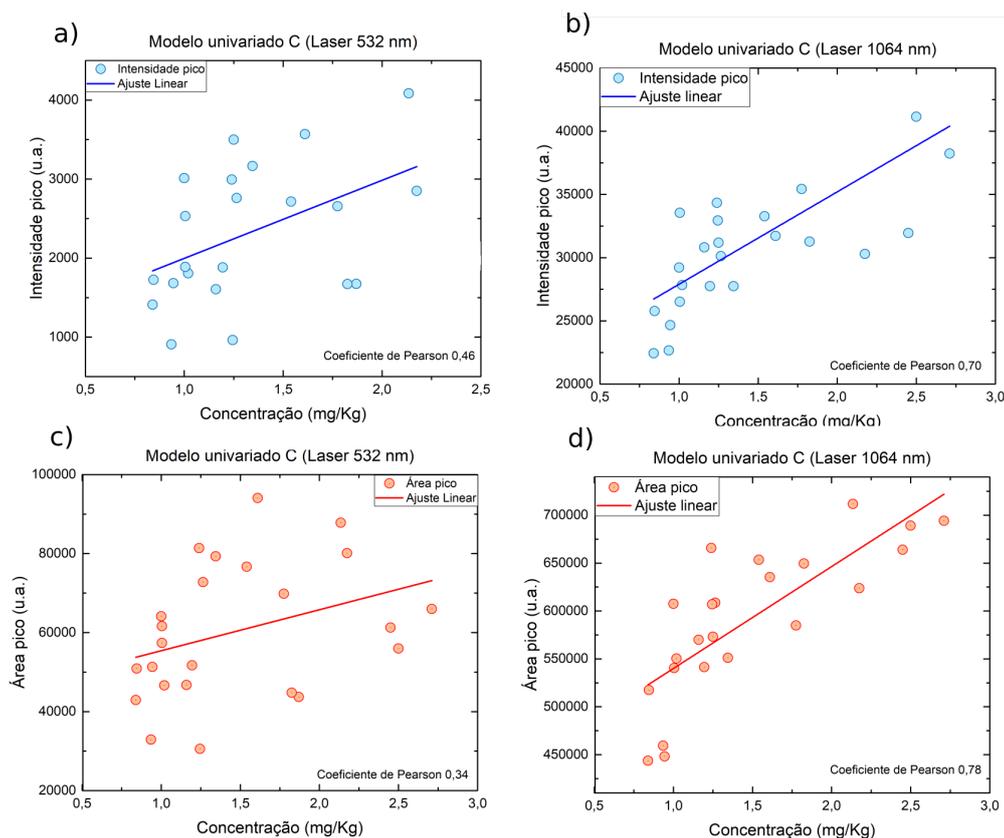


Figura 41 – Curvas de calibração usando modelo univariado para carbono utilizando a intensidade em a) e b) e a área do pico em c) e d), para os sistemas de 532 nm e 1064 nm

Fonte: Elaborada pela autora.

Para a análise do carbono com o modelo multivariado (Figura 42) se usou a região entre 247,5 nm e 248,1 nm, de forma que abrangesse o pico de carbono em 247,8 nm e alguns picos de ferro, pois acreditamos que assim seria 'separar' as informações a respeito da concentração de carbono e ferro. Neste caso se pode observar que, apesar de o modelo se ajustar bem aos pontos da validação cruzada (RMSEC de 0,167% e 0,128% para os sistemas de 532 nm e 1064 nm, respectivamente), na predição do conjunto externo há um maior erro (RMSEP de 0,135% para o sistema de 532 nm e 0,138% para o sistema de 1064 nm) e diferente inclinação da reta ajustada nos pontos. Isto é esperado devido aos poucos pontos usados para validar externamente o nosso modelo. Em um modelo ideal, a inclinação da reta sob a qual estão distribuídos os pontos tanto de validação e predição deve ter

inclinação 1 (como a reta observada na Figura 42 c e f). Como temos mencionado na Capítulo 3, o PLS é um método matemático que permite criar um modelo baseado levando em consideração que temos mais do que uma componente no espectro contribuindo ao sinal medido pela técnica de referência. Assim, estas componentes representam o número de vetores (scores) que formarão a nossa matriz final a qual permitirá a pseudo-inversão da matriz dos espectros. Estes scores, tem o mesmo número de pontos espectrais que o espectro original, e para efeitos de análise qualitativa, eles são também “espectros”. Cada um destes scores tem um peso estatístico dentro do modelo, os chamados loadings. Uma análise interessante quando se utiliza PLS é se observar como os loadings são. Tipicamente, o loading para a primeira componente tende a ser muito similar ao espectro original, o qual já indica onde esta a maior contribuição. Quanto mais o loading de uma componente fique no nível de ruído, menor é a importância desta componente no modelo e neste caso a componente poderá causar apenas um remodelamento. Na Figura 42 em a) e d) é possível observar que são necessárias 5 variáveis latentes para explicar mais de 80% da variância, Além disto, observa-se que para o sistema de 1064 nm já é possível explicar melhor a variância com a primeira componente, em comparação aos resultados obtidos pelo sistema com laser de 532 nm. A comparação da análise de variância está em concordância com o que foi observado comparando ambos os sistemas com o modelo univariado. Na mesma figura, em b) e e), pode se observar que a 1ª variável tem um peso maior na construção do modelo na região do pico de carbono, conforme esperado, visto que é a região com maior informação sobre a concentração do referido elemento. Por último, ainda na Figura 42, em c) e f) são apresentadas as curvas de calibração e os valores preditos para amostras que não foram utilizadas na construção do modelo.

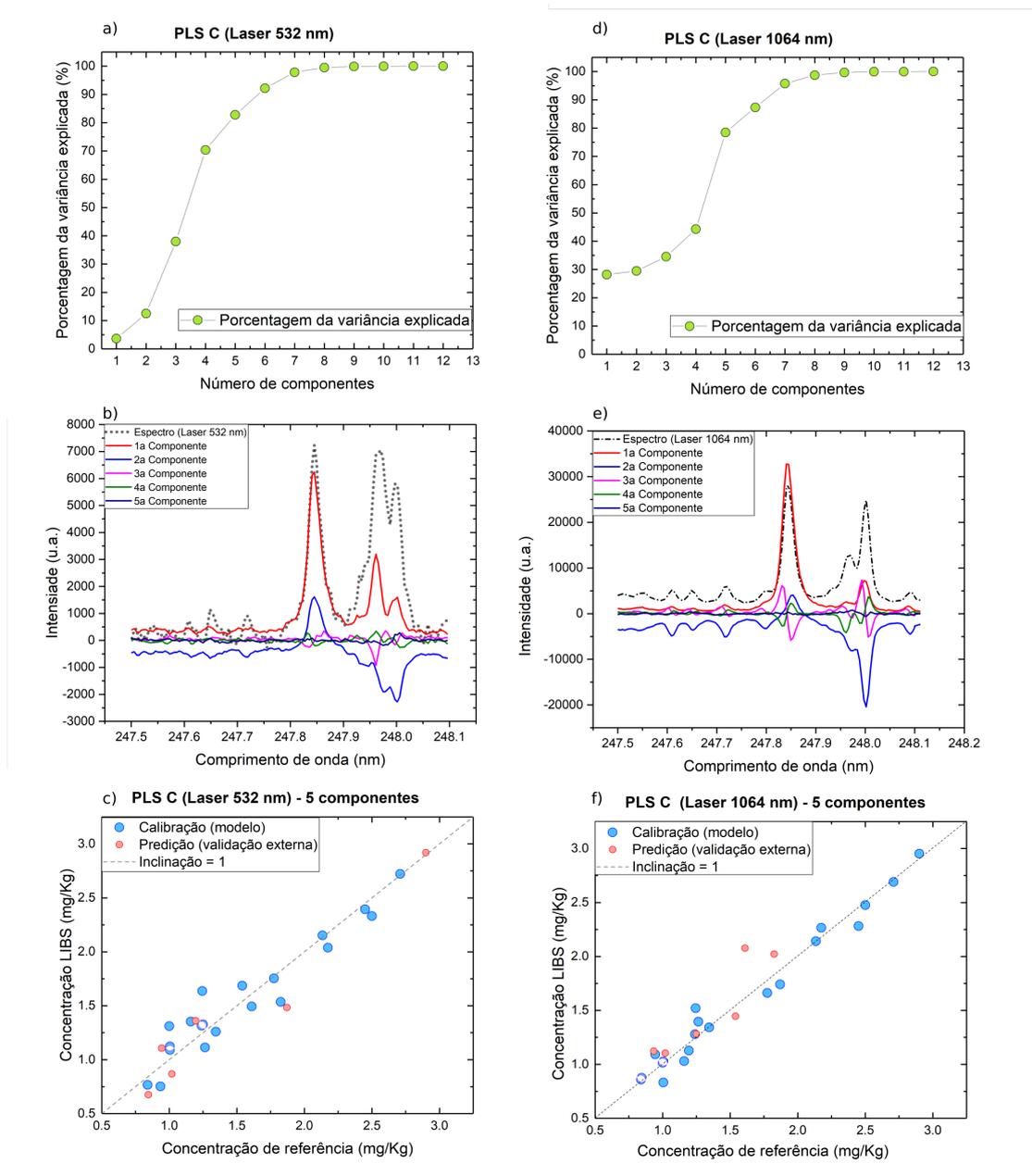


Figura 42 – Quantificação de carbono para o sistema de 532 nm de a) a c) e 1064 nm de d) a f), utilizando a região de 247,592 a 248,047 nm. Nela podem ser vistos os gráficos da variância explicada em função do número de variáveis latentes em a) e d), um espectro médio para uma amostra e os *loadings* em b) e e) e o gráfico com o modelo e validação em c) e f).

Fonte:Elaborada pela autora.

### 5.5.2 Potássio

Na Figura 43 são apresentados os gráficos construídos para o potássio utilizando o modelo univariado, onde não foi possível construir nenhuma curva de calibração com uma forte correlação entre o sinal do pico (intensidade ou área) e a concentração de referência, ou seja, maior que 0,8. Considerando os modelos elaborados a partir das áreas, o coeficiente de Pearson obtido para o sistema de 532 nm foi de 0,4 (baixa correlação)

e 0,54 (correlação moderada) para o sistema de 1064 nm. Os picos em 766,89 nm e 769,68 nm são picos referentes a transições para o estado fundamental, portanto muito intensas e sujeitas a auto absorção. Contudo, outros picos não puderam ser observados ou apresentaram uma baixa razão entre o sinal do pico e o ruído, impedindo assim a sua análise. Além disto, não foi possível observar transições de K II, visto que a energia necessária para excitar os íons de potássio é alta demais para a temperatura que o plasma alcançou.

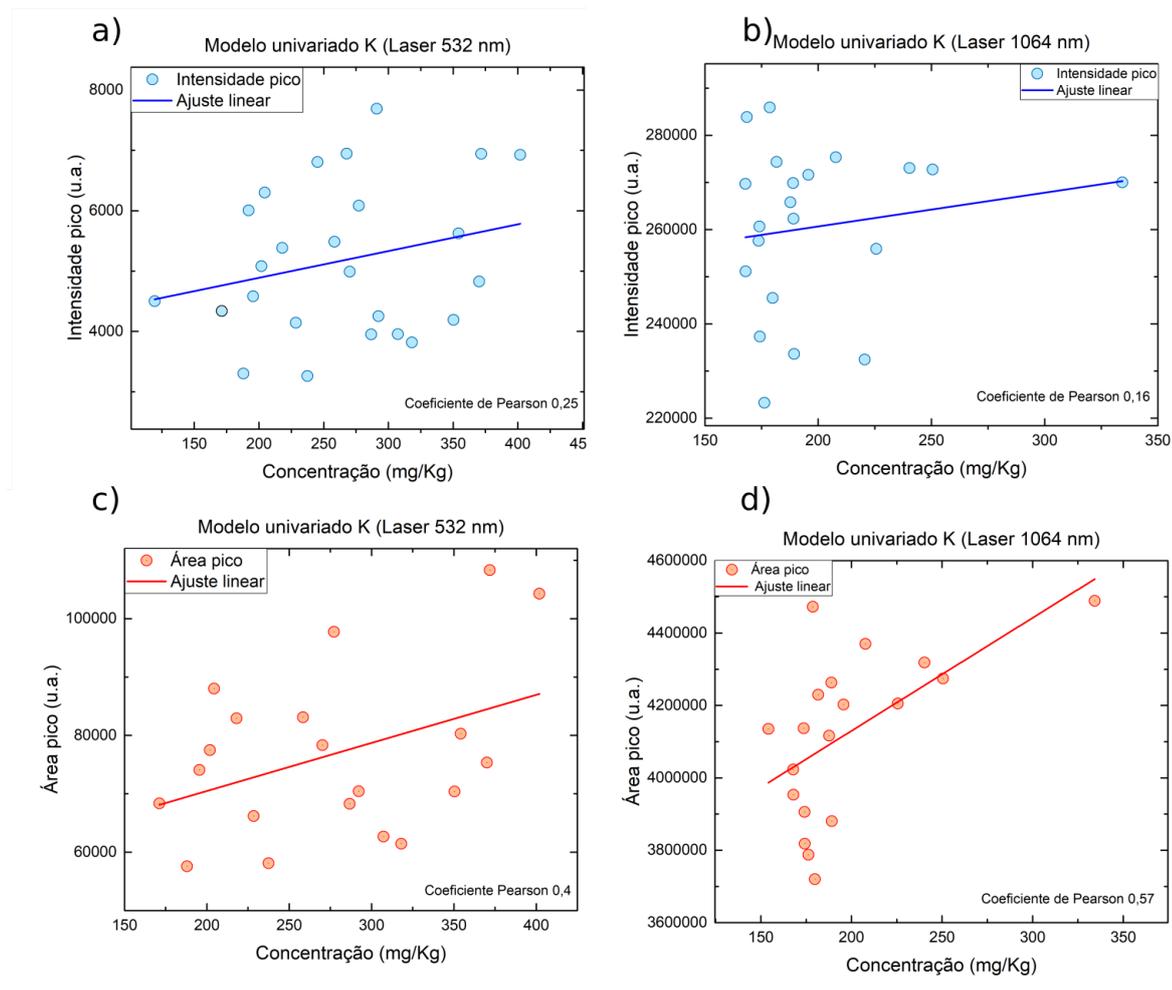


Figura 43 – Curvas de calibração usando modelo univariado para potássio (766,48 nm) utilizando a intensidade em a) e b) e a área do pico em c) e d), para os sistemas de 532 nm e 1064 nm.

Fonte: Elaborada pela autora.

Por outro lado foi possível encontrar uma curva de calibração com alta correlação utilizando um modelo multivariado, por meio do PLS (Figura 44). Se construiu o modelo com 5 componentes e o  $R^2$  encontrado para o modelo foi de 0,93 e 0,99 para os sistemas de 532 nm e 1064 nm, mostrando que o modelo se ajusta melhor aos dados no segundo sistema citado. Já o RMSEC de aproximadamente 17,9 e 7,6 o RMSEP de 22,3 e 16,2

para os sistemas de 532 nm e 1064 nm, pode-se dizer que o sistema de 1064 nm forneceu um modelo que de maior acurácia, em comparação ao sistema de 532 nm.

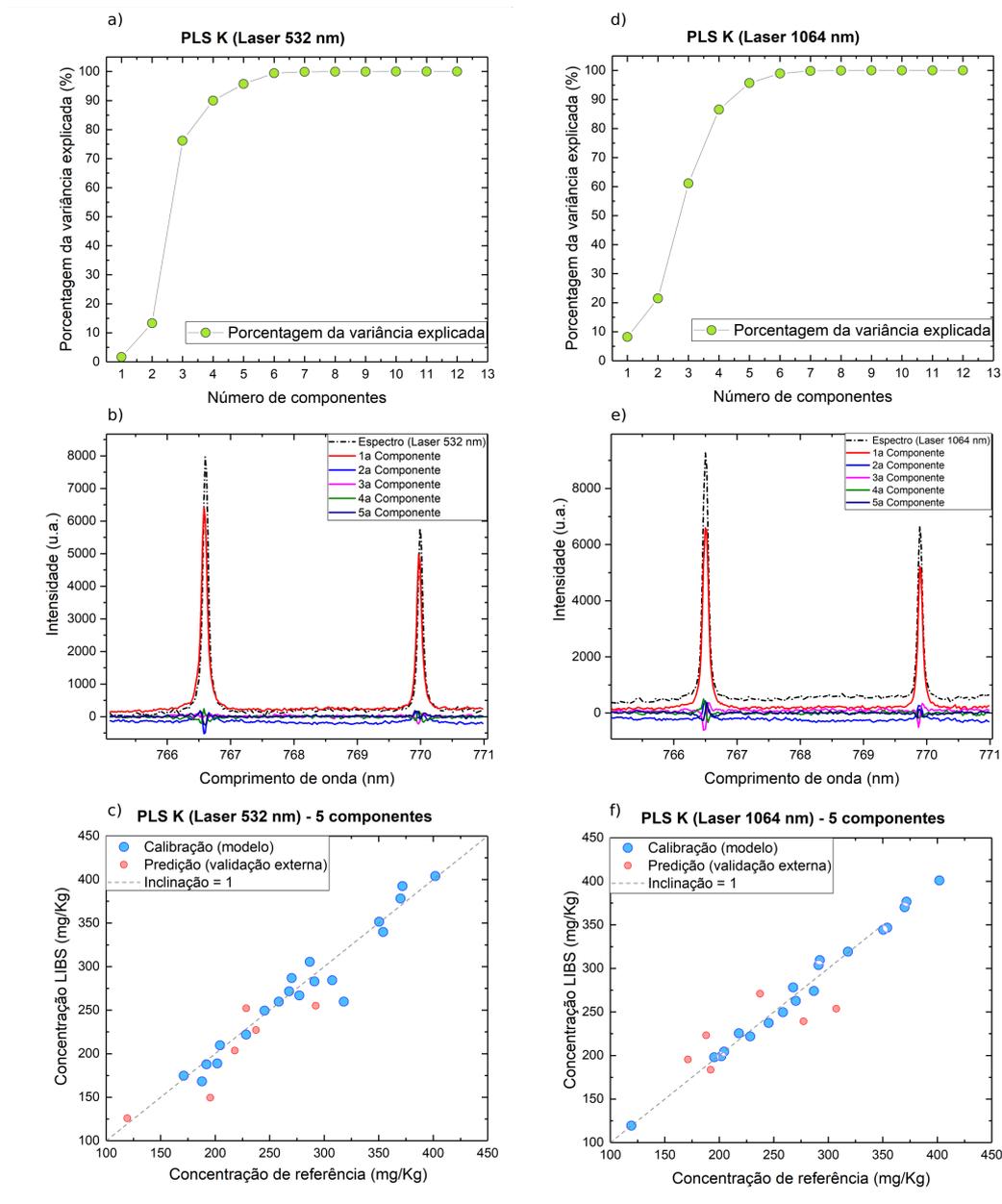


Figura 44 – Quantificação de potássio para o sistema de 532 nm de a) a c) e 1064 nm de d) a f), utilizando a região de 766,018 nm a 768,997 nm. Nela podem ser vistos os gráficos da variância explicada em função do número de componentes em a) e d), um espectro médio para uma amostra e os loadings em b) e e) e o gráfico com o modelo e validação em c) e f).

Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.5.3 Ferro

Os gráficos do modelo univariado para o ferro (Figura 45) não apresentaram forte correlação. Contudo foi possível criar um modelo multivariado utilizando PLS com 4 variáveis

latentes, e analisando o gráfico dos loadings observa-se que a segunda componente tem uma importância maior na região central do pico. Embora os loadings tenham apenas um significado matemático e que não se pode atribuir um significado físico aos mesmos (por exemplo concentração, reabsorção), a existência de reabsorção implicaria em um modelo com mais de uma componente, com outras componentes (além da primeira) tendo importância sobre o modelo na região do pico. O  $R^2$  encontrado para o modelo foi de 0,89 e 0,94 para os sistemas de 532 nm e 1064 nm, respectivamente enquanto que para a validação externa foi 0,70 e 0,89, respectivamente evidenciando que o modelo se ajusta melhor aos dados da validação cruzada e externa, contudo os valores de RMSEC e RMSEP indicam que para o ferro o sistema de 532 nm apresentou melhor acurácia.

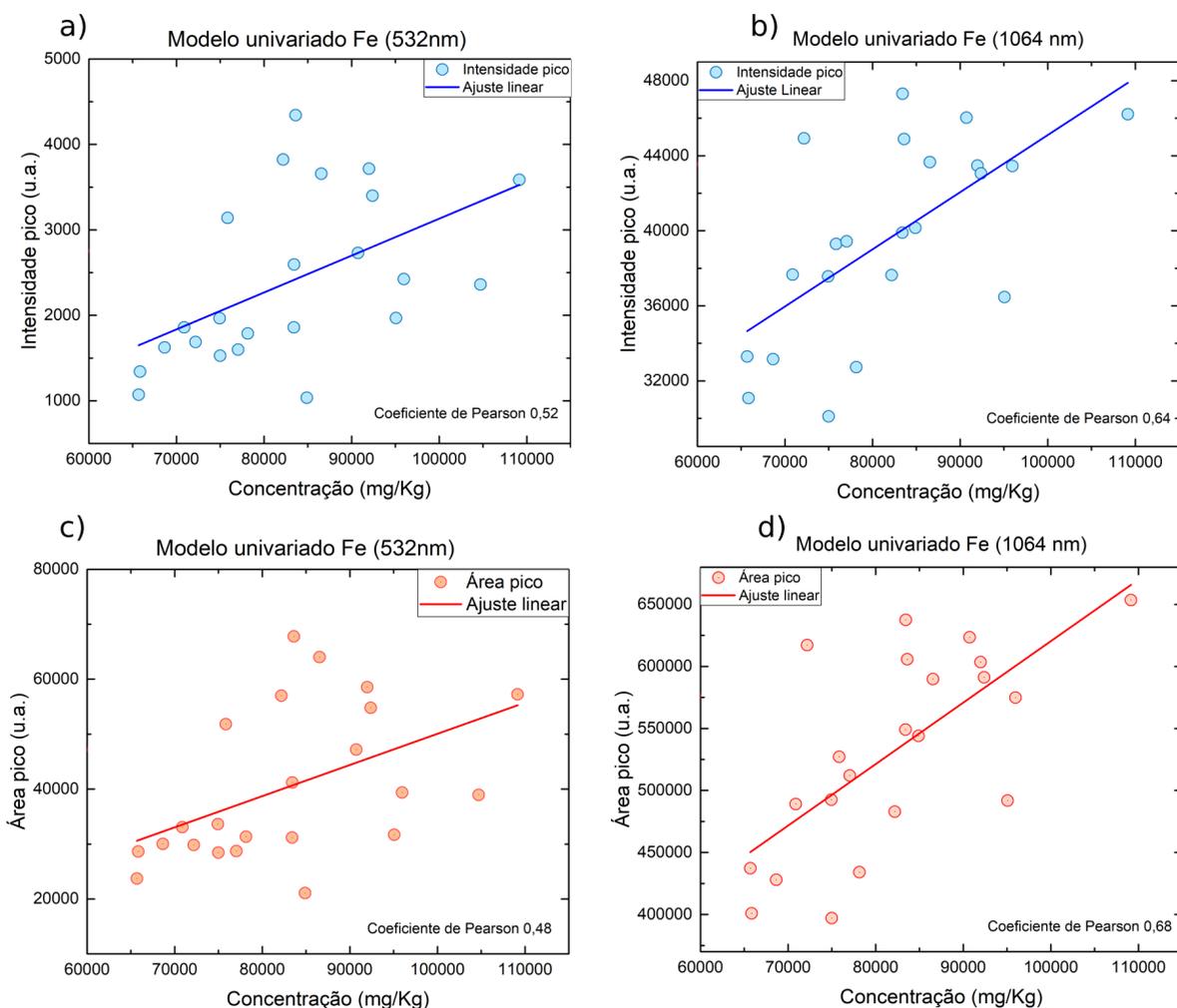


Figura 45 – Curvas de calibração usando modelo univariado para ferro (244,45 nm) utilizando a intensidade em a) e b) e a área do pico em c) e d), para os sistemas de 532 nm e 1064 nm.

Fonte: Elaborada pela autora.

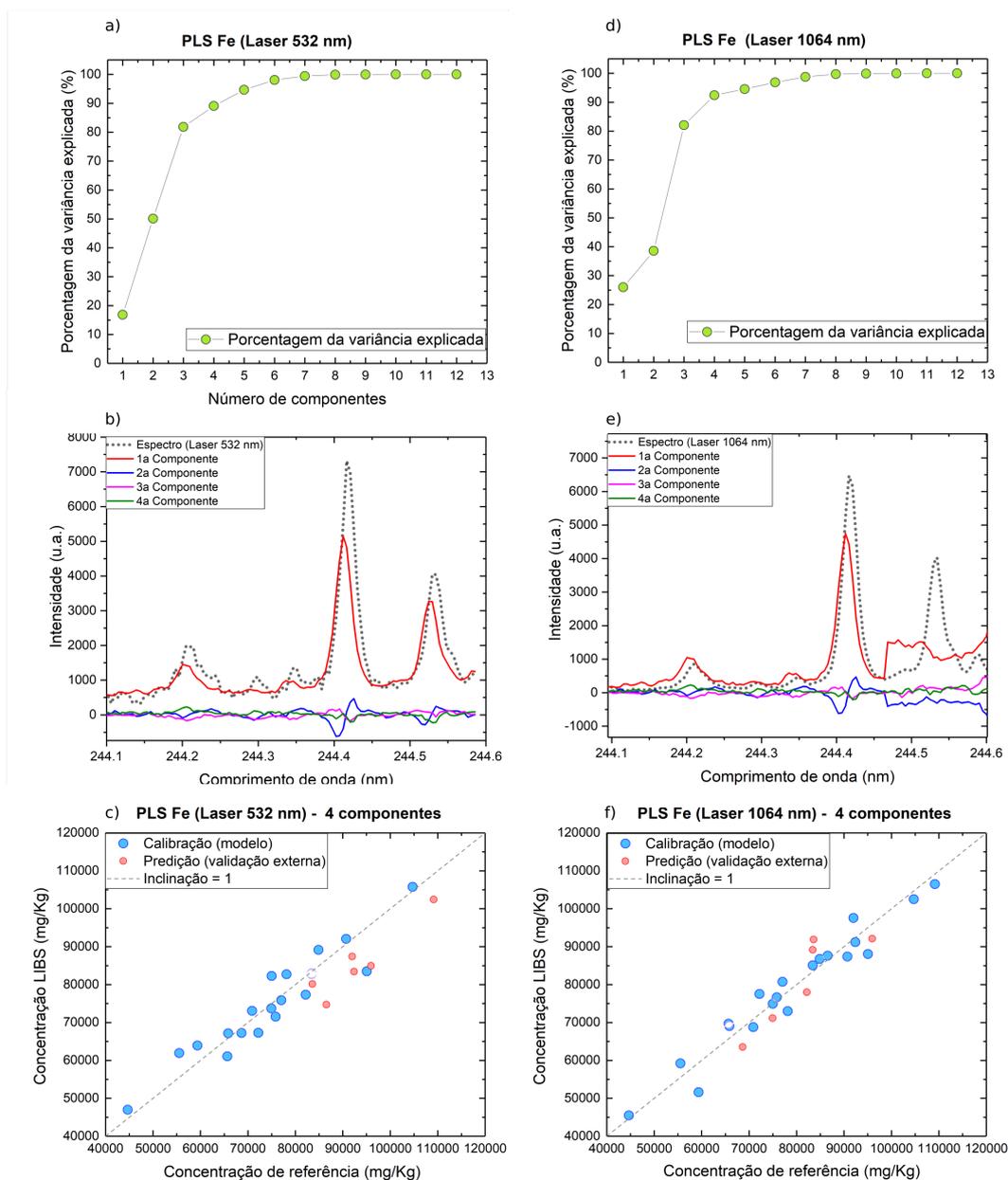


Figura 46 – Quantificação de ferro para o sistema de 532 nm de a) a c) e 1064 nm de d) a f), utilizando a região de 244,1 a 244,6 nm. Nela podem ser vistos os gráficos da variância explicada em função do número de variáveis latentes em a) e d), um espectro médio para uma amostra e os *loadings* em b) e e) e o gráfico com o modelo e validação em c) e f).

Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.5.4 Magnésio

O magnésio também não apresentou bons resultados utilizando o modelo univariado. Na Figura 47 são apresentados os resultados utilizando o pico em 280,27 nm, contudo também se tentou fazer uma curva de calibração com outros pico (279,55 e 285,21 nm), sem encontrar bons resultados. No caso do pico em 280,27 nm, é relativo a uma transição envolvendo o estado fundamental, portanto sujeito a reabsorção.

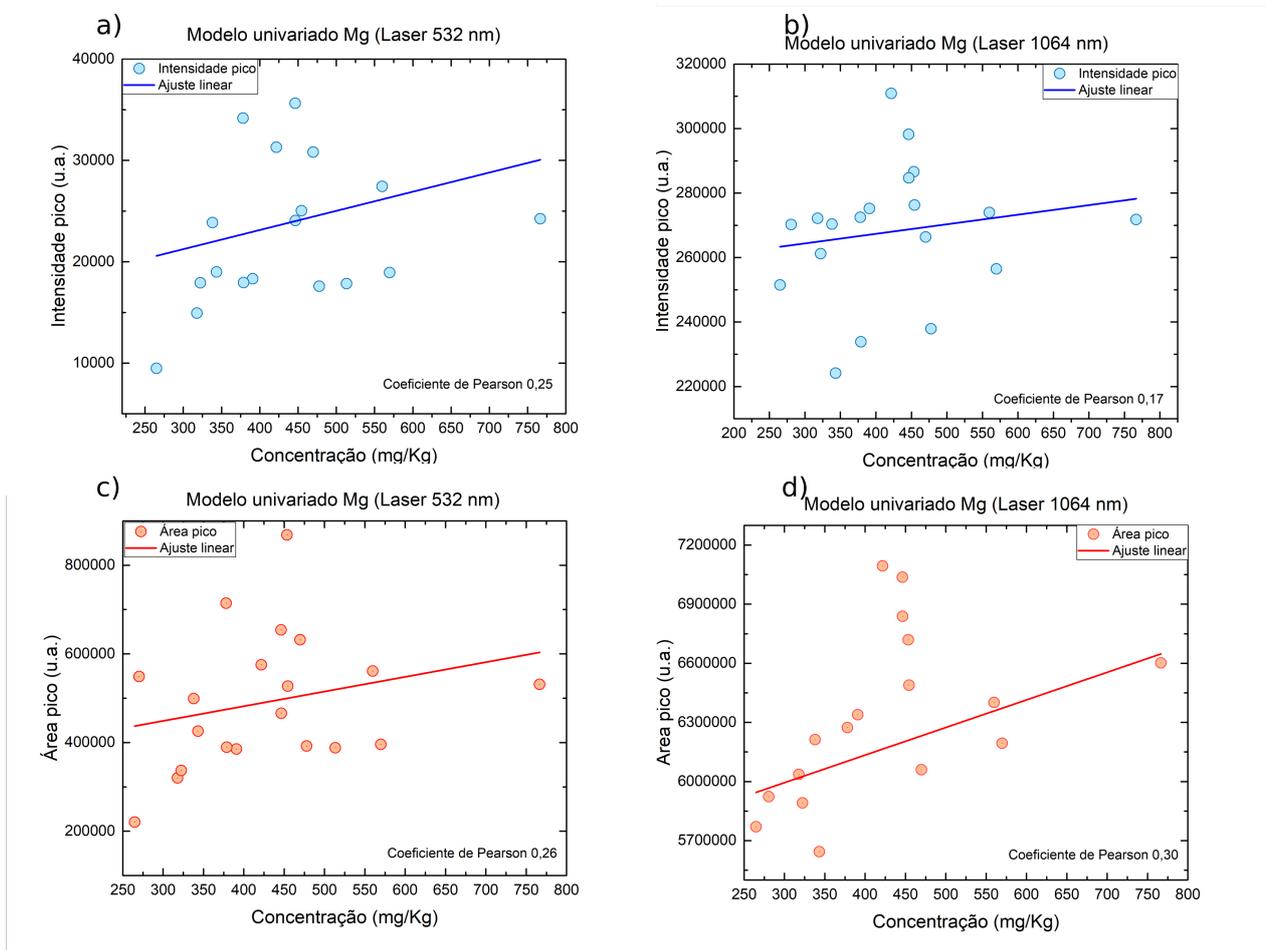


Figura 47 – Curvas de calibração usando modelo univariado para magnésio (280,27 nm) utilizando a intensidade em a) e b) e a área do pico em c) e d), para os sistemas de 532 nm e 1064 nm.

Fonte: Elaborada pela autora.

Foi possível fazer um modelo multivariado utilizando PLS para o magnésio utilizando 5 componentes (Figura 48). O  $R^2$  do modelo foi maior para o modelo criado utilizando os espectros obtidos com o laser de 532 nm, contudo a predição teve melhor resultado para o modelo de 1064 nm. Em relação a acurácia, analisando os valores de RMSEC e RMSEP apresentaram melhores resultados para o sistema de 1064 nm.

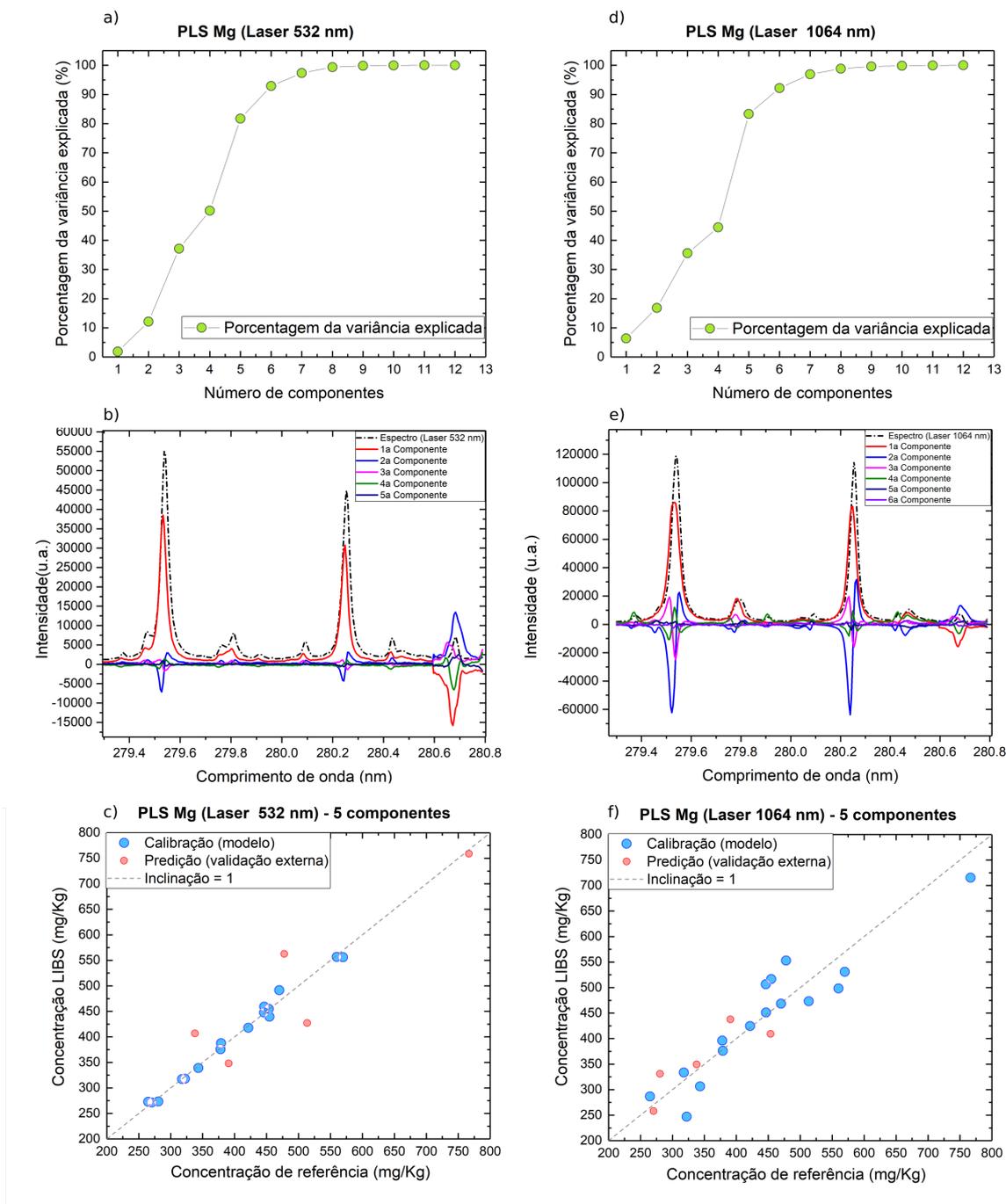


Figura 48 – Quantificação de magnésio para o sistema de 532 nm de a) a c) e 1064 nm de d) a f), utilizando a região de 279,301 a 280,597 nm. Nela podem ser vistos os gráficos da variância explicada em função do número de variáveis latentes em a) e d), um espectro médio para uma amostra e os *loadings* em b) e e) e o gráfico com o modelo e validação em c) e f).

Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.5.5 Figuras de mérito de todos os modelos e previsões

As figuras anteriores (42,44,46 e 48 e) e f)) mostraram o bom desempenho do método PLS para se quantificar os elementos desejados. Em todos os casos foram usados 5 componentes, a exceção do caso do ferro onde com 4 variáveis latentes se obtiveram já

bons resultados. A Tabela 4 resume estes resultados com as figuras de mérito obtidas para os casos dos dois lasers.

Tabela 4 – Valores das figuras de mérito encontradas para a calibração e validação externa de cada elemento analisado com o PLS. Lembrando que RMSEC e RMSEP são a raiz do desvio quadrado médio da calibração e predição, respectivamente e  $C_M$  é a concentração média do conjunto de amostras. Os valores de  $C_M$ , RMSEC e RMSEP são dados em mg/kg para K, Fe e Mg e em % para C.

Sistema de 532 nm					
Elemento	$C_M$	RMSEC	RMSEP	$R^2$ (C)	$R^2$ (P)
K	261,06 mg/kg	17,91 mg/kg	22,33 mg/kg	0,92901	0,8715
C	1,53 %	0,17 %	0,14 %	0,9105	0,8284
Fe	7,95E4 mg/kg	3,46E3 mg/kg	3,04E3 mg/kg	0,8906	0,6998
Mg	417,61 mg/kg	9,05 mg/kg	17,12 mg/kg	0,9903	0,7441
Sistema de 1064 nm					
Elemento	$C_M$	RMSEC	RMSEP	$R^2$ (C)	$R^2$ (P)
K	261,06 mg/kg	7,65 mg/kg	16,24 mg/kg	0,9931	0,9788
C	1,53 %	0,13 %	0,18 %	0,9972	0,9216
Fe	7,9E4 mg/kg	3,79E3 mg/kg	4,20E3 mg/kg	0,9430	0,8449
Mg	417,61 mg/kg	4,4 mg/kg	4,2 mg/kg	0,8612	0,8932

Fonte: Elaborada pela autora.

Comparando o desempenho do método PLS entre os dois lasers, vemos que o laser de 1064 nm tem ligeiramente melhores resultados. No entanto, a diferença de desempenhos é muito pequena. Anteriormente tínhamos notado que os espectros obtidos se usando o laser de 1064 nm tinham uma melhor relação sinal ruído o que permitia identificar melhor a presença de alguns picos (como no caso do hidrogênio em 657.28 nm). A tabela 5.3 mostra que para os conjuntos de calibração, os RMSE dos espectros do laser de 1064 nm para os elementos são em geral menores quando comparados com o laser de 532 nm, isto ainda se considerando que o sinal do laser de 1064 nm é maior. Da mesma forma isto é verdade para o casos RMSE dos conjuntos de predição. O RMSE, seja para os conjuntos de calibração ou predição, é uma das mais importantes figuras de mérito do modelo PLS, e dá uma ideia do desvio do modelo construído, assim, menores valores de RMSE (quando comparados com os valores de concentração de referência) quantificam a acurácia do modelo construído. Por outro lado, já tendo construído o modelo com o método de PLS se faz um ajuste linear, tanto do conjunto de calibração como do conjunto de predição, para estimar quão bem os pontos modelados com o PLS são próximos dos valores de referência.

Para cada um dos gráficos e) e f) nas Figuras 42,44,46 e 48 há um ajuste linear. Com isto pode-se obter as figuras de mérito do ajuste linear, nos quais foi conveniente usar o  $R^2$  (o desvio quadrático) As colunas 4 e 5 da Tabela 5.2 mostram estes valores para os dois lasers, e novamente pode se observar que o laser de 1064 nm obtém um melhor

desempenho a exceção do caso do elemento magnésio para o conjunto de calibração. É importante lembrar que o valor do  $R^2$  mede a quantidade de variação das concentrações obtidas pelo PLS que é explicada pelo modelo (ou seja, quando feito o ajuste linear). Para o caso dos nossos conjuntos, um valor de  $R^2$  diria que temos um modelo perfeitamente construído pelo PLS onde o ajuste linear dá exatamente uma reta de 45°.

Só para o caso do carbono foi possível encontrar uma curva de calibração pelo método univariado, no entanto com apenas moderada correlação. Quando realizado o PLS no carbono se usaram 5 variáveis latentes, as quais conseguiram modelar as concentrações bastante bem, quando consideradas as diferentes figuras de mérito do modelo PLS. Aqui também ficou claro que a melhor resolução do pico do elemento carbono no espectro pelo laser de 1064 nm permitiu construir um modelo PLS mais preciso.

Para o elemento de ferro, o PLS construiu um melhor modelo para o laser de 1064 nm também. Aqui também se tem que a qualidade do espectro é melhor para o laser de 1064 nm. A região analisada tem a interferência de alguns picos de outros elementos, no entanto, o método PLS consegue criar um modelo para descrever a relação dos dados espectrais com a concentração de referência, isto com só 4 variáveis devido aos critérios utilizados para escolha do número de variáveis latentes.

Assim, estes resultados confirmam o grande poder de predição e calibração do método PLS, sendo aplicado em curtas regiões ao redor dos picos de interesse e com poucas componentes.

Nestas amostras de solo acredita-se que os efeitos observados nos espectros e que não permitem uma simples calibração univariada advêm do fato de ter grandes efeitos de matriz. A validade do PLS neste tipo de situação com fortes efeitos de matriz tem sido estudo de diversos grupos de pesquisa nos recentes anos. Recentemente um trabalho de grande destaque na análise de amostras por LIBS é a análise de rochas e solo na superfície do planeta Marte realizado através de robôs equipados com um sistema LIBS. (138) Devido a limitação de manipulação e preparação das amostras neste ambiente, estas foram analisadas in situ, apenas usando pulsos laser prévios aos pulsos de medida para “limpar” a amostra de poeira outros contaminantes. Os espectros obtidos foram analisados usando o método de PLS onde se usou o algoritmo NIPALS para a obtenção das matrizes pseudo inversas. Nestas análises o método PLS se mostrou eficaz na predição dos elementos e compostos.

É importante destacar que quando o método PLS é aplicado à construção de modelos para quantificar compostos moleculares em solos, como por exemplo, hematita, basalto, dolomita, etc; são usadas regiões mais amplas do espectro, que abrangem as regiões espectrais onde é esperado se encontrar os elementos que compõem quimicamente esse composto. Estas regiões podem ser tão amplas como 300 nm. (139-141) Já no caso da análise de elementos atômicos, são tipicamente utilizadas regiões menores que podem em alguns casos abranger intervalos de até 50 nm, embora alguns trabalhos com grandes

regiões têm sido reportados. (142-144)

O diferencial deste trabalho é o fato de serem usadas regiões específicas do espectro ao redor do elemento desejado a ser analisado e usando poucas variáveis latentes ( $\leq 5$ ). Acredita-se assim que a maior contribuição para a concentração pode ser achada na região do pico atômico do elemento. Isto conjuntamente com o fato de terem sido usadas poucas variáveis para a calibração faz com que os modelos sejam bastante robustos e de pouca complexidade. Muitos trabalhos respeito a PLS em LIBS fazem uso de grande número de componentes com o ônus de ser ter um modelo bastante complexo nestes casos. Outro problema nestes casos é o possível sobremodelamento do problema, o que matematicamente quer dizer que a matriz inversa achada contém muitos fatores que não contribuem no cálculo do modelo, só corrigindo flutuações menores e muitas vezes criando correções artificiais que sobremodelam os resultados. (46)

Finalmente, para todos os elementos analisados se conseguiu uma boa predição usando o PLS, o que permite dizer que o uso deste método é recomendado para se predizer as concentrações dos elementos analisados utilizando poucas componentes principais. Assim, quando o solo mostra uma heterogeneidade alta, o que por sua vez acarreta um espectro medido com grande densidade de linhas espectrais, o uso deste método permite ainda se quantificar corretamente os elementos presentes na amostra.

## 6 Conclusões

---

A geometria das crateras foi distinta para os sistemas de 532 e 1064 nm. Por um lado, a cratera gerada pelo laser de 532 nm foi mais profunda que a obtida pelo laser de 1064 nm, evidenciando a melhor eficiência deste comprimento de onda no processo de ablação do material. Características como a cintura do feixe e o modo do laser, foram fatores determinantes para que o laser de 1064 nm gerasse uma cratera de maior diâmetro e com formato mais irregular, embora outros fatores provenientes das características da amostra possam ter contribuído para o formato peculiar de cada cratera. A técnica do MEV indicou ainda que o volume de massa ablada para o laser de 532 nm foi maior, embora para uma análise quantitativa mais precisa da massa ablada, seria necessário realizar a medida para um conjunto maior de crateras.

Ao calcular a temperatura do plasma para ambos os sistemas através do método de Saha-Boltzmann, se observou que as temperaturas obtidas foram praticamente as mesmas, o que não era esperado, visto que o reaquecimento do plasma por Bremsstrahlung inverso decresce com  $\lambda^3$  (processo predominante em plasmas altamente ionizados) e por múltiplos fótons decresce com  $\lambda^2$ . Uma possível justificativa para tal é proveniente das diferenças na geometria dos feixes lasers, visto que o raio efetivo do feixe de 1064 nm no foco era maior (utilizando a aproximação paraxial para o modo fundamental  $TEM_{00}$ ), além de ser de perfil multimodo, e portanto, pode ter havido uma compensação entre a melhor eficiência no aquecimento do plasma com o laser de 532 nm e a maior área de interação da radiação com a amostra pelo sistema de 1064 nm. A densidade eletrônica do plasma encontrada foi em torno de  $10^{16}$  elétrons/cm<sup>3</sup> e para tais condições, se observou que o critério de Mc Whirter é verificado e portanto, que o plasma pode estar em LTE.

Ao analisar o SNR para diferentes elementos, se observou um melhor desempenho do laser de 1064 nm, o que pode ter sido provocado devido a maior área de interação do laser com a amostra, aliada a fluência igual para ambos os sistemas. Contudo, se observou um desempenho muito melhor do sistema de 1064 nm para picos analisados na região do UV, cuja razão foi em torno de 8,1 vezes maior para a transição do ferro (244,45 nm), 5,5 vezes maior para a transição do carbono (247,84 nm) e 3 vezes maior para a transição do magnésio (247,84 nm); em comparação ao desempenho do sistema de 532 nm. Em contrapartida, a relação entre a intensidade do pico e o ruído foi muito próxima para o potássio (766,89 nm), apenas cerca de 1,1 vezes maior do que para o sistema de 532 nm.

Na tentativa de quantificar a composição elementar de carbono, ferro, magnésio e potássio nas amostras de solo, o modelo univariado não se mostrou eficiente para o conjunto de espectros obtido ( correlação foi menor a 0,8 ), o que pode ter sido decorrente de efeitos de matriz, linhas com autoabsorção e/ou interferidas. Para contornar

estes obstáculos se optou utilizar um modelo multivariado por meio de um dos métodos quimiométricos mais utilizados na atualidade, o PLS. Este método foi aplicado em apenas pequenas regiões do espectro e com baixo número de componentes (igual ou menor a cinco), evitando assim sobremodelamentos. Para ambos os sistemas foi possível criar modelos com alta linearidade ( $R^2 > 0,85$ ). O  $RMSEC$  elaborado pelo sistema de 1064 nm foi maior para o potássio, carbono e magnésio ( $RMSEC_{1064}/RMSEC_{532} = 0,43, 0,76$  e  $0,49$ , respectivamente) e menor para o ferro ( $RMSEC_{1064}/RMSEC_{532} = 1,09$ ). Em relação ao  $RMSEP$ , observa-se um melhor desempenho do sistema de 532 nm para o ferro e carbono ( $RMSEP_{1064}/RMSEP_{532} = 1,38$  e  $1,29$ , respectivamente), enquanto que para o potássio e magnésio as curvas de calibração dos espectros obtidos pelo sistema de 1064 nm apresentaram melhores resultados ( $RMSEP_{1064}/RMSEP_{532} = 0,72$  e  $0,25$ , respectivamente).

De forma geral, o sistema de 1064 nm apresentou uma melhor performance em relação ao sinal dos picos e o ruído e foi possível criar uma curva de calibração altamente correlacionada para ambos os sistemas LIBS, cuja acurácia foi maior para diferentes sistemas, de acordo com o elemento analisado. Desta forma, ambos sistemas LIBS mostraram ser eficientes para a quantificação das amostras de solo. Podemos dar destaque ao fato que o laser de 1064 nm teve um desempenho comparável com o de 532 nm e que comercialmente este laser multimodo é mais acessível para sistemas experimentais pelo seu custo e por ser mais compacto, o que pode ser uma grande vantagem para análises *in situ*. Assim, um sistema experimental LIBS dedicado à análise de solos agrícolas pode ser constituído por um laser de 1064 nm multimodo sem perda de capacidade de detecção e sendo superior na questão custo/benefício.

# Referências

- 1 DERRY, T. K.; WILLIAMS, T. I. **A short history of technology from the earliest times to AD 1900**. Massachusetts: Courier Corporation, 1993.
- 2 BAR-YOSEF, O. On the nature of transitions: the middle to upper palaeolithic and the neolithic revolution. **Cambridge Archaeological Journal** , v. 8, n. 2, p. 141, 1998.
- 3 KING, A. Technology: the future of agriculture. **Nature** v. 544, p. S21-S23, 2017. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/544S21a.pdf>>. Acesso em: 23 jan. 2018.
- 4 BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Companhia Nacional de Abastecimento. **PIB agropecuário registra maior alta em 21 anos. 2017**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/06/pib-agropecuaria-registra-maior-alta-em-21-anos>>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 5 RODDA, J.; UBERTINI, L. **The Basis of Civilization: water science?** Oxford: IAHS, 2004.
- 6 OLIVER, M; BISHOP, T., MARCHANT, B. **Precision agriculture for sustainability and environmental protection**. New York: Routledge, 2013.
- 7 BINGS, N. H.; BOGAERTS, A.; BROEKAERT, J. A. C. Atomic spectroscopy: a review. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 12, p. 4653–4681, 2010.
- 8 WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- 9 KINSEY, J. L. Laser-induced fluorescence. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 28, p. 349-372, 1977. Disponível em: <<https://www.annualreviews.org/doi/pdf/10.1146/annurev.pc.28.100177.002025>>. Acesso em: 23 jan. 2017.
- 10 ANDRESEN, P. Laser induced fluorescence. In: MAYINGER, F.; FELDMANN, O. (Ed.). **Optical measurements: techniques and applications**. Berlin: Springer, 2001. p. 199-230.
- 11 GRIFFITHS P. R.; DE HASETH, J. A.; WINEFORDNER, J. D. **Fourier transform infrared spectrometry**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2008
- 12 EFREMOV, E. V.; ARIESE, F.; GOOIJER, C. Achievements in resonance Raman spectroscopy: review of a technique with a distinct analytical chemistry potential. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, n. 2, p. 119–134, 2008.

- 13 CREMERS, D. A.; CHINNI, R. C. Laser-induced breakdown spectroscopy—capabilities and limitations. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 44, n. 6, p. 457-506, 2009.
- 14 CREMERS, D. A.; RADZIEMSKY, L. J. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. 2nd ed. New Delhi: John Wiley & Sons, 2013.
- 15 NOLL, R. **Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. 220 p.
- 16 MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. **Laser-induced breakdown spectroscopy**. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 620 p.
- 17 BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Competências**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/acessoainformacao/competencias>>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 18 HUSSAIN, T. et al. Measurement of nutrients in green house soil with laser-induced breakdown spectroscopy. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 124, n. 1, p. 131-139, 2007.
- 19 DIAZ, D.; HAHN, D. W.; MOLINA, A. Evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a measurement technique for evaluation of total elemental concentration in soils. *Applied Spectroscopy*, v. 66, n. 1, p. 99-106, 2012.
- 20 WAINNERA, R. T. et al. Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments. *Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy*, v. 56, n. 6, p. 777-793, 2001.
- 21 REHSE, S. J.; SALIMNIA, H.; MIZIOLEK, A. W. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): an overview of recent progress and future potential for biomedical applications. *Journal of Medical Engineering & Technology*, v. 36, n. 2, p. 77-89, 2012.
- 22 HUSSAIN, T.; GONDAL M. A. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a rapid tool for material analysis. *Journal of Physics: conference series*, v. 439, n. 1, p. 012050, 2013.
- 23 MENUT, D. et al. Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples. *Applied Optics*, v. 42, n. 30, p. 6063-6071, 2003.
- 24 PENG, J. et al. Challenging applications for multi-element analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in agriculture: a review. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 85, part C, p 260-272, 2016.

- 25 HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. **Applied Spectroscopy**, v. 66, n. 4, p. 347-419, 2012.
- 26 NICOLODELLI, G. et al. Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy: a potential tool for the analysis of contaminants and macro/micronutrients in organic mineral fertilizers. **Science of The Total Environment**, v. 565, p. 1116-1123, 2016. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.153.
- 27 ANKARANA, S.; EHSANIB, R.; MORGANCC, K. T. Detection of anomalies in citrus leaves using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Applied Spectroscopy**, v. 69, n. 8, p. 913-919, 2015.
- 28 RUSSEL, S. H.; RUSSO, R. E.; HARK, R. R. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: a comprehensive review. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 87, n. 1, p. 11-26, 2013.
- 29 MARANGONI, B. S. et al. Phosphorus quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a methodology of analysis to correct physical matrix effects. **Analytical Methods**, v. 8, n. 1, p. 78-82, 2016.
- 30 BOUDJEMAI, S. et al. Laser induced breakdown spectroscopy in water. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 8, n. 1, p. 13-15, 2004.
- 31 YANG, Y. L. et al. Quantitative analysis of LIBS reduces the matrix effect methods. **Applied Mechanics and Materials**, v. 313-314, p. 579-582, 2013.
- 32 SEGNINI, A. et al. Physical and chemical matrix effects in soil carbon quantification using laser-induced breakdown spectroscopy. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 5, n. 11, p. 722-729, 2014.
- 33 MENG, D. et al. Application of a mobile laser-induced breakdown spectroscopy system to detect heavy metal elements in soil. **Applied Optics**, v. 56, n. 18, p. 5204-5210, 2017.
- 34 BARBINI, R. et al. On board LIBS analysis of marine sediments collected during the XVI Italian campaign in Antarctica. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 57, n. 7, p. 1203-1218, 2002.
- 35 BARBINI, R. et al. Semi-quantitative time resolved LIBS measurements. **Applied Physics B**, v.65, n.1, p. 101-107, 1997.
- 36 ISMAËL, A. et al. In situ semi-quantitative analysis of polluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Applied Spectroscopy**, v. 65, n. 5, p.467-73, 2011.

- 37 MADHAVI, Z. et al. Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis for differentiating inorganic and organic C in a variety of soils. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 87, n.1, p. 100-107, 2013.
- 38 NICOLODELLI, G. et al. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. **Applied Optics**, v. 53, n. 10, p. 2170-2176, 2014.
- 39 HADDADAB, M., et al. Artificial neural network for on-site quantitative analysis of soils using laser induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 79, p. 51-57, 2013.
- 40 SENESI, G. S, SENESI, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to measure quantitatively soil carbon with emphasis on soil organic carbon: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 938, p. 7-17, 2016. doi: 10.1016/j.aca.2016.07.039.
- 41 RÜHLMANN, M. et al. Challenges in the quantification of nutrients in soils using laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 146, p. 115-121, 2018. doi: 10.1016/j.sab.2018.05.003.
- 42 MARTIN, M. Z. et al. Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis for differentiating inorganic and organic C in a variety of soils. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 87, p. 100-107, 2013. doi: 10.1016/j.sab.2013.05.026.
- 43 EL HADDAD, D. et al. Application of a series of artificial neural networks to on-site quantitative analysis of lead into real soil samples by laser induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v.97, p. 57-64, 2014. doi: 10.1016/j.sab.2014.04.014.
- 44 TAKAHASHI, T.; THORNTON, B. Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in laser induced breakdown spectroscopy signals of solids. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 138, p. 31-42, 2017. doi: 10.1016/j.sab.2017.09.010.
- 45 EL HADDAD, J.; CANIONI, L.; BOUSQUET, B. Good practices in LIBS analysis: review and advices. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 101, p. 171-182, 2014. doi: 10.1016/j.sab.2014.08.039.
- 46 GALBÁCS, G. A critical review of recent progress in analytical laser-induced breakdown spectroscopy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, n. 25, p. 7537-7562, 2015.

- 47 FORNARINI, L. et al. Influence of laser wavelength on LIBS diagnostics applied to the analysis of ancient bronzes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, n. 2, p. 272–280, 2006.
- 48 HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma– particle interactions. **Applied Spectroscopy**, v. 64, n. 12, p. 335–366, 2010.
- 49 FERREIRA, E. C. et al. Multiple response optimization of laser-induced breakdown spectroscopy parameters for multi-element analysis of soil samples. **Applied Spectroscopy**, v. 63, n. 9, p. 1081–1088, 2009.
- 50 COLAO, F. et al. LIBS application for analyses of martian crust analogues: search for the optimal experimental parameters in air and  $CO_2$  atmosphere. **Applied Physics A: materials science & processing**, v. 79, n.1, p. 143–152, 2004.
- 51 MAO, X. L. et al. Laser ablation processes investigated using inductively coupled plasma–atomic emission spectroscopy (ICP–AES). **Applied Surface Science**, v. 127, n. 129, p. 262–268, 1998.
- 52 MAO, X. L. et al. Preferential vaporization during laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 52, n.7, p. 913–918, 1998.
- 53 BARNETT, C.; CAHOON, E.; ALMIRALL, J. R. Wavelength dependence on the elemental analysis of glass by LIBS. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 63, n. 10, p. 1016–1023, 2008.
- 54 BERMAN, L.M.; WOLF, P.J. Laser-induced breakdown spectroscopy of liquids: aqueous solutions of nickel and chlorinated hydrocarbons. **Applied Spectroscopy**, v. 52, n. 3, p. 438–443, 1998.
- 55 CABALIN, L.M.; LASERNA, J.J. Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation, **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 53, n. 5, p. 723–730, 1998.
- 56 ELSHERBINY, N.; NASSEF, O. A. Wavelength dependence of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) on questioned document investigation. **Science and Justice**, v. 55, n. 4, p. 254–263, 2015.
- 57 RUSSO, R. E. et al. Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICPMS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, p. 1115–1120, 2000.
- 58 AMORUSO, S. Absorption and saturation mechanisms in aluminium laser ablated plasmas. **Applied Physics A**, v. 65, n. 3, p. 265–271, 1997.

- 59 SDORRA, W.; BRUST, J.; NIEMAX, K. Basic investigations for laser microanalysis: the dependence on the laser wavelength in laser ablation. **Microchimica Acta**, v. 108, n. 1-2, p. 1-10, 1992.
- 60 NG, C. W.; HO, W. F.; CHEUNG, N. H. Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions: effects of laser wavelength on plasma properties. **Applied Spectroscopy**, v. 51, n. 7, p. 976-983, 1997.
- 61 ZHANG, D. C. et al. Influence of laser wavelength on laser-induced breakdown spectroscopy applied to semi-quantitative analysis of trace-elements in a plant sample. **Chinese Physic Letters**, v. 27, n. 6, p. 063202, 2010.
- 62 SOLA, D.; PENÁ, J. I. Study of the wavelength dependence in laser ablation of advanced ceramics and glass-ceramic materials in the nanosecond range. **Materials**, v. 6, n. 11, p. 5302-5313, 2013.
- 63 TOGNINI, E. et al. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 57, n.7, p. 1115-1130, 2002.
- 64 FORNARINI, L. Influence of laser wavelength on libs diagnostics applied to the analyses of ancient bronzes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.385, n. 2, p. 272-280, 2006.
- 65 AMARAL, M. M. et al. Wavelength comparison for laser induced breakdown spectroscopy caries detection. In: **LASERS IN DENTISTRY**, 24., 2018, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco: SPIE, 2018.
- 66 SVELTO, O. **Principles of lasers**. 5th ed. New York: Springer, 2010.
- 67 BRECH, F.; CROSS, L. Optical microemission stimulated by a ruby maser. **Applied Spectroscopy**, v. 16, n.2, p. 59-64, 1962.
- 68 RADZIEMSKI, L.; CREMERS, D. A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: from the concept of atoms to LIBS 2012. **Spectrochimica Acta B**, v. 87, p. 3-10, 2013. doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.013.
- 69 RUNGE, E. F.; MINCK, R.W.; BRYAN, F.R. Spectrochemical analysis using a pulsed laser source. **Spectrochimica Acta**, v. 20, n. 4 p. 733-735, 1964.
- 70 BAUDELET, M.; SMITH, B. W. The first years of laser induced breakdown spectroscopy. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 624-629, 2013.
- 71 ROSAN, R. C.; BRECH, F.; GLICK, D. Spectrographic analysis of nanogram samples by improved laser microprobe technique. **Federation Proceedings**, v. 23, p. 174, 1964.

- 72 BOLSHAKOV, A. **LIBS at work on Mars**. Disponível em: <<http://www.appliedspectra.com/mars-libs.html>>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 73 BERGEVIN, J. et al. Dual-comb spectroscopy of laser-induced plasmas. **Nature Communications**, v.9, 2018. doi: 10.1038/s41467-018-03703-0.
- 74 YU, K. Q. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy coupled with multivariate chemometrics for variety discrimination of soil. **Scientific Reports**, v. 6, 2016. doi: 10.1038/srep27574.
- 75 CREMERS, D. A.; CHINNI, R. C. Laser-induced breakdown spectroscopy — capabilities and limitations. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 44, n. 6, p. 457-506, 2009.
- 76 LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY: how it works. 2015. Disponível em: <[http://www.appliedphotonics.co.uk/libs/about\\_libs.htm](http://www.appliedphotonics.co.uk/libs/about_libs.htm)>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 77 BLOEMBERGEN, N. Physical review records the birth of the laser era. **Physics Today**, v. 46, n. 10, 1993. doi: 10.1063/1.881380.
- 78 BLOEMBERGEN, N. From millisecond to attosecond laser pulses. **Progress in Optics**, v. 50, p. 1-12, 2007. doi: 10.1016/S0079-6638(07)50001-6.
- 79 LED SPECTRUM. Disponível em: <<http://osd.com.au/multimode-fiber-the-good-the-bad-and-the-rather-ordinary/led-spectrum/>>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 80 LIFE EXPLORERS. 2016. Disponível em: <<https://steemit.com/science/@timsaid/steemit-explorers-the-human-senses-part-i-sight?sort=votes>>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 81 GAUSSIAN BEAM. 2007. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian\\_beam](https://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian_beam)>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 82 LASERS: understanding the basics. Disponível em: <[https://www.photonics.com/a25161/Lasers\\_Understanding\\_the\\_Basics\\_EDU.photonics.com](https://www.photonics.com/a25161/Lasers_Understanding_the_Basics_EDU.photonics.com)>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 83 ZILIO, S. C. **Óptica moderna: fundamentos e aplicações**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos - USP Compacta, 2016.
- 84 HOW A LASER WORKS. Disponível em: <<http://ehs.oregonstate.edu/laser/training/how-laser-works>>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 85 STAFE, M.; MARCU, A.; PUSCAS, N. N. **Pulsed laser ablation of solids: basics, theory and applications**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2014.

- 86 NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Atomic spectra database ionization energies form**. Disponível em: <<https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 87 STURROCK, P. A. **Plasma physics: an introduction to the theory of astrophysical, geophysical and laboratory plasmas**. New York: Cambridge University Press, 2003.
- 88 BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. 3rd ed. New York: Springer, 2004.
- 89 L'HEUREUX, M. Analysis of the state of the art: LIBS. **Spectroscopy**, v. 30, n. 6, 2015.
- 90 THE PLASMA STATE: a distinct state of matter. Disponível em: <<https://www.lpp.polytechnique.fr/Our-research-in-a-few-words?lang=fr>>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 91 HUDDLESTONE, R. H; STANLEY, L. L. (Ed.). **Plasma diagnostic techniques**. New York: Academic Press, 1965. cap. 5, p. 201-264.
- 92 ZHANG, S. et al. Laser induced plasma temperature. **Spectrochimica Acta B**, v. 97, p. 13-33, 2014. doi: 10.1016/j.sab.2014.04.009.
- 93 AGUILERA, J. A.; ARAGÓN, C. Characterization of a laser induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions: comparison of local and spatially integrated measurements. **Spectrochimica Acta B**, v. 59, n. 12 p. 1861-1876, 2004.
- 94 NIST ATOMIC SPECTRA DATABASE LEVELS FORM. Disponível em: <[https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html)>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 95 SAHA, M. N. On a physical theory of stellar spectra. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 99, n. 697, p. 135-153, 1921.
- 96 NICOLODELLI, G. et al. Signal enhancement in collinear double-pulse laser induced breakdown spectroscopy applied to different soils. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 111, p. 23-29, 2015. doi.org/10.1016/j.sab.2015.06.008.
- 97 HARILAL, S. S. Optical spectroscopy of laser-produced plasmas for standoff isotopic analysis. **Applied Physics Reviews**, v. 5, n. 2, p. 021301. 2018. doi: 10.1063/1.5016053.
- 98 BALL, D. W. **The basics of spectroscopy**. Washington: SPIE, 2001.

- 99 EVERSBERG, T.; VOLLMAN, K. Fundamentals of Echelle spectroscopy. In:..... **Spectroscopy instrumentation: fundamentals and guidelines for astronomers**. Berlin: Springer, 2015.
- 100 HARVEY, D. Overview of spectroscopy: wavelength selection. 2016. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/Analytical\\_Chemistry/Book%3A\\_Analytical\\_Chemistry\\_2.0\\_\(Harvey\)/10\\_Spectroscopic\\_Methods/10.1%3A\\_Overview\\_of\\_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/10_Spectroscopic_Methods/10.1%3A_Overview_of_Spectroscopy)>. Acesso em 5 jun. 2018.
- 101 TAKAHASHI, T.; THORNTON, B. Quantitative methods for compensation matrix effects and self absorption in laser induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta B**, v. 138, p. 31-42, 2017. doi: 10.1016/j.sab.2017.09.010.
- 102 KNADEL, M. et al. Comparing predictive ability of laser-induced breakdown spectroscopy to visible near-infrared spectroscopy for soil property determination. **Biosystems Engineering**, v. 156, p. 157-172, 2017. doi: 10.1016/j.biosystemseng.2017.01.007
- 103 WOLD, S.; SJÖSTROM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.
- 104 BRERETON, R. G. **Chemometrics: data driven extraction for science**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley, 2018.
- 105 BRAGA, J. W. B. et. al. Comparison of univariate and multivariate calibration for the determination of micronutrients in pellets of plant materials by laser induced breakdown spectrometry. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 65, n. 1, p. 66-74, 2010.
- 106 YTSMA, C. R., DARBY DYAR, M. Effects of univariate and multivariate regression on the accuracy of hydrogen quantification with laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy** v. 139, p. 27-37, 2018. doi: 10.1016/j.sab.2017.11.010.
- 107 BRERETON, R. **Applied chemometric for scientists**. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- 108 M. Otto. **Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry**. Weinheim: Wiley VCH, 2007.
- 109 CENTNER, V. Inverse calibration predicts better than classical calibration. **Fresenius Journal of Analytic Chemistry**, v. 361, n. 6, p. 2-9, 1998. doi: 10.1007/s002160000556.
- 110 GOLDBERGER, A. S. Classical linear regression. In: GOLDBERGER, A. S.. **Econometric theory**. New York: John Wiley & Sons. p. 156-212, 1964.

- 111 JOLLIFFE, I. T. A note on the use of principal components in regression. **Journal of the Royal Statistical Society C**, v. 31 n. 3, p. 300–303, 1982.
- 112 WALL, M. E. Singular value decomposition and principal component analysis. Disponível em: <arXiv:physics/0208101>. Acesso em: 7 dez. 2017.
- 113 MALTHOUSE, E. C. Nonlinear partial least squares. **Computers & Chemical Engineering**, v. 21, n. 8, p 875–890, 1997.
- 114 ABDI. H., e WILLIAMS, L.J. Principal component analysis. **Wiley Interdisciplinary Reviews: computational statistics**, v. 2 n. 4, p. 433–459, 2010.
- 115 XAVIER, A. A.. **Avaliação do acúmulo e emissão de carbono do solo sob sistemas produtivos de pastagem**. 2014. 101 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- 116 CARVALHO, G. G. A. et al. Influence of particle size distribution on the analysis of pellets of plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 105, p. 130–135, 2015. doi.org/10.1016/j.sab.2014.09.001.
- 117 MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV\_Apostila.pdf>. Acesso em 23 jan. 2018.
- 118 SKJEMSTAD, J. O., BALDOCK, J. A. Total and organic carbon. In: SOON, Y. K.; HENDERSHOT, W. H. (Ed.). **Soil chemical analyses**. New York: Taylor & Francis Group, 2006.
- 119 KIRSTEN, W. J. **Organic elemental analysis ultramicro, micro, and trace methods**. Cambridge: Academic Press, 1983.
- 120 **ELEMENTAL analysis tutorial and quiz: an old and modern way of analyzing unknowns**. Disponível em: <http://www.chemistryland.com/CHM151S/03-Counting/ElementalAnalysis/ElementalAnalysis.htm>. Acesso em: 5 jun. 2018.
- 121 WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd ed. New York: Wiley, 2005.
- 122 KESTENBACH, H. J.; PETERMANN, J. Plastic deformation behaviour of thin films of UHMWPE (ultra-high molecular weight polyethylene). **Polymer**, v. 35, p. 5217–5224, 1994.
- 123 KRUG, F. J.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, J. A. **Espectrometria de absorção atômica: parte 1. fundamentos e atomização com chama**. 2004. Disponível em: <http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2018.

- 124 **ANALYTICAL methods for atomic absorption spectroscopy**: manual part 0303-0152. 1996. Disponível em: <[http://www1.lasalle.edu/~prushan/Instrumental%20Analysis\\_files/AA-Perkin%20Elmer%20guide%20to%20all!.pdf](http://www1.lasalle.edu/~prushan/Instrumental%20Analysis_files/AA-Perkin%20Elmer%20guide%20to%20all!.pdf)>. Acesso em: 5 jun. 2018.
- 125 IUPAC. **Beer–Lambert law**. Disponível em: <<http://iupac.org/goldbook/B00626.pdf>>. Acesso em: 5 jun. 2018.
- 126 SCHIAVO, D. **Espectrometria de absorção atômica**: fundamentos, figuras de mérito, otimização do instrumento e aspectos práticos. Disponível em: Disponível em: <[http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/18MET/palestras/31-10-2013/Abs\\_Atomic\\_Daniela.pdf](http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/18MET/palestras/31-10-2013/Abs_Atomic_Daniela.pdf)>. Acesso em: 5. jun. 2018.
- 127 DATASHEET Brilliant. **Quality Control**. 2010. Serial number 0709001.
- 128 DATASHEET Big Sky Ultra. **Data summary**. 2013. Serial number 06112801.
- 129 SUZAKI, Y.; TACHIBANA, A. Measurement of the  $\mu\text{m}$  sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge. **Applied Optics**, v. 14, n.12, p. 2809–2810, 1975.
- 130 NIST ATOMIC SPECTRA DATABASE LINES FORM. Disponível em: <[https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)>. Acesso em: 5. jun. 2018.
- 131 NICOLODELLI, G. **Investigação de ablação a laser no regime de femtossegundo em materiais homogêneos e estruturados**. 2011. 128 p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 132 CORSI, M. et al. Effect of laser-induced crater depth in laser-induced breakdown spectroscopy emission features. **Applied Spectroscopy**, v. 59, n. 7, p. 853–860, 2005.
- 133 LIU, H. C. et al. Nonlinear changes in plasma and crater properties during laser ablation of Si. **Applied Physics Letters**. v. 75, n.9, p. 1216, 1999.
- 134 DOWNDEN, J.; SCHULTZ, W. **The theory of laser materials processing**: heat and mass transfer in modern technology. Berlin: Springer, 2017.
- 135 YALCIN, S. et al. Influence of ambient conditions on the laser air spark. **Applied Physics B**, v. 68, n. 1, p. 121–130, 1999. doi: 10.1007/s003400050596.
- 136 HEY, J. D. Criteria for local thermal equilibrium in non-hydrogenic plasmas. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v. 16, n. 1, p. 69–75, 1976. doi: 10.1016/0022-4073(76)90124-2.

- 137 CRISTOFORRETTI, G. et al. Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the McWhirter criterion. **Spectrochimica Acta B: atomic spectroscopy**, v. 65, n. 1, p. 86-95, 2009. doi: 10.1016/j.sab.2009.11.005.
- 138 WIENS, R. C. et al. The ChemCam instrument suite on the Mars science laboratory (MSL) rover: body unit and combined system tests. **Space Science Reviews**, v. 170, n. 1-4, p. 167-227, 2012. doi: 10.1007/s11214-012-9902-4.
- 139 ANDERSON, R. B. The influence of multivariate analysis methods and target grain size on the accuracy of remote quantitative chemical analysis of rocks using laser induced breakdown spectroscopy. **Icarus**, v. 215, p. 608-627, 2011. doi: 10.1016/j.icarus.2011.07.034.
- 140 TUCKER, J. M. et al. Optimization of laser-induced breakdown spectroscopy for rapid geochemical analysis. **Chemical Geology**, v. 277, n. 1-2, p. 137-148, 2010. doi: 10.1016/j.chemgeo.2010.07.016.
- 141 CLEGG, S. M. et al. Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques. **Spectrochimica Acta B**, v. 64, n. 1, p. 79-88, 2009. doi: 10.1016/j.sab.2008.10.045.
- 142 YANG, N. et al. Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy: spectra of soil samples. **Soil Science**, v. 175, n. 9, p. 447-452, 2010. doi: 10.1097/SS.0b013e3181f516ea.
- 143 MARTIN, M. Z. et al. Novel multivariate analysis for soil carbon measurements using laser-induced breakdown spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v. 74, n. 1, p. 87-93, 2010. doi: 10.2136/sssaj2009.0102.
- 144 CONG, Z. et al. Comparison of calibration curve method and partial least square method in the laser induced breakdown spectroscopy quantitative analysis. **Journal of Computer and Communications**, v. 135, n. 1, p. 14-18, 2013.