

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA - INFIS

MARCUS VINICIUS DA SILVA FARIAS

Estudo do uso de nanopartículas metálicas (NPM) e filmes finos metálicos em amostras de grãos para o aprimoramento da performance analítica da técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica Induzida por Laser (LIBS)

Uberlândia, MG

2025

MARCUS VINICIUS DA SILVA FARIAS

Estudo do uso de nanopartículas metálicas (NPM) e filmes finos metálicos em amostras de grãos para o aprimoramento da performance analítica da técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica Induzida por Laser (LIBS)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.
Área de Concentração: Óptica.

Orientador: Prof. Dr. Jader de Souza Cabral

Uberlândia, MG

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

F224e Farias, Marcus Vinicius da Silva.
2025 Estudo do uso de nanopartículas metálicas (NPM) e filmes finos metálicos em amostras de grãos para o aprimoramento da performance analítica da técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica Induzida por Laser (LIBS) [recurso eletrônico] / Marcus Vinicius da Silva Farias. - 2025.

Orientador: Jader de Souza Cabral.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.5546>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Física. I. Cabral, Jader de Souza (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

André Carlos Francisco
Bibliotecário-Documentalista - CRB-6/3408



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	17 de março de 2026	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	11:00
Matrícula do Discente:	12412FIS006				
Nome do Discente:	Marcus Vinicius da Silva Farias				
Título do Trabalho:	Estudo do uso de nanopartículas metálicas (NPM) em amostras de grãos para o aprimoramento da performance analítica da técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica Induzida por Laser (LIBS).				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Óptica e Fotônica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se, por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Mauricio Foschini - INFIS/UFU, Carlos Renato Menegatti - USP e Jader de Souza Cabral - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Jader de Souza Cabral, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos,

conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Jader de Souza Cabral, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/03/2026, às 14:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mauricio Foschini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/03/2026, às 12:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Renato Menegatti, Usuário Externo**, em 18/03/2026, às 16:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **7149641** e o código CRC **C4CCD018**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço minha família pelo apoio, pela atenção, pela compreensão e pelo incessante encorajamento durante todos esses anos de formação.

Agradeço ao professor Jader pela orientação, pelo incentivo, pela atenção e pela colaboração dedicada ao longo de tantos anos.

Agradeço aos professores que auxiliaram em todo o processo de formação. As contribuições de cada um deles foram essenciais para a minha formação acadêmica e pessoal.

Agradeço aos amigos que contribuíram, cada um a seu modo, para o desenvolvimento pessoal, intelectual e acadêmico nesse longo trajeto.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas ao longo dos anos.

Agradeço, também, a todos os colaboradores, de diferentes instituições, que contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço a literatura, que me serviu de alento em todos esses anos.

“A vida é um novelo que alguém
emaranhou.”

(Fernando Pessoa, L. do D.)

RESUMO

O setor agropecuário é responsável por cerca de $\frac{1}{4}$ do PIB brasileiro e consolida o país como um dos maiores produtores de alimento do mundo. A partir desse cenário, surge a necessidade de técnicas de análise composicional que visam garantir o controle de qualidade da produção alimentícia. Dentre as diversas técnicas existentes, a técnica LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) tem se mostrado relevante por conta de sua versatilidade, facilidade de aplicação, robustez, capacidade de análise multielementar (de diversos elementos químicos), dentre outros. Apesar dos diversos benefícios apresentados, existem diversos esforços de melhoramento da sensibilidade da técnica. Aprimoramentos como o uso de duplo-pulso (DP-LIBS), ou disparos laser da ordem de femtosegundos (fs LIBS), ou o uso de nanopartículas metálicas (NELIBS), vêm sendo estudados para otimizar, dentre outros parâmetros, o limite de detecção (LOD). Em particular, o uso de nanopartículas metálicas associadas à LIBS (NELIBS) tem se mostrado como uma medida promissora para o aperfeiçoamento da técnica. Enquanto a maior parte dos trabalhos publicados na literatura da área até o momento estiveram restritos a substratos metálicos, vítreos e cerâmicos, esse trabalho se concentra em estudar o uso (ou incorporação) de nanopartículas e filmes finos metálicos em amostras de grãos (café, milho, sorgo, soja), para o aprimoramento da técnica LIBS. Os melhores resultados encontrados foram para as amostras depositadas com filme fino de ouro (Au) e apresentaram ganhos significativos na intensidade das linhas espectrais, da ordem de 200% para o café, 600% para o milho, 1500% para o sorgo e 600% para a soja, em algumas linhas de emissão atômica de ferro (Fe). Este trabalho visa contabilizar o ganho obtido, em intensidade, nas principais linhas espectrais e analisar os possíveis mecanismos que levaram a esse fenômeno, a partir dos parâmetros de temperatura e densidade eletrônica do plasma. Os resultados obtidos apresentam um aumento indicativo tanto para a temperatura do plasma, como da densidade eletrônica, para as amostras com nanopartículas e filmes metálicos.

Palavras-chave: grãos; LIBS; NELIBS; nanopartículas metálicas; temperatura do plasma; densidade de elétrons.

ABSTRACT

The agricultural sector is responsible for nearly $\frac{1}{4}$ of Brazil's GDP, and consolidates the country as one of the largest producers of food globally. Given this scenario, the need for analysis techniques regarding the composition, which envisions the quality control of grains, is proving to be more and more necessary. Between all of the analytic techniques, the LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) technique has proven to be relevant because of its versatility, ease of application, robustness, multi-element analysis capability, among other benefits. Despite all of the advantages of this technique, there are still many efforts in improving the sensibility of the technique. Improvements, such as double-pulsed LIBS (DP-LIBS), femtosecond LIBS (fs-LIBS), or the use of metallic nanoparticles (NELIBS), have been studied for optimizing, among other parameters, the limit of detection (LOD). The use of metallic nanoparticles, in particular, associated to LIBS (NELIBS) has shown relevant results for the enhancement of the technique. While most of the work in the literature has been focused on metallic, vitreous or ceramics, samples, this work is focused on the use (or incorporation) of metallic nanoparticles, as well as thin metallic films, in grain samples (coffee, corn, sorghum, soy) for the analytic enhancement of LIBS. The best results were achieved using thin gold (Au) films deposited on the surface of the grain samples. Expressive gains in intensity of the atomic lines were observed, in the order of 200% for coffee, 600% for corn, 1500% for sorghum, 600% for soy in selected atomic lines of iron (Fe). This work aims to measure the gain in intensity of the most relevant atomic lines present in the spectrum, and to analyze the possible mechanism that led to this phenomenon, through the investigation of the plasma's temperature and electron density. The results show an indicative increase in both temperature and plasma density for the samples with deposited nanoparticles, as well as, the ones coated with thin films.

Keywords: grains; LIBS; NELIBS; metallic nanoparticles; plasma's temperature ; plasma's electron density.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 LIBS	15
2.2 Interação entre laser e metal	17
2.3 Plasmons em nanoestruturas	22
2.4 Determinação da temperatura (T) e densidade eletrônica do plasma (n_e).....	23
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	27
3.1 Amostras de grãos	27
3.2 Nanopartículas de Ouro	29
3.3 Deposição de filmes finos	31
3.4 Medidas LIBS	33
3.5 Pré-Processamento de dados	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1 Nanopartículas.....	37
4.2 Filme fino metálico de ouro (Au).....	43
4.3 Filme fino metálico de cobre (Cu)	48
5 CONCLUSÃO.....	52
6 REFERÊNCIAS	54
APÊNDICE A – ROTINA PYTHON (CÁLCULO DA DENSIDADE DE ELÉTRONS)	61
APÊNDICE B - ROTINA PYTHON (CÁLCULO DA INTENSIDADE DAS LINHAS ESPECTRAIS).....	64

1 Introdução

Nas últimas décadas, o setor agropecuário no Brasil sofreu um significativo aumento. De acordo com os dados da Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), esse setor movimentou cerca de $\frac{1}{4}$ do Produto Interno Bruto (PIB) do país, em 2024, e consolida o Brasil como um dos principais produtores e fornecedores de alimentos do mundo (CONAB, 2025; MORAES FILHO *et al.*, 2025; “Panorama do Agro | Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA)”, 2025) .

Representando as maiores produções mundiais de café, soja, açúcar e sendo o terceiro maior produtor de milho e quarto maior produtor de sorgo do mundo, de acordo com o Departamento de Agricultura dos EUA (“USDA Foreign Agricultural Service”, 2025), o Brasil tem presenciado um rápido aumento em produção e produtividade, principalmente por conta da expansão agrícola e da adoção e difusão de avanços tecnológicos na área (ARTUZO *et al.*, 2018).

A partir desse significativo avanço, surge a necessidade de técnicas de análise composicional que visam o controle de qualidade da produção graneleira. Técnicas como ICP-OES (KHAN, SHARIB RAZA *et al.*, 2022; SHAHEEN *et al.*, 2023), FTIR (LIN *et al.*, 2019; PANCHOLI *et al.*, 2023), Espectroscopia Raman (SALETNIK *et al.*, 2024; WENG *et al.*, 2019), dentre outras; surgem como ferramentas para a determinação espectral das amostras de interesse.

Dentre essas técnicas, a LIBS tem se mostrado promissora para a análise espectral de diferentes tipos de amostras. Por ser uma técnica versátil, de rápida obtenção de dados, com facilidade de aplicação, robustez, capacidade de análise multielementar (DE GIACOMO *et al.*, 2016; FORNARINI *et al.*, 2006; KANYINDA JEAN-NOËL; TSHAMALA ARTHURB; JEAN-MARCC, 2020; KHAN, M. RASHAD *et al.*, 2022; MARKIEWICZ-KESZYCKA *et al.*, 2017; MENEGATTI *et al.*, 2019), dentre outros benefícios; ela tem sido cada vez mais utilizada em trabalhos relacionados à agricultura, como mostra a Figura 1.

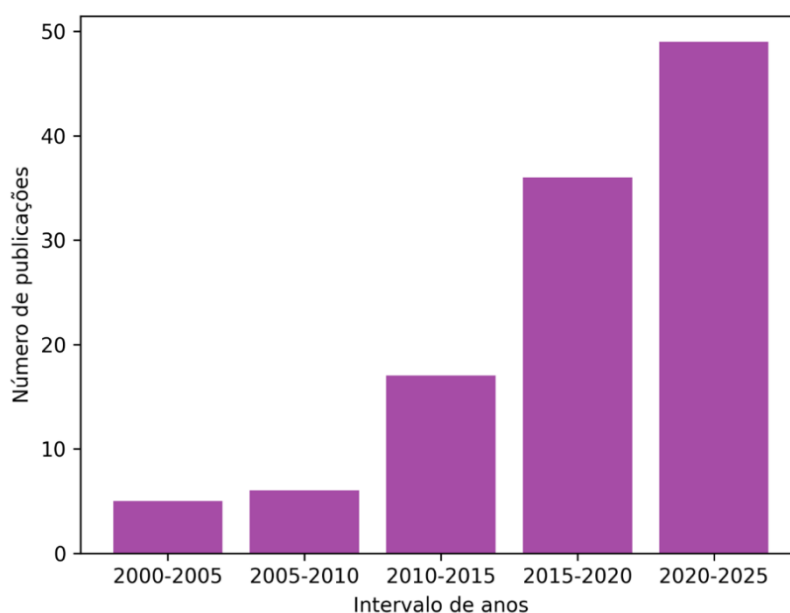


Figura 1 - Número de publicações envolvendo o termo "LIBS" e "agricultura" no decorrer dos anos. Fonte: Web of Science.

Apesar das inúmeras vantagens da técnica LIBS, existem diversos esforços para o seu melhoramento. Em geral, busca-se aumentar o que se denomina de limite de detecção, que é uma propriedade inerente de cada técnica, relacionada à sensibilidade, e, para a LIBS pode chegar a partes-por-milhão (ppm). Entre as estratégias utilizadas para aumento de sensibilidade pode-se destacar: (i) o uso da LIBS duplo pulso (ou *Dual-Pulsed LIBS*), que utiliza dois disparos laser para excitar primeiro a amostra e, em seguida, o plasma produzido (SCAFFIDI; ANGEL; CREMERS, 2021); (ii) a utilização de pulsos de curta duração, da ordem de femtosegundos (FENTO-LIBS) que visam reduzir a vaporização térmica e promover a explosão coulombiana (GAO *et al.*, 2025; PANDIYATHURAY, 2023); (iii) a aplicação de campos magnéticos para confinamento do plasma (TANG; HAO; HU, 2019; TIWARI *et al.*, 2022) e (iv) a incorporação de nanopartículas metálicas (NELIBS - sigla para *Nanoparticle Enhanced LIBS*).

Devido à simplicidade do uso da NELIBS, seu uso vêm ganhando força na comunidade científica e esta abordagem vem sendo utilizada em diversas áreas, como na biomedicina (DELL'AGLIO *et al.*, 2021; DELL'AGLIO; ALRIFAI; DE GIACOMO, 2018), em mineralogia (KORAL *et al.*, 2018), energias renováveis (GARCIA, 2012; SCHULLER *et al.*, 2010), análises de materiais vítreos (SÁNCHEZ-AKÉ *et al.*, 2018), fotodetectores (SCHULLER *et al.*, 2010), dentre muitas outras.

Neste contexto, a presente dissertação de mestrado tem como objetivo principal investigar os potenciais efeitos de aprimoramento do sinal de LIBS em amostras de grãos (café, milho,

sorgo e soja) por meio do uso de nanopartículas metálicas (NPM) e filmes finos metálicos. Especificamente, busca-se analisar de forma detalhada o acoplamento entre as NPM e matrizes orgânicas, um fenômeno ainda pouco explorado na literatura, que tem se concentrado predominantemente em ligas metálicas e materiais vítreos. Ademais, além de avaliar o eventual aumento da intensidade do sinal de LIBS, pretende-se compreender os mecanismos responsáveis por esse aprimoramento com base em parâmetros empíricos do plasma, tais como a temperatura e a densidade eletrônica.

2 Fundamentação teórica

Nesta seção serão abordados os fundamentos experimentais e teóricos utilizados neste trabalho. Primeiramente, será abordada a técnica de espectroscopia óptica utilizada e, em seguida, a interação entre o campo eletromagnético luminoso (laser) e matéria (amostra).

2.1 LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)

LIBS (acrônimo para a sigla em inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) é uma técnica de espectroscopia atômica baseada na formação de um plasma induzido por um feixe laser, produzido na superfície da amostra (KHAN, M. RASHAD *et al.*, 2022; SENESI *et al.*, 2019). Trata-se de uma ferramenta já bem conhecida para a análise quimiométrica (referente aos elementos químicos) de diferentes tipos de substratos, sendo usada em diversas áreas, como fusão nuclear (LI *et al.*, 2016), arqueologia (GIAKOUMAKI; MELESSANAKI; ANGLOS, 2007), medicina (KABIR *et al.*, 2022), composição de solos (HAMEED *et al.*, 2019; SENESI; SENESI, 2016), indústria alimentícia (DOS SANTOS AUGUSTO *et al.*, 2017; PENG *et al.*, 2020), mineralogia (HAO; ZHANG; REN, 2020), agricultura (LARENAS; MAGALHÃES; MILORI, 2019; NERY; MAGALHÃES, 2014; STENIO; VILLAS-BOAS; MILORI, 2019; STÊNIO, 2014), dentre outras. Isso se deve aos diversos benefícios apresentados pela técnica, entre eles estão: mínima (ou nenhuma) necessidade de preparação de amostras, análise multi-elementar simultânea, rápida aquisição de dados, simplicidade operacional, portabilidade (KHAN, M. RASHAD *et al.*, 2022; OHTA *et al.*, 2009; SENESI *et al.*, 2019).

No experimento LIBS, um feixe pulsado (com uma duração típica de poucos nanossegundos) de alta fluência, da ordem de GW/cm^2 (KANYINDA JEAN-NOËL; TSHAMALA ARTHURB; JEAN-MARCC, 2020), é focalizado em uma pequena área na superfície da amostra, próximo de $50 \mu\text{m}$ de diâmetro, causando uma pequena ablação (SENESI *et al.*, 2019). O material vaporizado inicialmente absorve a radiação incidente, formando um plasma induzido por laser (LIP – *Laser Induced Plasma*) de alta temperatura ($\approx 50.000 \text{ K}$) e alta densidade eletrônica ($\approx 10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$). Após esse primeiro estágio, o plasma se expande e se resfria; os íons e elétrons se recombinaem, emitindo, assim, linhas espectrais atômicas, iônicas e moleculares (SCAFFIDI; ANGEL; CREMERS, 2021; SENESI *et al.*, 2019).

Um aparato experimental típico para a LIBS, como apresentado na Figura 2, é constituído de um laser pulsado (i), geralmente utilizando-se o Nd: YAG, que produz um feixe coerente em 1064 nm , com um pulso de aproximadamente 8 nanossegundos de duração; lentes (ii) e fibras

ópticas (iii); (iv) um espectrômetro (ou um conjunto de espectrômetros), como o Czerny-Tuner que seleciona uma pequena faixa do espectro, além de um controlador de sincronização de tempo entre o disparo do laser e a janela de detecção e, por último, (v) um sistema de aquisição, que é constituído de detectores do tipo CCD/ICCD e um computador (SENESI *et al.*, 2019).

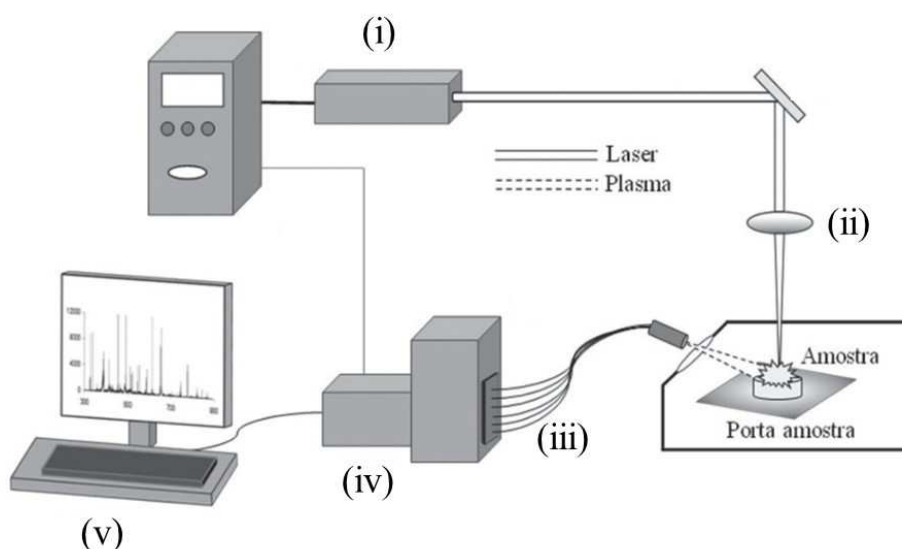


Figura 2 - Aparato experimental LIBS. Fonte: Adaptado de (COSTA *et al.*, 2019).

O processo de ablação, sob a perspectiva temporal, é ilustrado na Figura 3. Em (a), ocorre a absorção da radiação incidente pela superfície do material. Em seguida, em (b), têm lugar os processos de vaporização e ablação, resultando na formação de uma cratera na superfície da amostra. Na etapa (c), a radiação é absorvida pelo material vaporizado, promovendo a formação de um plasma em expansão balística, o qual emite radiação contínua em decorrência da desaceleração dos elétrons (*bremsstrahlung*). Por fim, em (d), observa-se a expansão e o resfriamento do plasma, acompanhados pela emissão de radiação discreta, correspondente às linhas de emissão atômicas.

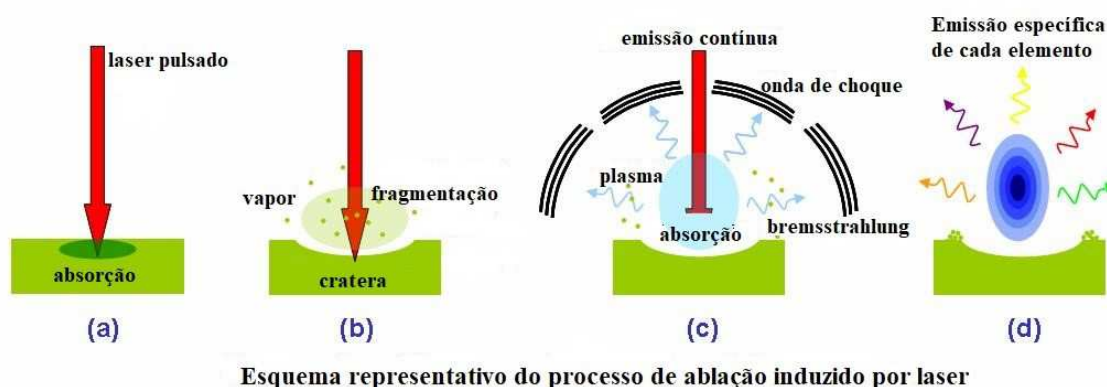


Figura 3 - Esquema representativo do processo LIBS. Adaptado de: Dr. Steven Rehse. Disponível em: <https://www.uwindsor.ca/people/rehse/299/libs>

Apesar dos vários benefícios da técnica, existem algumas limitações práticas que restringem seu uso. Dentre elas, pode-se citar o limite de detecção que, para a técnicas convencionais (como ICP-OES, CNH e ICP-MS) é de partes-por-milhão (ppm); instabilidades do laser; dificuldade de reprodutibilidade do plasma e do perfil ablado; não homogeneidade da amostra em escala microscópica; efeitos de matriz, que estão relacionados à maneira como os átomos constituintes estão ligados na amostra (SCAFFIDI; ANGEL; CREMERS, 2021), dentre outros.

Essas dificuldades práticas podem ser contornadas de diversas maneiras. Nos últimos anos, sucessivos melhoramentos da técnica se desenvolveram, como o LIBS duplamente pulsado (DP-LIBS), utilizando-se o recurso de dois sucessivos disparos laser para melhorar o sinal obtido; o uso de disparos laser de femtossegundos (fs LIBS); a incorporação de nanopartículas para o melhoramento da sensibilidade (NELIBS, sigla para *Nanoparticle Enhanced LIBS*), dentre outras (SENESI *et al.*, 2019). Enquanto as técnicas de duplo pulso e de disparos de femtossegundos requerem sistemas mais elaborados e laboriosos, o uso de nanopartículas geradas por ablação, ou por simples incorporação, tem se mostrado promissor para a produção de um plasma mais homogêneo e uma significativa melhora no limite de detecção (KHAN, M. RASHAD *et al.*, 2022; OHTA *et al.*, 2009).

Nesse sentido, é interessante analisar os possíveis usos de nanopartículas associadas à técnica LIBS e buscar compreender como, e sob quais circunstâncias, o limite de detecção pode ser melhorado, assim como os mecanismos que levam a esse efeito.

2.2 Interação radiação-matéria

Para entender a interação entre radiação e matéria, é necessário compreender que as propriedades mais relevantes acerca da maior parte dos metais, como a alta refletividade no espectro visível e a alta condutividade elétrica e térmica, possuem a mesma origem física: a presença de elétrons livres na banda de condução (LE RU; ETCHEGOIN, 2009).

Em uma primeira aproximação (aproximação de Born-Oppenheimer), os elétrons de condução em um metal podem ser vistos como partículas fracamente interagentes que se movem pela rede fixa de íons. Por definição, isso constitui um plasma (denominado de plasma de estado sólido) que se diferencia do plasma gasoso. Esses elétrons podem ser levados a estados de oscilação coletiva, denominados *plasmons*, ao serem excitados por uma fonte eletromagnética externa (LE RU; ETCHEGOIN, 2009).

Um primeiro tratamento foi desenvolvido por Paul Drude (DRUDE, 1900), em 1900, para explicar a condutividade em metais. Partindo das equações de Maxwell:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{livre} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{livre} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad \text{Eq. (4)}$$

é possível descrever a interação entre metais e a radiação eletromagnética incidente. Nas equações acima, são representados o vetor deslocamento elétrico $\mathbf{D}$, o campo elétrico $\mathbf{E}$, o campo magnético $\mathbf{H}$ e, por fim, o vetor indução magnética $\mathbf{B}$. Nesse caso, é considerado uma densidade de cargas livres ρ_{livre} e uma densidade de corrente livre $\mathbf{J}_{livre}$. No caso de meios lineares (onde $\mathbf{D}$ é proporcional a $\mathbf{E}$), isotrópicos (onde ϵ é uma função, e não uma matriz) e não magnéticos, temos as seguintes relações:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad \text{Eq. (5)}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad \text{Eq. (6)}$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo e ϵ é a permissividade dielétrica, sendo ϵ_0 a permissividade dielétrica do vácuo. A grandeza ϵ , de uma maneira geral, possui uma dependência com a frequência da radiação incidente, $\epsilon = \epsilon(\omega)$, e é complexa, da forma $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, que está relacionada ao, também complexo, índice de refração $n = \sqrt{\epsilon} = \eta + i\kappa$.

A partir das grandezas descritas acima, cabe analisar um sistema de gás de elétrons, com N portadores de carga, com uma massa efetiva de cada portador m . Ao considerar um campo elétrico externo, uniforme, dependente do tempo, da forma $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, que faz com que os elétrons oscilem, além da presença de colisões entre partículas com uma taxa de $\gamma = \frac{1}{\tau}$ ($\tau \approx 10^{-14} s$ à temperatura ambiente), é possível chegar à equação de movimento de um elétron (similar a um sistema massa-mola forçado e amortecido):

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}(t) \quad \text{Eq. (7)}$$

onde $\mathbf{x}$ é o deslocamento desse portador de carga. A solução dessa equação é dada considerando $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t}$, ou seja, os portadores passam a oscilar com a mesma frequência do campo incidente após um período transiente. Substituindo na equação diferencial acima, obtém-se:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad \text{Eq. (8)}$$

O deslocamento eletrônico contribui para a grandeza macroscópica denominada polarização, $\mathbf{P} = -Nex$:

$$\mathbf{P} = \frac{-Ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad \text{Eq. (9)}$$

Usando o fato de que:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad \text{Eq. (10)}$$

É possível escrever:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E} \quad \text{Eq. (11)}$$

E, conseqüentemente:

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad \text{Eq. (12)}$$

Aqui foi introduzido $\omega_p = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}$, denominada frequência de plasma. A Figura 4 abaixo representa as partes real e imaginária da permissividade dielétrica:

$$\text{Re}[\epsilon(\omega)] = 1 - \frac{\omega_p^2}{\gamma^2 + \omega^2} \quad \text{Eq. (13)}$$

$$\text{Im}[\epsilon(\omega)] = \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega(\gamma^2 + \omega^2)} \quad \text{Eq. (14)}$$

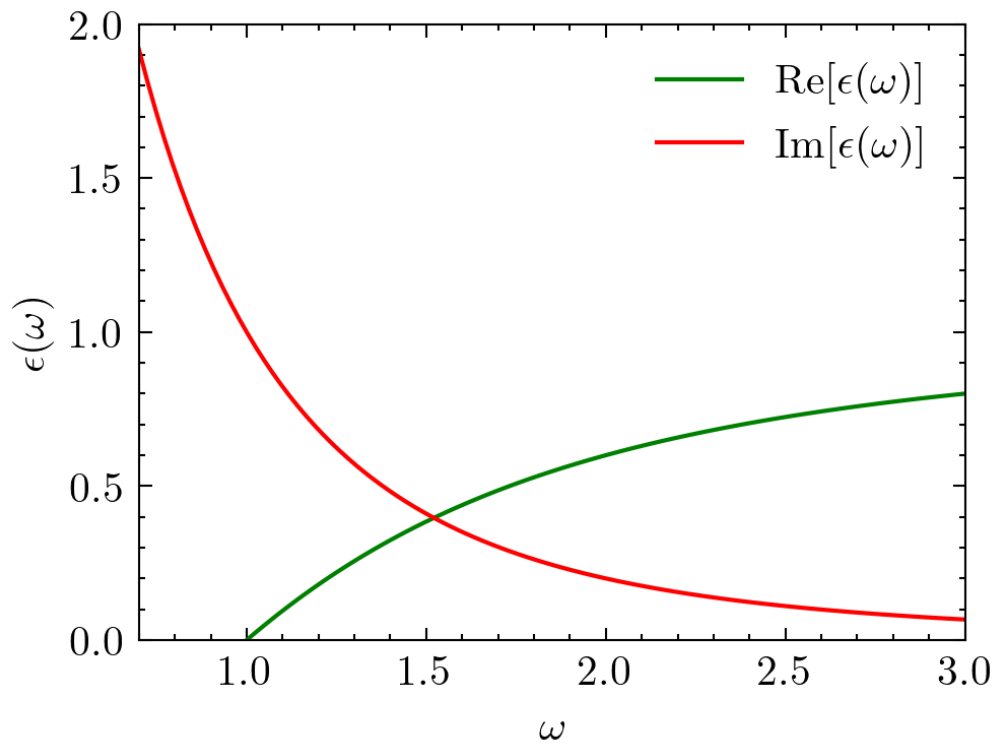


Figura 4 - Parte real e imaginária da permissividade $\epsilon(\omega)$ dielétrica em função da frequência ω . Fonte: Autor.

No caso de baixas frequências ($\omega\tau \ll 1$), metais absorvem boa parte da radiação luminosa. Para altas frequências ($\omega\tau \gg 1$), o termo de decaimento, γ , pode ser negligenciado e ϵ é aproximadamente real:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{Eq. (15)}$$

A relação de dispersão pode ser determinada por meio da equação:

$$|k|^2 = \frac{\epsilon \omega^2}{c^2} \quad \text{Eq. (16)}$$

De forma que:

$$\omega(k) = \sqrt{\omega_p^2 + (kc)^2} \quad \text{Eq. (17)}$$

A Figura 5 mostra a curva de dispersão dos plasmons em comparação com a dispersão no vácuo.

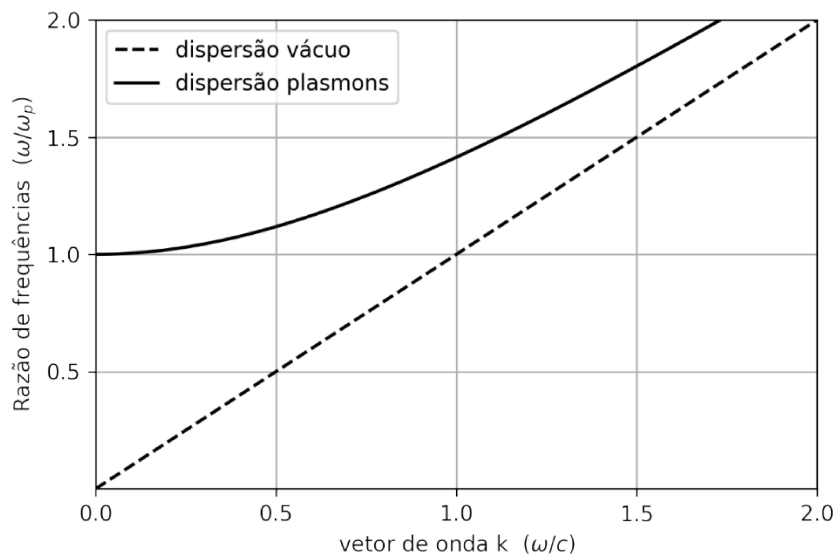


Figura 5 - Relação de dispersão para os plasmons em comparação com a dispersão no vácuo. Fonte: Autor.

É relevante notar que não há propagação de ondas eletromagnéticas no meio no regime $\frac{\omega}{\omega_p} < 1$. Para o regime $\frac{\omega}{\omega_p} > 1$, as ondas se propagam com uma velocidade de grupo dada por $\frac{d\omega(k)}{dk} < c$.

No caso especial onde $\omega = \omega_p$, significa que $\epsilon = 0$ e $\mathbf{D} = 0$, resultando num campo puramente depolarizado, da forma:

$$\mathbf{E} = -\frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} \quad \text{Eq. (18)}$$

que representa um deslocamento coletivo da nuvem eletrônica por uma distância $\mathbf{u}$ resultando em uma densidade de carga superficial $\sigma = \pm Neu$ que, por sua vez, cria um campo elétrico

$\mathbf{E} = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$ dentro do material. Esses elétrons sofrem, portanto, uma força restauradora que é descrita pela equação de movimento:

$$Nm\ddot{\mathbf{u}} = -Ne\mathbf{E} = -\frac{N^2e^2\mathbf{u}}{\epsilon_0} \quad \text{Eq. (19)}$$

$$\ddot{\mathbf{u}} + \omega_p^2\mathbf{u} = 0 \quad \text{Eq. (20)}$$

A quantização dessas oscilações coletivas é chamada de *plasmons*. Nesse caso, são denominados de plasmons de volume que se diferem dos plasmons de superfície. Os valores da frequência do plasma para alguns metais são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 1 - Valores da frequência de plasma para alguns metais. Fonte: Adaptado de (JOHNSON; CHRISTY, 1972).

Metal	$\omega_p \times 10^{15} (\text{s}^{-1})$
Al	22,43
Au	13,716
Ag	13,697
Pt	7,816
Cu	12,026

2.3 Plasmons em nanoestruturas

Em nanoestruturas metálicas não há a distinção entre plasmons de volume e plasmons de superfície. O resultado da excitação produzida pelo campo externo são os chamados plasmons localizados de superfície (em inglês usa-se a sigla LSP para *Localized Surface Plasmons*). Esses LSP's são excitações plasmônicas não propagantes que são formadas por conta da geometria das nanoestruturas metálicas que confinam o campo. A depender da geometria, é criada uma região de ressonância, dado pelo confinamento da radiação incidente, que ocasiona a amplificação do campo elétrico tanto dentro como fora da região metálica (FORT, 2013; STEFAN A. MAIER, 2007).

Para metais como a prata (Ag) e o ouro (Au), a frequência de ressonância das nanopartículas se encontra na região do visível do espectro eletromagnético. Para uma nanopartícula esférica de raio a , com permissividade dielétrica ϵ , situada em um meio dielétrico

de permissividade dielétrica ϵ_m , utilizando a aproximação quase-estática, é possível chegar na polarizabilidade induzida (α)(STEFAN A. MAIER, 2007):

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad \text{Eq. (21)}$$

Essa grandeza relaciona o momento de dipolo $\mathbf{p}$ com o campo incidente $\mathbf{E}_0$ por meio da relação:

$$\mathbf{p} = \epsilon \epsilon_m \alpha \mathbf{E}_0 \quad \text{Eq. (22)}$$

Note que na Eq. (21) que existe uma condição de ressonância para quando $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ for mínimo, ou seja α é máximo. Para o caso de um valor pequeno de $\text{Im}[\epsilon(\omega)]$ próximo da condição de ressonância, temos:

$$\text{Re}[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m \quad \text{Eq. (23)}$$

Essa relação de ressonância é denominada de condição de Fröhlich e o modo associado é denominado de plasmon de dipolo da superfície (STEFAN A. MAIER, 2007).

Tal propriedade de amplificação local do campo elétrico produzida em nanoestruturas tem sido amplamente utilizada em diversas áreas. Efeitos de tamanho, forma e interações locais entre essas nanopartículas têm despertado grande interesse na comunidade científica (DE GIACOMO *et al.*, 2014, 2016; HALAS *et al.*, 2011; HE *et al.*, 2005; MEDEGHINI, 2018; WATANABE *et al.*, 2006). Na espectroscopia LIBS, essa amplificação do campo elétrico pode ser usada para aumentar a densidade eletrônica do plasma gerado e, consequentemente, amplificar o sinal do espectro LIBS, aumentando assim a sensibilidade da técnica óptica.

2.4 Determinação da temperatura (T) e densidade eletrônica do plasma (n_e)

Um plasma pode ser completamente caracterizado por meio de dois valores mensuráveis: sua densidade de elétrons (n_e) e sua temperatura (T) (MOHMOUD *et al.*, 2024). Esses parâmetros são responsáveis por determinar o estado termodinâmico do plasma e, portanto, a distribuição estatística de seus componentes. O parâmetro crucial é a frequência de colisão entre elétrons e átomos que está relacionada à temperatura e à densidade eletrônica pela seguinte expressão (LINNE, 2002):

$$f_c \propto n_e T^{-\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. (24)}$$

Quando a densidade eletrônica diminui, conforme o plasma se expande, chegando a valores entre $10^{18} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, a baixa frequência de colisão impacta a emissão de radiação contínua e passam a aparecer linhas espectrais (LINNE, 2002; MOHMOUD *et al.*, 2024). Esse estado constitui o chamado equilíbrio termodinâmico local (ou LTE na sigla em inglês). Nesse regime, a temperatura do plasma é igual à temperatura dos elétrons (BOUSQUET *et al.*, 2023).

A temperatura do plasma (T) é determinada utilizando o fato de que a emissividade de uma linha atômica é proporcional à população do estado eletrônico excitado, e que no limite LTE, é apropriado utilizar uma distribuição do tipo Boltzmann. A Eq. (25) determina a distribuição atômica para esse regime:

$$N_u = \frac{N_0 g_u e^{-\frac{E_u}{k_B T}}}{Z(T)} \quad \text{Eq. (25)}$$

onde N_u e N_0 representam a população do nível mais energético u , e a população total de uma dada espécie atômica, respectivamente. E_u e g_u correspondem, respectivamente, à energia e a degenerescência do nível u . Finalmente, $Z(T)$ corresponde a função de partição do sistema, e k_B é a constante de Boltzmann.

A emissividade, representada por ϵ_{ul} , correspondente à transição eletrônica entre o nível de mais alta energia u e o de mais baixa energia l , é definida em termos da taxa de energia emitida (taxa de fótons x energia do fóton) e da precisão experimental, como mostra a Eq. (26):

$$\epsilon_{ul} = F N_u A_{ul} h \nu_{ul} \quad \text{Eq. (26)}$$

onde F representa a função resposta do instrumento de medida e inclui diversos fatores como a geometria da coleta da luz, a resposta do espectrômetro e do detector. A_{ul} , por sua vez, é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein (taxa de emissão espontânea) correspondente à transição cuja frequência é ν_{ul} . h representa a constante de Planck (BOUSQUET *et al.*, 2023).

Combinando as Eq. (25) e Eq. (26), é possível chegar na Eq. (27):

$$\ln \left(\frac{\epsilon_{ul}}{F g_u A_{ul} h \nu_{ul}} \right) = \ln \left(\frac{N_0}{Z(T)} \right) - \frac{E_u}{k_B T} \quad \text{Eq. (27)}$$

A partir dessa relação, são definidas duas novas variáveis, $y = \ln\left(\frac{\epsilon_{ul}}{F g_u A_{ul} h \nu_{ul}}\right)$ e $x = E_u$, e faz-se a regressão linear, obtendo a temperatura por meio do coeficiente angular.

Portanto, é possível determinar a temperatura do plasma a partir da seleção de algumas linhas espectrais e da energia associada à essas transições. Esse método é denominado de Boltzmann plot (BOUSQUET *et al.*, 2023).

A determinação da densidade de elétrons (n_e) é feita a partir do alargamento da linha de hidrogênio (H_α), centrada em 656,28 nm. O valor usado da largura total na metade do máximo ($\Delta\lambda$), que em inglês é denotado FWHM, é representado na Figura 6, que por sua vez é obtido ao aproximar a linha de emissão à uma curva lorentziana, representada pela linha vermelha na figura.

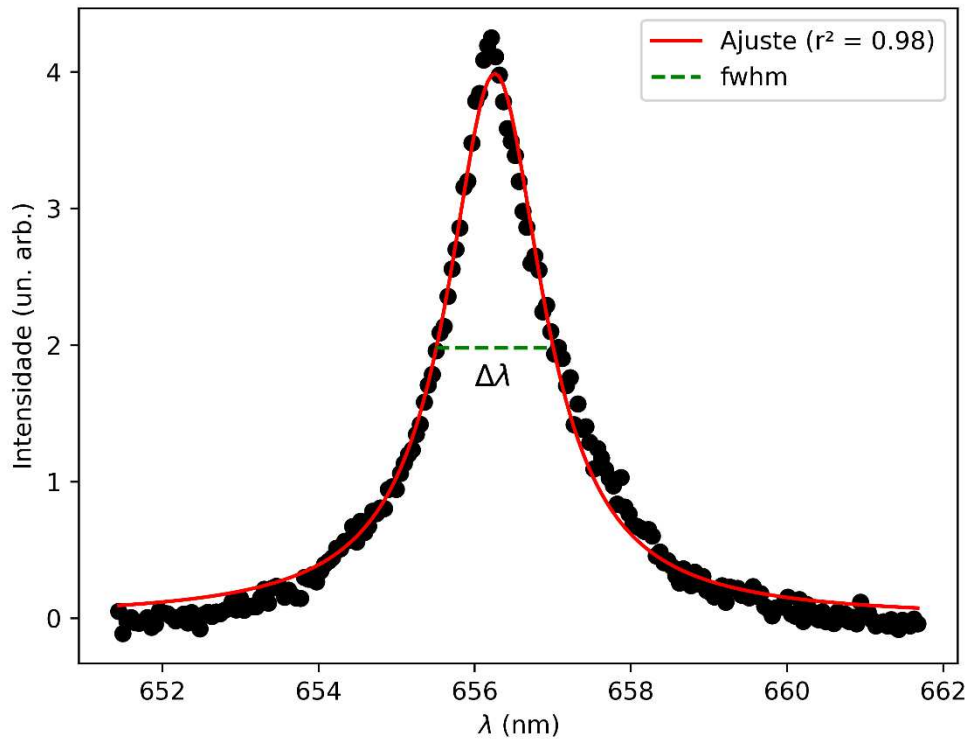


Figura 6 - Representação do alargamento da linha do hidrogênio por efeito Stark. Fonte: Autor.

A relação empírica, como mostrada em (PARDINI *et al.*, 2013), é dada por :

$$n_e = 8,02 \cdot 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda}{\alpha} \right)^{3/2} \quad \text{Eq. (28)}$$

onde:

$$\alpha = \frac{1}{a + \frac{b}{\sqrt{n_e}}} \quad \text{Eq. (29)}$$

e:

$$a = \sqrt{4033,8 - 24,45(\ln(T))^2} \quad \text{Eq. (30)}$$

$$b = 1,028 \cdot 10^9 + 174576,3T \quad \text{Eq. (31)}$$

são os parâmetros que estão relacionados com a temperatura (PARDINI *et al.*, 2013).

Manipulando as equações acima é possível chegar a uma equação polinomial para n_e , de quarta ordem, dada pela expressão abaixo (Eq. 32):

$$n_e^4 - (P^{\frac{2}{3}}\Delta\lambda b)n_e^3 - (P^{\frac{2}{3}}\Delta\lambda a) = 0 \quad \text{Eq. 32}$$

onde $P = 8,02 \cdot 10^{12}$ é uma constante.

As raízes são determinadas numericamente e é escolhida a raiz real e positiva para o valor da densidade eletrônica.

Para verificar a validade da abordagem utilizando o equilíbrio termodinâmico local (LTE), é utilizada o denominado critério de McWhirter (FUJIMOTO; MCWHIRTER, 1990), que define um limite inferior para a densidade eletrônica:

$$n_e(cm^{-3}) > 1,6 \cdot 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E_{nm})^3 \quad \text{Eq. 33}$$

onde T é a temperatura do plasma e ΔE_{nm} , em eV, é a maior diferença de energia possível entre o estado excitado e o estado fundamental. Esse critério será utilizado para validar os resultados obtidos para a densidade de elétrons.

No próximo capítulo serão descritas as amostras, assim como os métodos de preparação, armazenamento, medição óptica e pré-processamento de dados.

3 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo, serão abordados os métodos de preparação de amostras, tanto usando a deposição superficial de nanopartículas em solução coloidal, como a deposição de filmes finos metálicos.

3.1 Amostras de grãos

As amostras foram produzidas a partir de grãos adquiridos (café, milho, sorgo, soja) de fazendas na região de Uberlândia – MG, as espécies utilizadas de cada grão estão relatadas na Tabela 2 - Espécies de grãos utilizadas para a fabricação das amostras. Fonte: Autor.

Tabela 2 - Espécies de grãos utilizadas para a fabricação das amostras. Fonte: Autor.

Grão	Código	Nomenclatura
Café	IAC 376-4	a
Milho	P-3707 Pionner	b
Sorgo	50A60 Pionner	c
Soja	96Y90 Pionner	d

Os grãos foram triturados por um liquidificador de alta rotação, da marca Skymssen, modelo LI 1.5. Após essa etapa, foi utilizada uma peneira de granulometria 30 *mesh* (600 μm) para a uniformização do tamanho dos particulados. As amostras de soja, no entanto, requiriram uma etapa extra de liofilização (ver Figura 7) por conta de sua quantidade de ácidos graxos que impossibilitava a produção de futuras pastilhas.



Figura 7 - Processo de liofização das amostras de soja. Fonte: Autor

Após as etapas acima descritas, as amostras foram prensadas em uma prensa hidráulica (modelo SSP-10A, da fabricante Shimadzu) utilizando uma força de 12 kN por quatro minutos. O resultado desses processos foram pastilhas com aproximadamente 13 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. A Figura 8 ilustra um pequeno conjunto das pastilhas produzidas e o sistema a vácuo utilizado no laboratório para o correto armazenamento das amostras. O sistema a vácuo representado na Figura 8 é formado por: (i) uma bomba mecânica, (ii) um recipiente a vácuo, (iii) um porta amostras e (iv) sílica para dissecação e prevenção de deterioração das amostras.

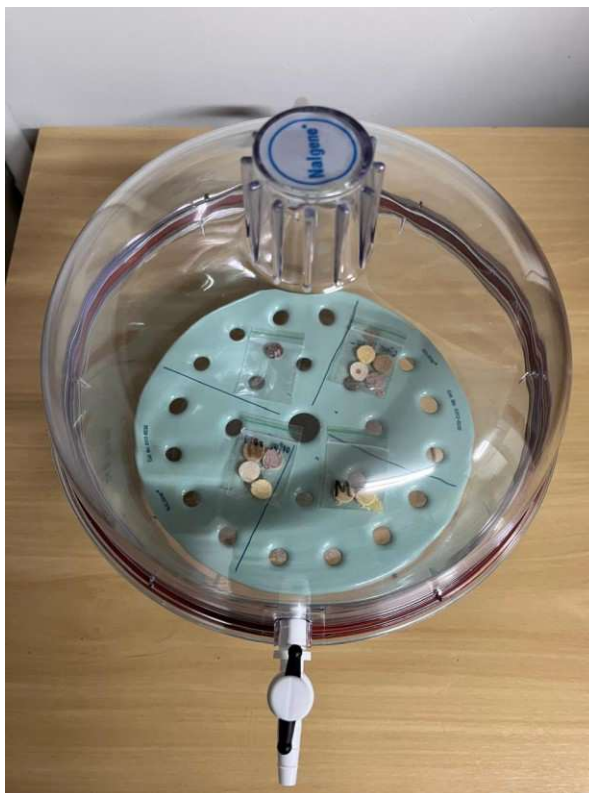


Figura 8 - Amostras das 4 espécies diferentes, assim como o sistema à vácuo desenvolvido para o armazenamento das amostras.

3.2 Nanopartículas de Ouro

Para a incorporação de nanopartículas metálicas à superfície das amostras (pastilhas), foi utilizado uma solução de nanopartículas de ouro de diâmetro médio de 30 nm da marca Sigma Aldrich, representada na imagem abaixo, cuja concentração é de 0,1 mMol/L (ver Figura 9 a)).

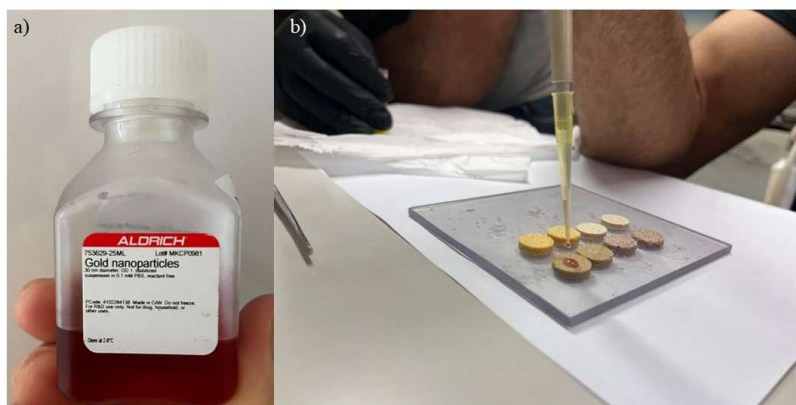


Figura 9 - a) Solução comercial de nanopartículas utilizadas; b) processo de incorporação das nanopartículas nas amostras.

Essa solução coloidal foi depositada na superfície das amostras (em um volume próximo de 2 μL) utilizando uma pipeta, como mostram a Figura 9 b), e foram realizados os disparos do laser na região em que se encontravam as nanopartículas.

Para certificarmos que havia NPM na solução utilizada, foi realizada a análise por espectroscopia UV-VIS na solução. Para isso, foram feitas diluições (2x e 3x) em água destilada para evitar a saturação do espectro UV-VIS. A Figura 10 ilustra os espectros obtidos para as duas diluições.

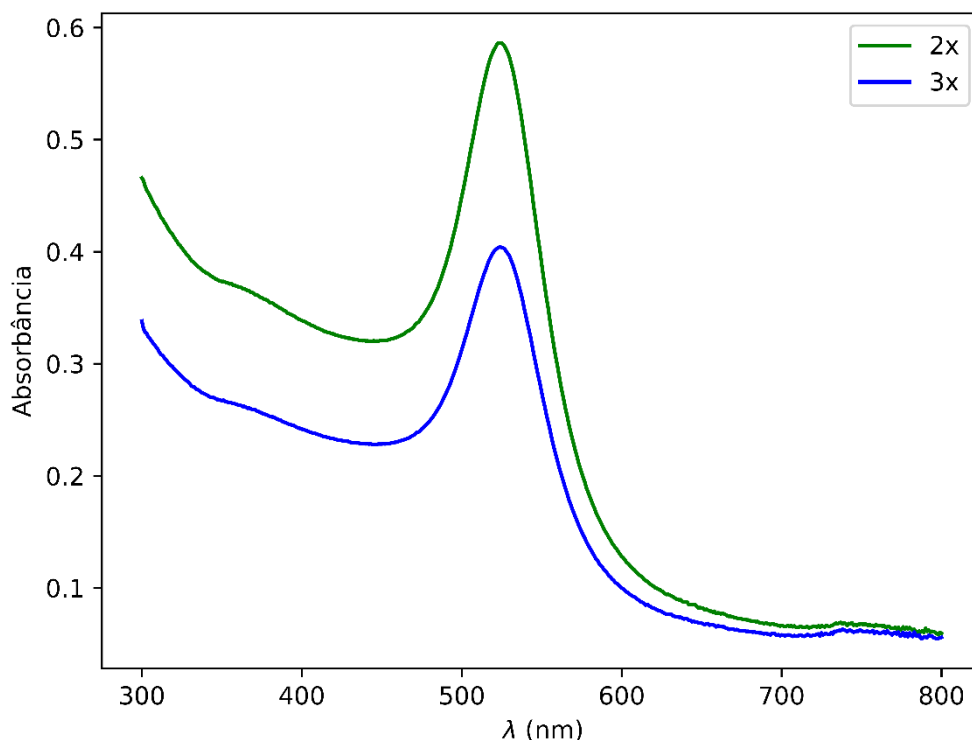


Figura 10 - Espectro UV-VIS das nanopartículas utilizadas. Foram realizadas duas diluições (2x e 3x) para realizar as medições. Fonte: Autor

A presença da banda próxima a 550 nm evidencia a presença de nanopartículas de ouro, e sua forma depende da geometria e da concentração das nanopartículas presentes na solução.

3.3 Deposição de filmes finos

Outra estratégia utilizada nesse trabalho para melhorar o acoplamento laser – *plasmons* e aumentar a sensibilidade LIBS foi a deposição de filmes metálicos na superfície das amostras de grãos. Para isso, foram utilizados dois metais diferentes: ouro e cobre.

Para a deposição de ouro, foi utilizada a metalizadora da marca Quorum, modelo Q150R ES, do laboratório multiusuário do Instituto de Química da UFU. Como parâmetros, foi utilizada uma corrente de 20 mA e um tempo de deposição de 360 segundos. Todo o processo de deposição, para um conjunto de 5 amostras, leva cerca de 30 minutos. Já para a deposição de cobre, foi utilizado um sistema de vaporização em câmara de vácuo montado no laboratório de Espectroscopia de Materiais. O sistema é composto de duas bombas de vácuo (uma bomba mecânica e outra difusora) e de um suporte metálico (de tungstênio) usado como recipiente para os metais que são, então, submetidos à alta corrente elétrica, que varia de 20 a 50 ampères no

processo, até chegarem ao seu ponto de ebulição. As amostras são montadas em uma placa metálica que fica logo acima do metal a ser evaporado. A Figura 11 ilustra o sistema de vaporização utilizado.

O esquema experimental utilizado, representado na Figura 11 b), é composto por (i) uma bomba de vácuo mecânica, uma bomba difusora (ii), uma câmara de vácuo (iii), um porta-amostra (iv) e um suporte para o metal a ser evaporado (v).

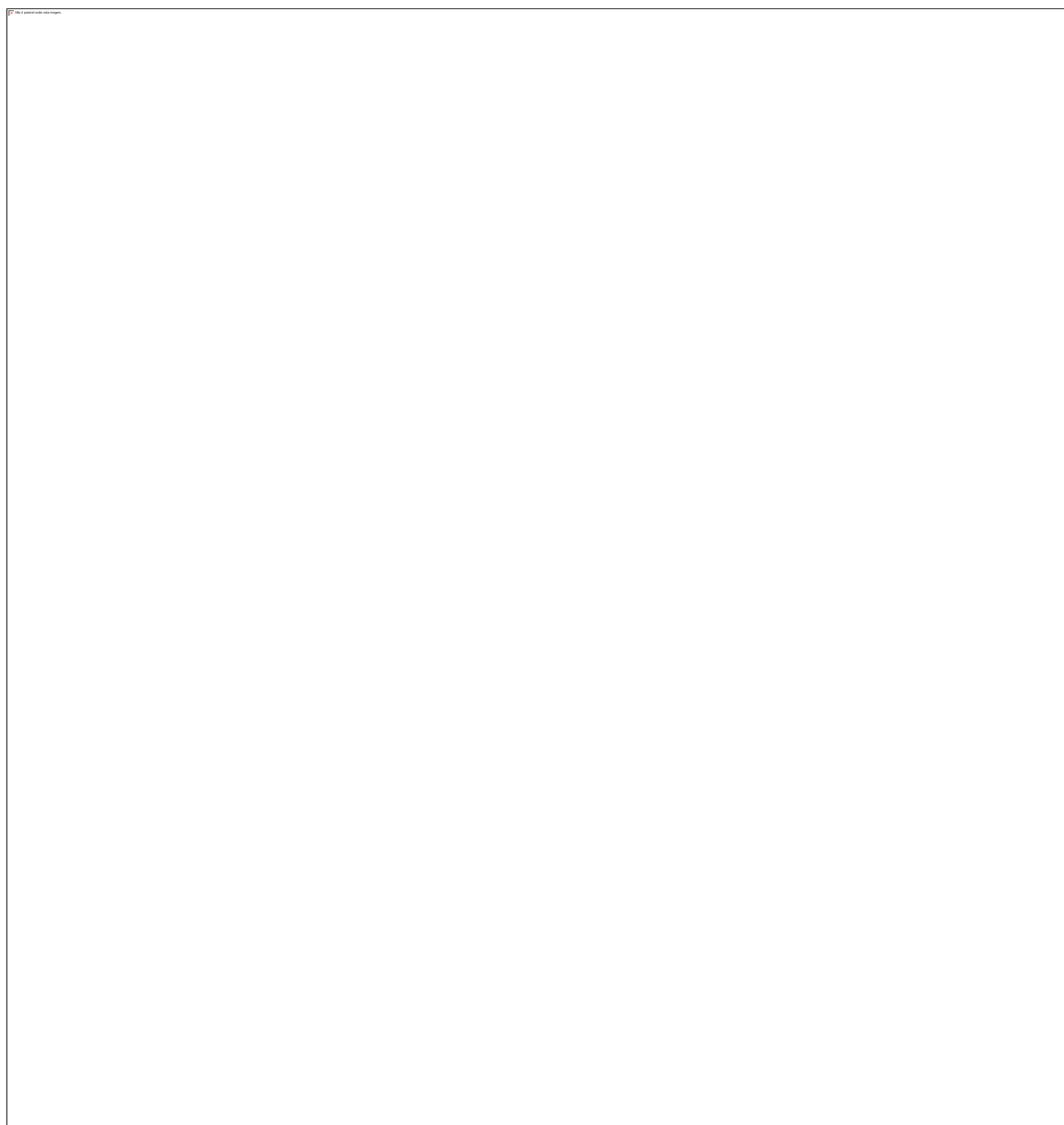


Figura 11 - a) Esquema representativo do aparato experimental utilizado; b) Sistema utilizado para a deposição de filmes finos

Primeiramente, a bomba mecânica era ativada por 6 a 8 horas e, logo depois, a bomba difusora era acionada e permanecia funcionando por 4 horas, reduzindo ainda mais a pressão na câmara de vácuo. A pressão final estimada era de 10^{-4} - 10^{-5} mBar. Após esse tempo, o

transformador era ligado, fazendo com que o filamento fosse aquecido até o ponto de ebulição dos metais. Todo o processo de evaporação foi monitorado por meio de uma janela de vidro acoplada à câmara de vácuo, a qual permitia a observação direta da deposição do material metálico sobre a superfície das amostras. O procedimento completo de evaporação apresentou duração aproximada de 24 horas para um conjunto de quatro amostras.

Para a determinação da espessura do filme depositado, foram utilizados cristais de quartzo comerciais, que possuem uma frequência de ressonância bem determinada (próximo a 8 MHz). O procedimento se deu da seguinte forma: 1) a frequência de três cristais foi medida antes da deposição utilizando um frequencímetro montado com Arduino, 2) os cristais são fixados no porta amostras em três regiões distintas, estando próximos das amostras, 3) após a deposição metálica, a frequência dos cristais foi determinada novamente, 4) utilizando a diferença de frequência e uma curva de calibração, é possível determinar a espessura dos filmes depositados. A Tabela 3 abaixo apresenta a espessura média de cada tipo de filme nas amostras de grãos.

Tabela 3 - Espessura média dos filmes finos de cada metal. Fonte: Autor.

Metal	Espessura média (nm)
Au	60
Cu	35

3.4 Medidas LIBS

Para as medidas LIBS com a solução coloidal de nanopartículas, foi primeiro realizada a deposição na superfície com o auxílio de uma pipeta. Depois foi necessário esperar que essas amostras secassem para só então serem levadas ao equipamento. Foram realizados 16 disparos em diferentes pontos na região onde se encontravam as nanopartículas em cada amostra, que foram produzidas em duplicata. Os parâmetros utilizados no equipamento LIBS, da marca Applied Spectra, modelo J200, foram: spot-size de 50 μm , potência de 100 mJ, delay time de 0,5 microssegundos, frequência do laser de 10 Hz, velocidade de 1 mm/s. Nesse equipamento LIBS são utilizados um total de 6 espectrômetros com uma precisão média de 0,06 nm.

Amostras sem nanopartículas (conjunto referência) foram medidas utilizando os mesmos parâmetros acima, também em duplicatas.

Para as amostras com deposição de metais, foram realizados dois tipos de medições. A primeira medida foi realizada na configuração *raster*, na qual é definida uma região a ser varrida por subsequentes disparos do laser enquanto o suporte é movido. Essa configuração permite a obtenção de um grande número de espectros em um curto espaço de tempo. Para esse conjunto, as configurações do laser foram: spot-size de 50 μm , potência de 80 mJ, delay time de 0,5 microssegundos, frequência do laser de 10 Hz, velocidade de 1 mm/s. Para o segundo conjunto foram realizadas medidas em 16 pontos das amostras (matriz 4x4). Em cada ponto foram feitos 5 disparos laser. A potência utilizada foi de 80 mJ, enquanto os demais parâmetros seguiram inalterados em relação ao raster. A Figura 12 ilustra as regiões das amostras que foram medidas.

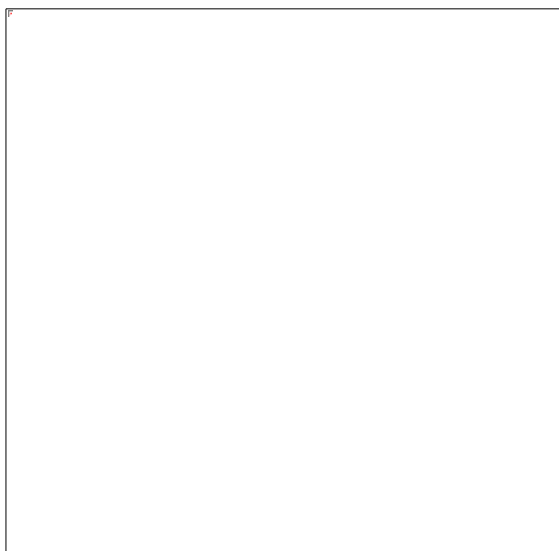


Figura 12 - Região das amostras correspondente ao *raster* (traço vertical a esquerda) e às demais medidas perfilométricas (matrizes de pontos).

Amostras sem deposição de metais (conjunto referência) foram medidas utilizando os mesmos parâmetros acima (potência de 80 mJ), também em duplicatas.

Na próxima seção, serão especificados os procedimentos utilizados no pré-processamento de dados. Todos os passos descritos foram implementados em linguagem Python em rotinas computacionais próprias.

3.5 Pré-Processamento de dados

Após a aquisição de dados, foram feitas médias de três em três espectros para o primeiro conjunto de dados que foram obtidos com a solução coloidal de nanopartículas. A partir desses

dados, foi feita a normalização pelo método *Standard Normal Variate* (SNV) que ajusta para que cada espectro esteja centrado na média e tenha desvio padrão igual a 1.

Em seguida, foi computada a matriz de correlação entre os espectros para a remoção de *outliers*. Os que possuíam uma correlação maior ou igual a 0,95 com a média foram mantidos para as subseqüentes análises. Por conta da porosidade das amostras, ao adicionar a solução aquosa, houve uma mudança em suas superfícies, resultando em uma não-planicidade. Por conta disso, os espectros obtidos se mostraram muito ruidosos, a ponto do critério de remoção de outliers deixar, em média 20 espectros para cada amostra. Por último, foi realizada a subtração da linha de fundo utilizando um método conhecido como *rolling ball* (SOUZA, 2025), com o parâmetro $r = 20$, ajustado para todos os espectros. A Figura 13 representa o efeito de subtração de linha de base realizado com o método rolling ball para um determinado espectro, assim como a aplicação do SNV.

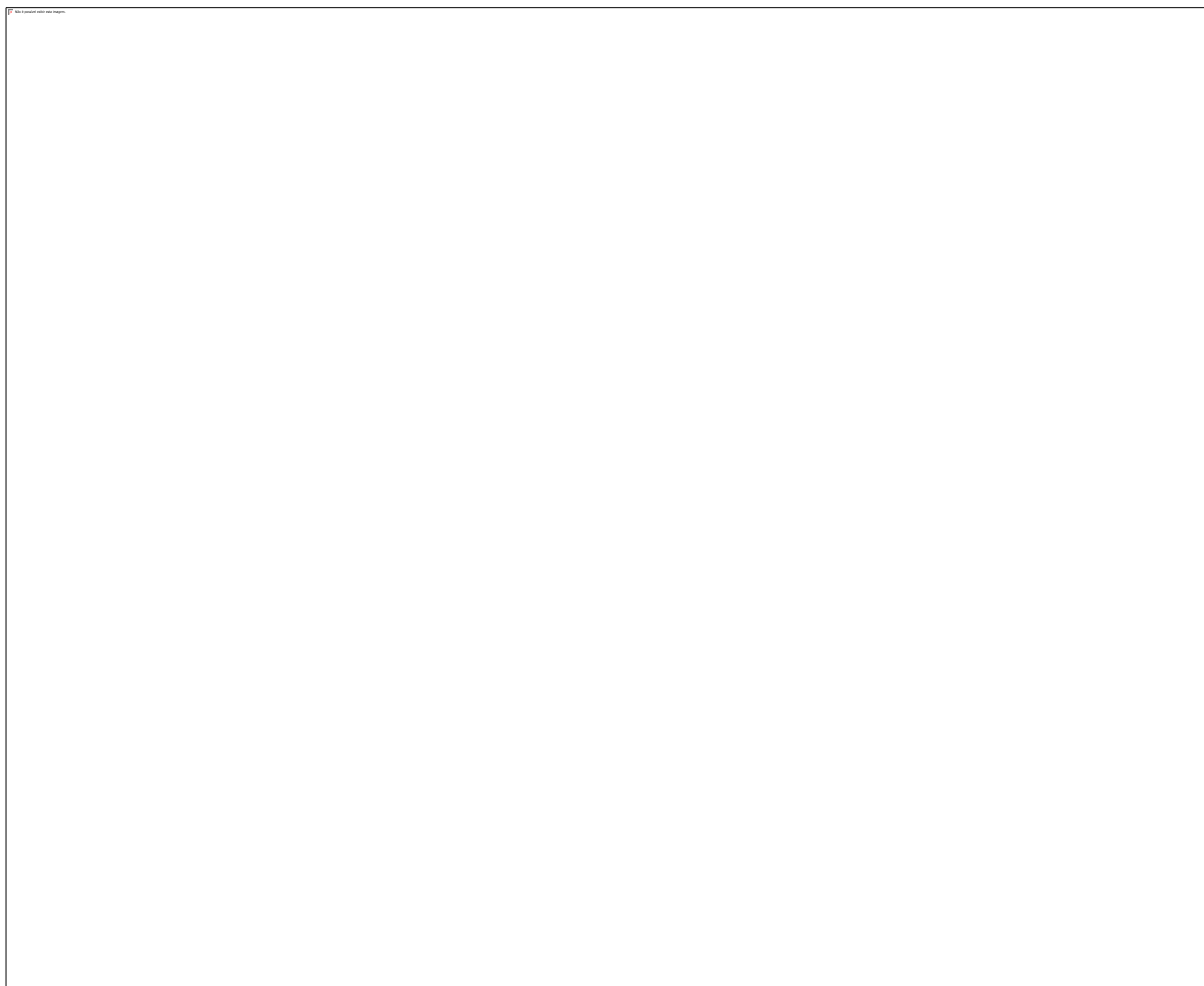


Figura 13 - Comparativo entre os dados originais (a) e após pré-processamento (b).

Para os demais dados, que foram obtidos das amostras com deposição de filmes finos, não foram feitas médias entre os espectros. O critério para a remoção de *outliers* permaneceu o mesmo, mas teve que ser reduzido para uma correlação igual ou maior que 0,9 para a obtenção de um número significativo de espectros. Neste caso, restaram em torno de 40 espectros, dos 48, totais, resultando em uma eliminação de por volta de 20% dos dados. Os demais procedimentos se deram da mesma forma.

Os dados usados como controle (sem nanopartículas e sem filmes finos) foram sujeitos aos mesmos processos de pré-processamento e de remoção de outliers. Entre o primeiro conjunto, sem nanopartículas foram removidos cerca de 5% dos dados nesse processo. Já para o segundo conjunto, sem filmes finos, foram removidos cerca de 3% dos dados.

Na próxima seção serão abordados os resultados obtidos das diversas análises realizadas nessa dissertação.

4 Resultados e discussões

Nesta seção serão abordados os resultados obtidos a partir da análise dos dados coletados. As discussões serão divididas em duas subseções, sendo a primeira responsável pelo conjunto de dados com nanopartícula em solução coloidal, e a segunda responsável pelo conjunto de filmes finos.

4.1 Nanopartículas

Feito o pré-processamento dos dados, as médias totais dos espectros com e sem nanopartículas foram calculadas. A Figura 14 abaixo representa as respectivas médias:

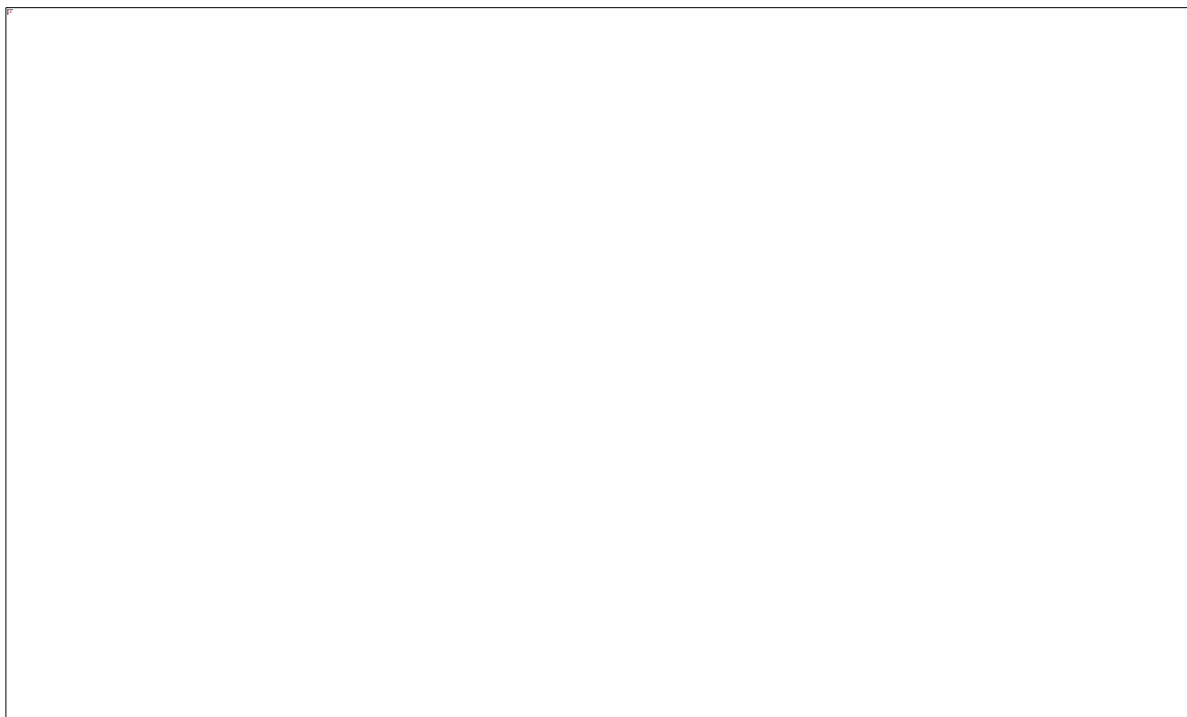


Figura 14 - Média dos espectros obtidos para cada amostra (a=café; b=milho; c=sorgo; d=soja). Fonte: Autor.

É possível notar um aumento significativo na intensidade de algumas linhas espectrais das amostras com nanopartículas de ouro. A partir desses espectros, foi feita a identificação das linhas espectrais mais intensas, utilizando o banco de dados NIST (A.~KRAMIDA; YU.~RALCHENKO; J.~READER, 2024). A Figura 15 abaixo representa os elementos químicos presentes em uma das amostras. É possível observar que os espectros de emissão dos diferentes grãos (a, b, c e d da Figura 14) se mostraram muito similares entre si, que já era

esperado devido à natureza semelhante das amostras, de forma que os elementos presentes nas diferentes amostras se mantiveram os mesmos.

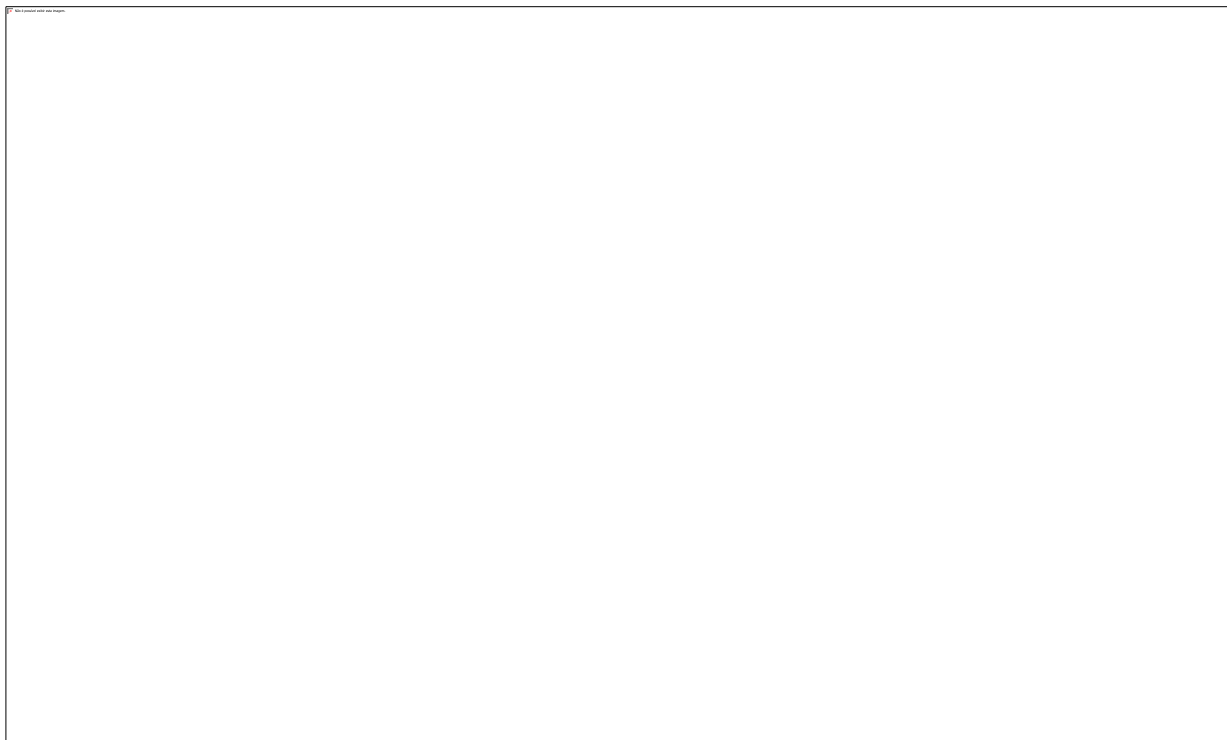


Figura 15 - Identificação das linhas espectrais mais intensas. Espectro correspondente à amostra d (soja). Fonte: Autor.

É possível notar a presença de diversas linhas atômicas de ferro (Fe), carbono (C), potássio (K), cálcio (Ca), sódio (Na), entre outros elementos.

Na sequência, os picos de ouro detectados no espectro foram identificados utilizando a mesma base de dados do NIST. As linhas mais intensas foram as de emissão em 242,8 nm e 267,6 nm, destacadas na Figura 16 para todos os grãos.

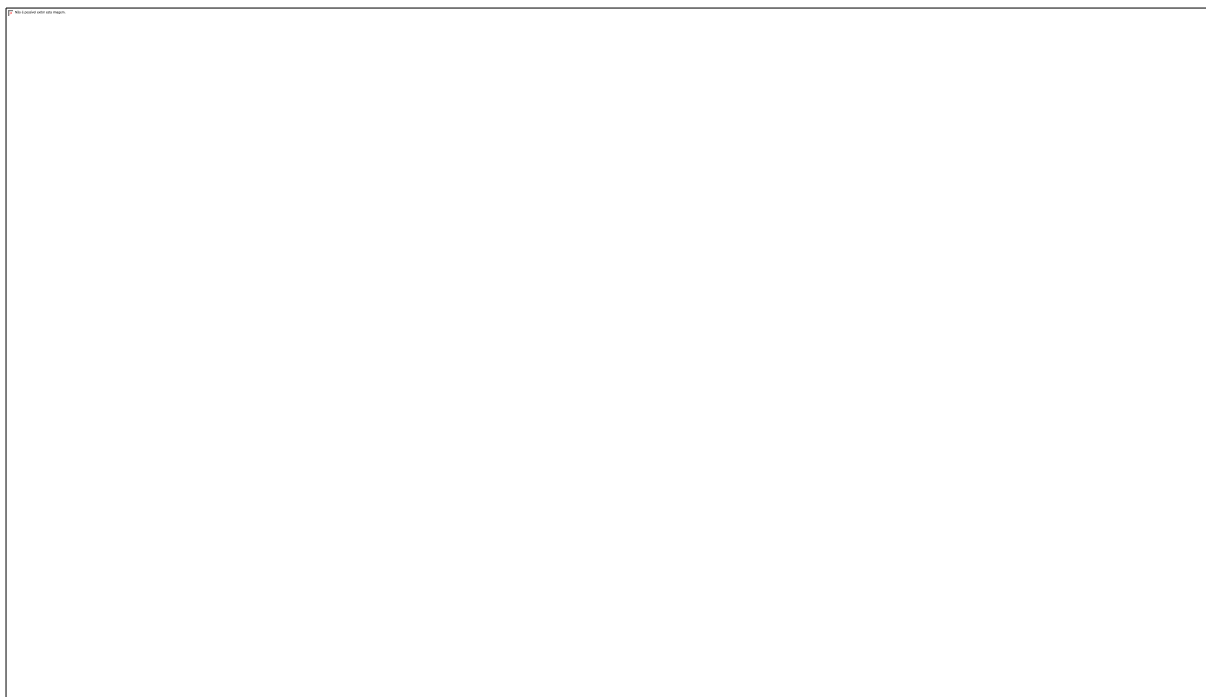


Figura 16 - Identificação de linhas de emissão de ouro (Au) (a=café; b=milho; c=sorgo; d=soja). Fonte: Autor.

Fazendo a comparação detalhada entre os espectros médios das amostras com e sem nanopartículas foi possível observamos o aumento da intensidade de algumas linhas espectrais, logo, na tentativa de quantificarmos esse ganho de sinal, calculamos a intensidade dessas linhas (área sob o pico espectral) para as amostras com e sem nanopartículas. A Figura 17 representa a intensidade calculada para algumas linhas de emissão que apresentaram aumentos de sinal significativos.

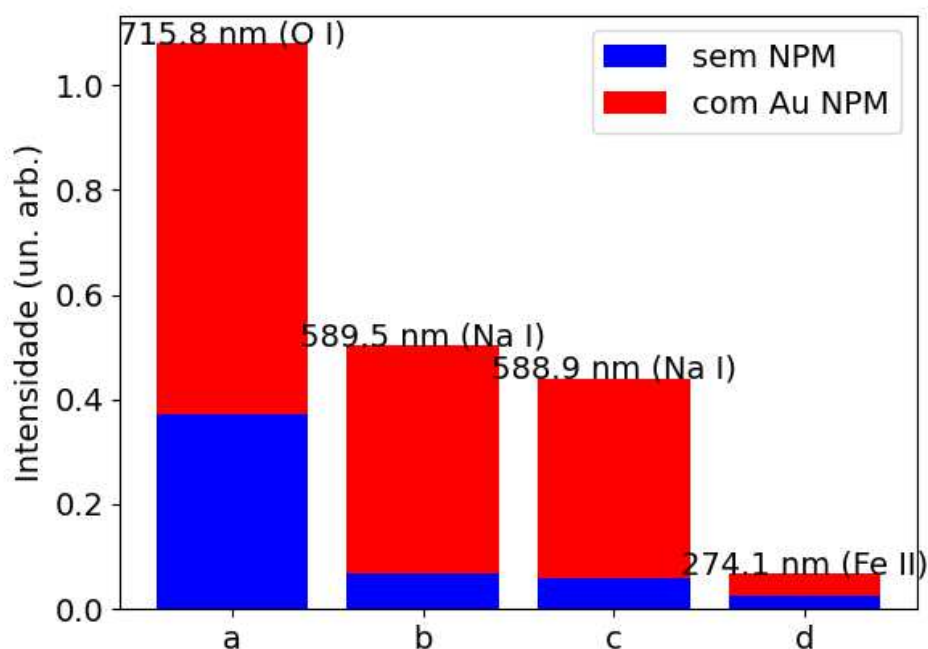


Figura 17 - Intensidade calculada para algumas linhas de emissão para todas amostras (a=café; b=milho; c=sorgo; d=soja). Fonte: Autor.

Para a amostra de café (a), a linha de oxigênio (O), em 715,8 nm, representou um aumento de 2X. Já para as amostras de milho (b) e de sorgo (c), houve um aumento significativo nas linhas de sódio (Na), respectivamente em 589,5 nm e 588,9 nm que representam um ganho próximo de 7x. Por último, para a amostra de soja (d), houve um aumento de 2X na intensidade da linha de emissão do Ferro (Fe) em 274,1 nm.

Feita esta análise de ganho espectral, o próximo passo foi investigarmos as origens dos mecanismos que ocasionaram tal aumento de intensidade das linhas espectrais, para isso a temperatura do plasma (T) e sua densidade eletrônica (n_e) foram calculadas para caracterização e melhor compreensão do fenômeno. As linhas de emissão atômica utilizadas para determinar T e n_e estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Linhas espectrais utilizadas para o cálculo de T e n_e do plasma através do Boltzmann plot. Fonte: NIST.

Elemento	λ (nm)
Fe I	247,98
Fe I	393,36
Fe I	396,74
Fe I	422,6
Fe I	517,16

As linhas de ferro (Fe I) foram utilizadas por conta da sua presença em todas as amostras e, também, por conta de sua abundância nos espectros. A temperatura do plasma é determinada a partir do chamado gráfico de Boltzmann, como descrito nas seções acima, representado na Figura 18. A Tabela 5 mostra os valores calculados de T e n_e (veja secção 2.4) para cada amostra.

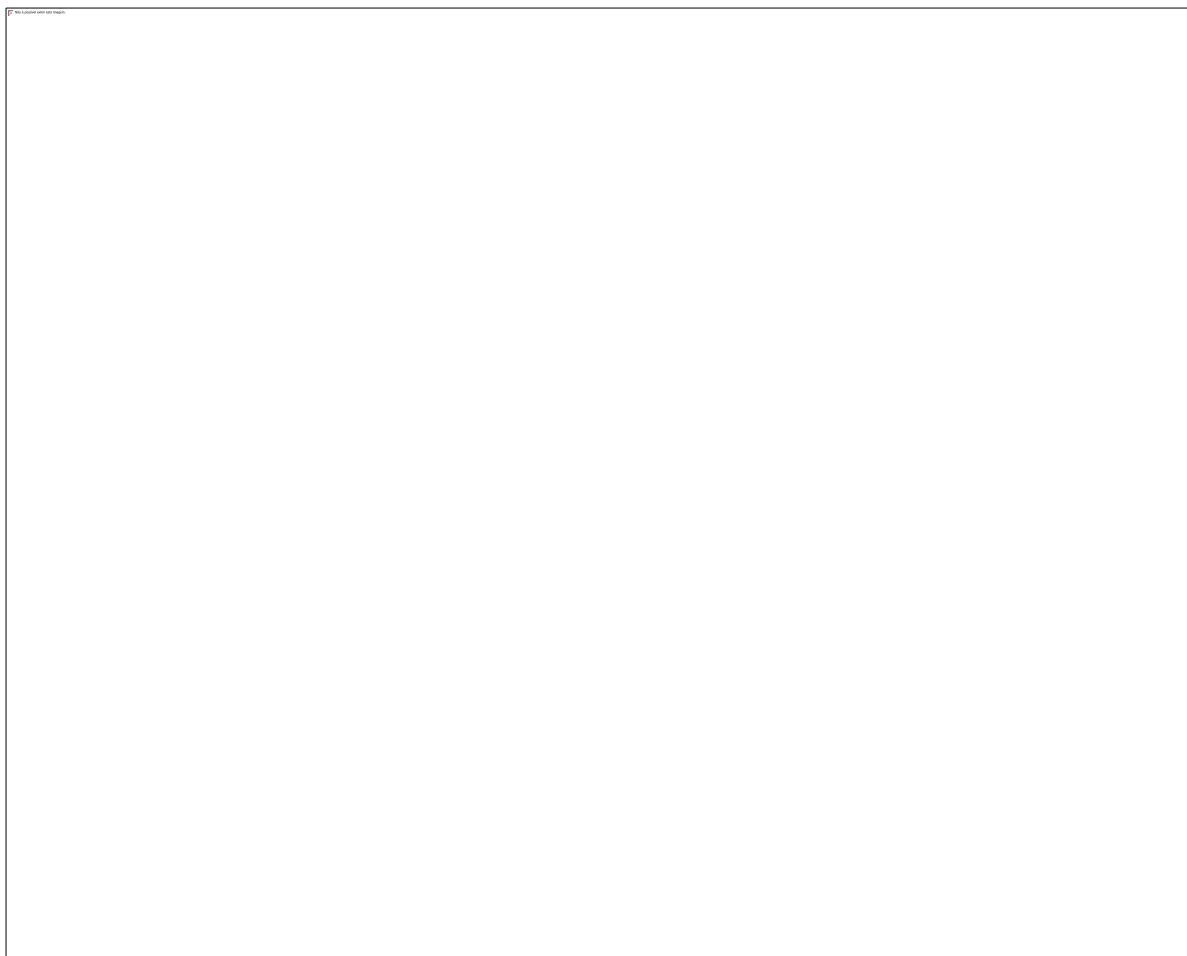


Figura 18 - Gráfico de Boltzmann para todas amostras (a=café; b=milho; c=sorgo; d=soja). Fonte: Autor.

Tabela 5 - Valores obtidos da temperatura do plasma e densidade de elétrons para as diferentes amostras, com e sem nanopartículas, assim como o valor da densidade eletrônica mínima, dado pelo critério de McWhirter.

Amostras	$(T \pm \Delta T) \cdot 10^3 \text{ K}$	$(n_e \pm \Delta n_e) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$(n_e \text{ mínima} \pm 0,002) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
a (sem NPM)	7 ± 1	$1,4 \pm 0,1$	0,016
a (com Au NPM)	9 ± 2	$1,5 \pm 0,2$	0,019
b (sem NPM)	$7,8 \pm 0,8$	$1,5 \pm 0,1$	0,018
b (com Au NPM)	$9,0 \pm 0,6$	$1,6 \pm 0,2$	0,019
c (sem NPM)	$9,5 \pm 0,9$	$1,6 \pm 0,2$	0,020
c (com Au NPM)	13 ± 1	$2,2 \pm 0,2$	0,023
d (sem NPM)	$6,4 \pm 0,8$	$1,3 \pm 0,1$	0,016
d (com Au NPM)	6 ± 1	$1,2 \pm 0,1$	0,016

Analisando a Tabela 5, podemos observar um aumento da temperatura do plasma, assim como da densidade de elétrons para as amostras com nanopartículas. O aumento não foi significativo para todos os casos, mas já se configura indicativo. Esses resultados sugerem uma amplificação do campo eletromagnético local, causado pela presença de LSP's (*Localized Surface Plasmons*), como discutido na seção 2.3. O aumento pode não ter sido tão significativo por conta de alguns fatores. Dentre eles, o que é considerado mais relevante, nesse cenário, é a não-uniformidade e não-planicidade da superfície das amostras após a adição da solução coloidal. Por conta da porosidade das amostras, houve uma modificação estrutural após o gotejamento, que fez com que os espectros ficassem mais ruidosos. Esse efeito prejudicou a uniformidade dos espectros, fazendo com que o fenômeno de amplificação observado não fosse tão significativo. A partir das temperaturas encontradas para cada amostra, notamos que o critério de McWhirter (ver última coluna da Tabela 5) foi atingido em duas ordens de grandeza, ou seja, podemos afirmar que o regime de equilíbrio termodinâmico local (LTE) estava presente em todas as amostras no momento da realização experimental.

Na tentativa de minimizarmos tais efeitos, recorreremos à deposição de filmes finos. Dessa maneira, ao depositar uma fina camada de metal sobre a superfície, não haveria problemas de não planicidade. Também podemos esperar uma camada mais uniforme de metal sobre toda a superfície. Na próxima seção, serão abordados os resultados obtidos por meio da deposição de filmes finos metálicos para as diferentes amostras.

4.2 Filme fino metálico de ouro (Au)

Após o pré-processamento dos dados (veja seção 3.5), as médias totais dos espectros, obtidos por meio do método *raster* (Figura 12), foram calculadas. A Figura 19 apresenta tais médias para cada amostra de grão com e sem (grupo controle) deposição do filme fino de Au.

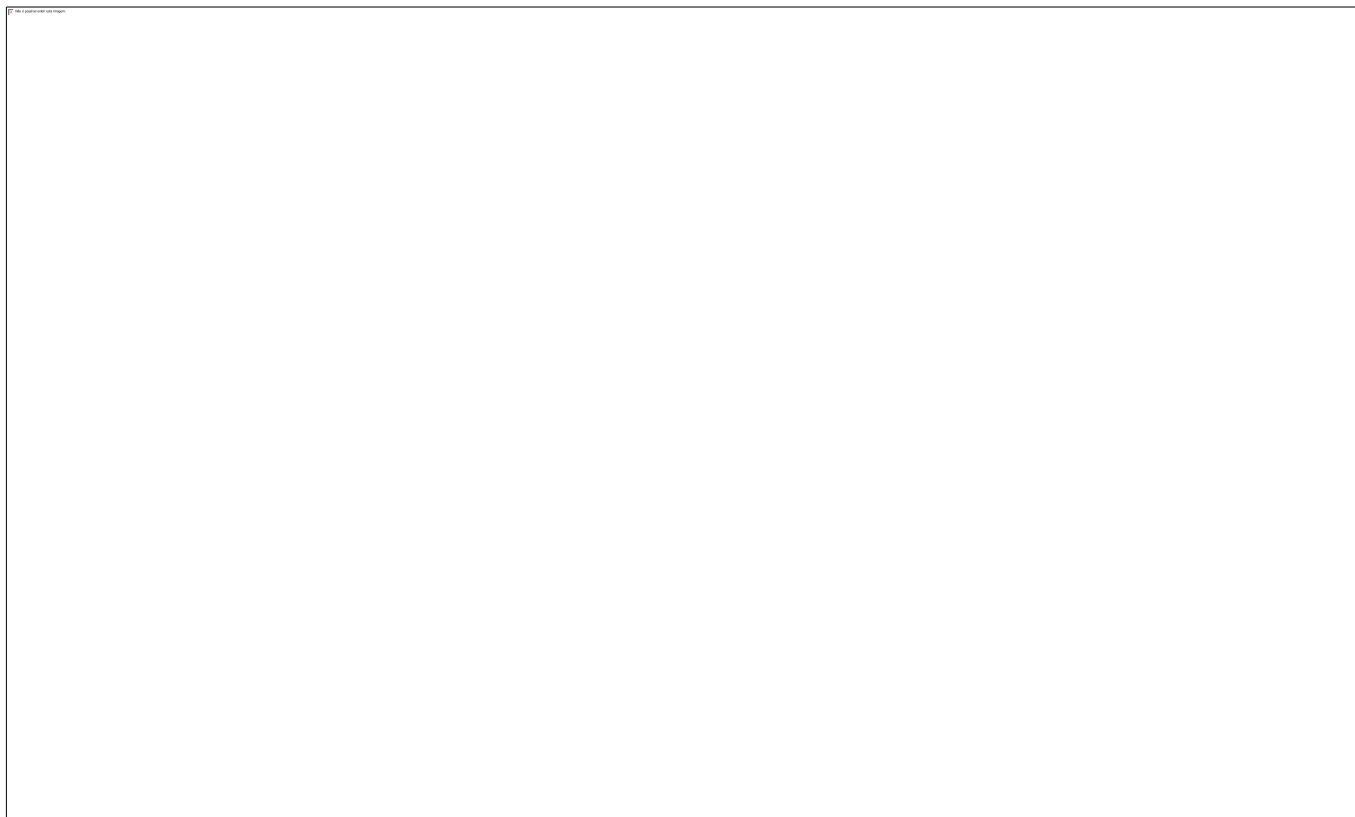


Figura 19 - Média dos espectros obtidos com o modo *raster* para cada amostra (a=café; b=milho; c=sorgo; d=soja). Fonte: Autor.

Na Figura 19 é possível observar um maior ganho de intensidade em determinadas regiões do espectro, quando comparado ao ganho observado nas amostras com nanopartículas de Au. Também foi possível detectarmos um maior número de linhas espectrais do ouro (Au), como destacado na Figura 20.

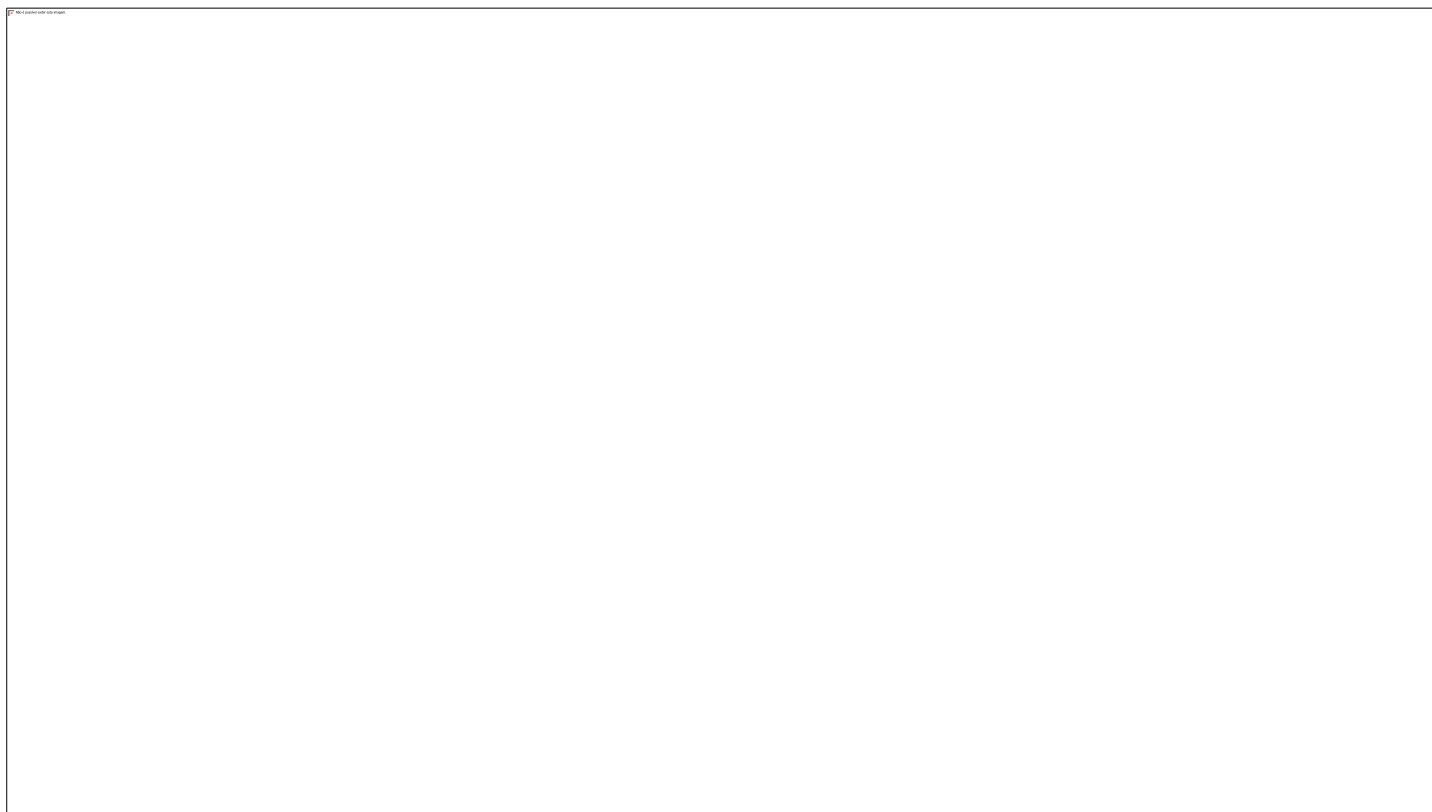


Figura 20 - Destaque para algumas linhas espectrais de ouro (Au). Fonte: Autor.

A partir da média dos espectros, foi calculado o ganho de intensidade definido como:

$$Ganho = \frac{\text{área filme fino}}{\text{área sem filme}} - 1 \quad \text{Eq. 33}$$

O ganho é mostrado em porcentagem na Figura 21 em função do número disparos, para algumas linhas espectrais de Fe I (302,05 nm; 386,96 nm e 387,87 nm) e de Fe II (238,07 nm; 239,4 nm; 258,6 nm; 259,84 nm; 263,1 nm; 273,95 nm e 275,57 nm). Aqui, disparo 0 representa o espectro obtido no método *raster*.

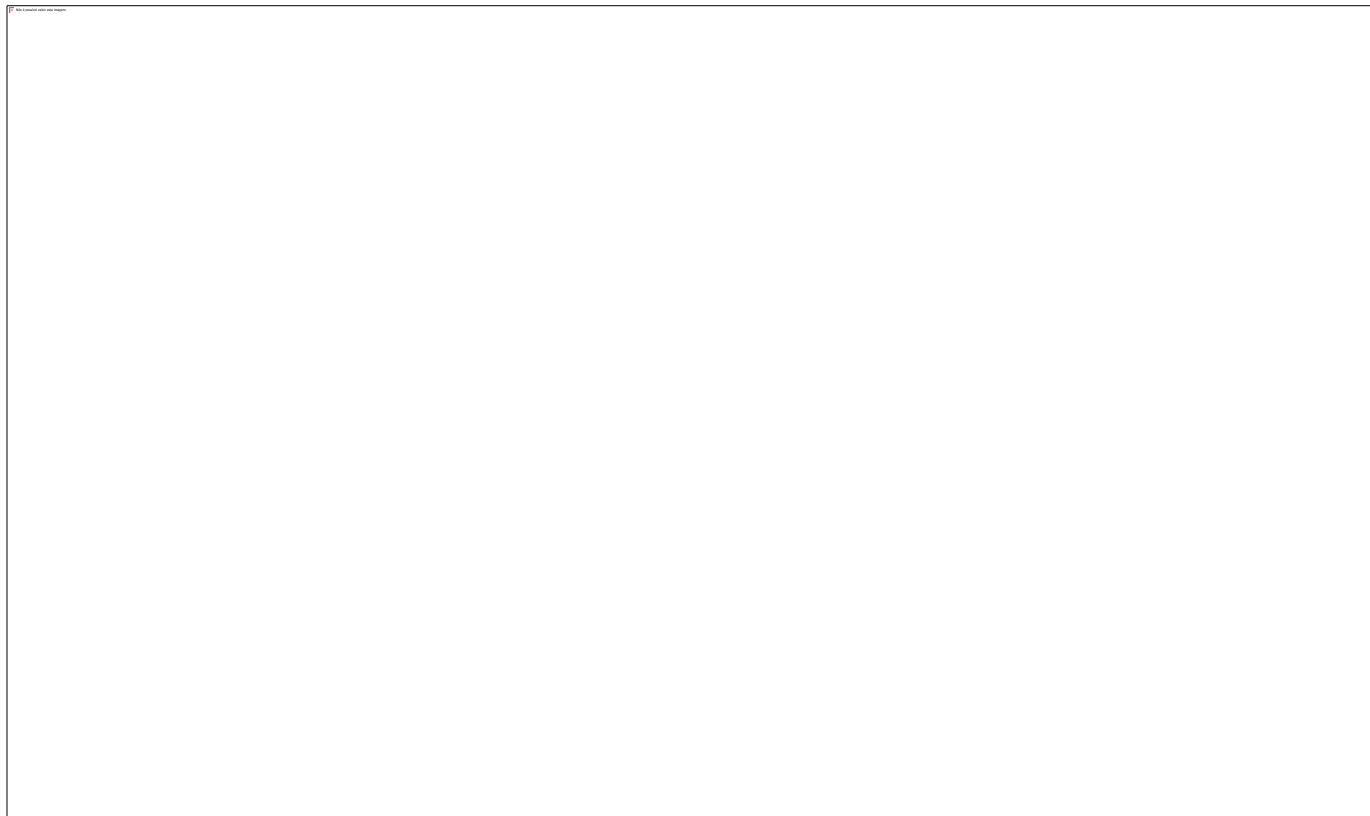


Figura 21 - Ganho de intensidade em função do número de disparos para diferentes linhas espectrais para cada amostra (a=café; b=milho; c=sorgo; d=soja). Fonte: Autor

É importante notar o ganho significativo encontrado em todas as amostras. As linhas que apresentaram o maior ganho são correspondentes às emissões de Ferro (I e II). Para a amostra de café (a), houve um ganho de 200% para a linha de emissão de Fe I, em 302 nm, no segundo disparo. Para essa amostra, os maiores ganhos se deram para o segundo disparo. Já para a amostra de milho (b), houve um ganho de 600% para a linha espectral de Fe II, em 259,8 nm, no terceiro disparo. Para as demais linhas, nessa amostra, o maior ganho se deu no terceiro disparo. Na amostra de sorgo (c), o maior ganho obtido foi de 1500% no quinto disparo, para a linha de Fe II, em 259,8 nm. Os maiores ganhos se deram para o quinto disparo. Por último, para a amostra de soja (d) observou-se um ganho de 600% para a linha de emissão de Fe II, em 259,8 nm. Esse ganho significativo, assim como sucessivos ganhos em outras linhas, se deu para o quarto disparo. É relevante mencionar que, mesmo para o método *raster*, houve um ganho em intensidade.

A Figura 22 abaixo representa os maiores ganhos obtidos, selecionando o melhor disparo analisado na figura anterior.

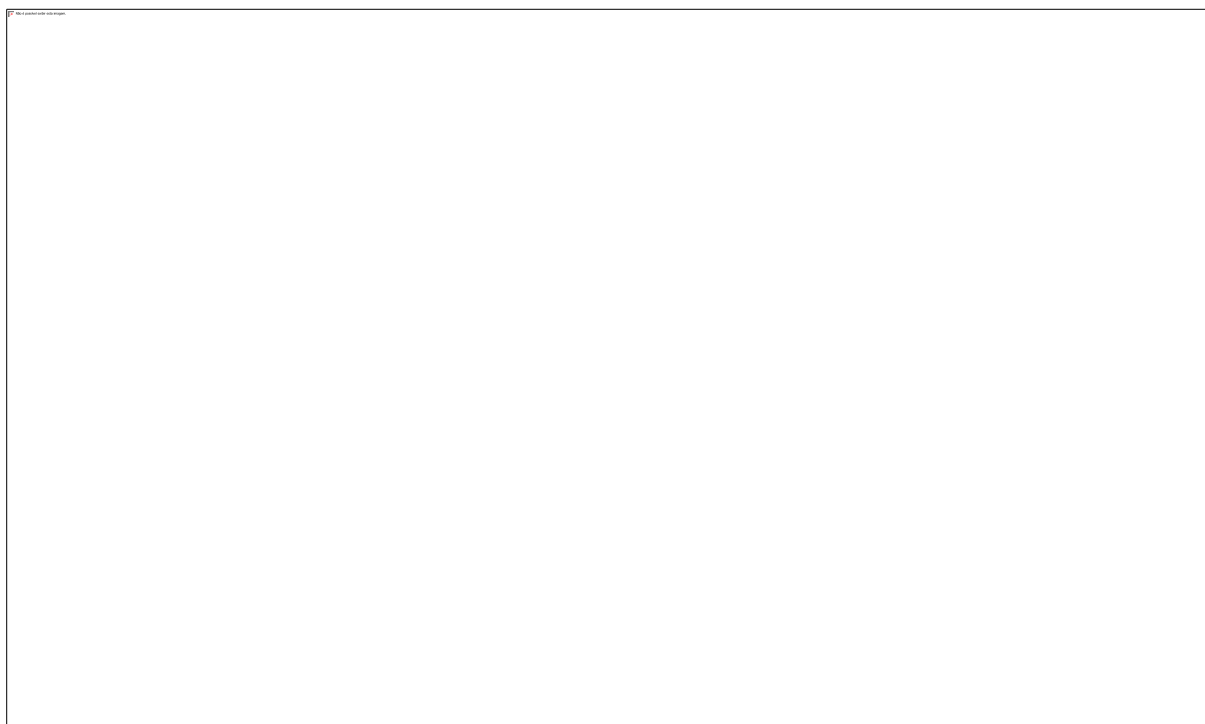


Figura 22 - Seleção das linhas que apresentaram maior ganho, para os melhores disparos para cada amostra (a=café; b=milho; c=sorgo; d=soja). Fonte: Autor.

Assim como foi feito com as amostras com nanopartículas (secção 4.1), o próximo passo será investigarmos as origens dos mecanismos que ocasionaram esses ganhos relevantes na intensidade dessas linhas espectrais. Novamente, a temperatura do plasma (T) e sua densidade eletrônica (n_e) foram calculadas para caracterização e melhor compreensão desse ganho. As linhas de emissão atômica utilizadas para determinar T e n_e são as mesmas descritas Tabela 4.

Os valores para a temperatura do plasma para as diferentes amostras, em seus melhores disparos (a = disparo 2, b = disparo 3, c = disparo 5, d = disparo 4), estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultado do cálculo da temperatura e densidade de elétrons, assim como os valores mínimos da densidade eletrônica, definidos pelo critério de McWhirter.

Amostras	$(T \pm \Delta T) \cdot 10^3 \text{ K}$	$(n_e \pm \Delta n_e) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$(n_e \text{ mínima} \pm 0,002) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
a (sem filme)	8 ± 2	$1,2 \pm 0,1$	0,018
a (com filme Au)	10 ± 4	$1,4 \pm 0,1$	0,020
b (sem filme)	10 ± 4	$1,3 \pm 0,1$	0,020
b (com filme Au)	11 ± 4	$1,4 \pm 0,1$	0,021
c (sem filme)	12 ± 4	$1,7 \pm 0,2$	0,022
c (com filme Au)	13 ± 4	$1,7 \pm 0,2$	0,023
d (sem filme)	8 ± 3	$1,2 \pm 0,1$	0,018
d (com filme Au)	7 ± 2	$1,1 \pm 0,1$	0,017

A partir dos resultados apresentados acima, é possível observar um aumento da temperatura, assim como da densidade de elétrons para as amostras com filme. Apesar do aumento não ser expressivo, é notável, assim como no caso das nanopartículas, um aumento indicativo dessas grandezas. Esses resultados sugerem um acoplamento entre o laser incidente e a fina camada metálica depositada em cada uma das amostras, que foi responsável por criar um plasma com maiores valores de temperatura e densidade eletrônica. Nesse caso, é importante ressaltar, não houve problemas quanto a planicidade das amostras e houve uma maior uniformidade do filme metálico, em comparação com a solução coloidal de nanopartículas. Esses fatores facilitaram a coleta de dados e diminuíram, em significativa escala, a presença de espectros ruidosos. Cabe, também, dizer que, a partir dos valores obtidos para a temperatura do plasma, verificou-se que o critério de McWhirter (ver seção 2.4) é satisfeito para todas as amostras; desta forma, é validado o estado de equilíbrio termodinâmico local (LTE) para o plasma produzido.

Na próxima seção, serão apresentados os resultados referentes à análise realizada com filmes finos de cobre (Cu).

4.3 Filme fino metálico de cobre (Cu)

Com o objetivo de estabelecermos uma comparação entre aumento da sensibilidade das linhas espectrais LIBS para diferentes filmes metálicos, evaporamos uma fina camada de cobre (Cu) em todas as amostras de grãos, como descrito na seção 3.3.

Após o pré-processamento de dados, as médias dos espectros (obtidos pelo método *raster*) para os diferentes tipos de grãos com a deposição do filme fino de cobre (Cu) foram calculadas e apresentadas na Figura 23.

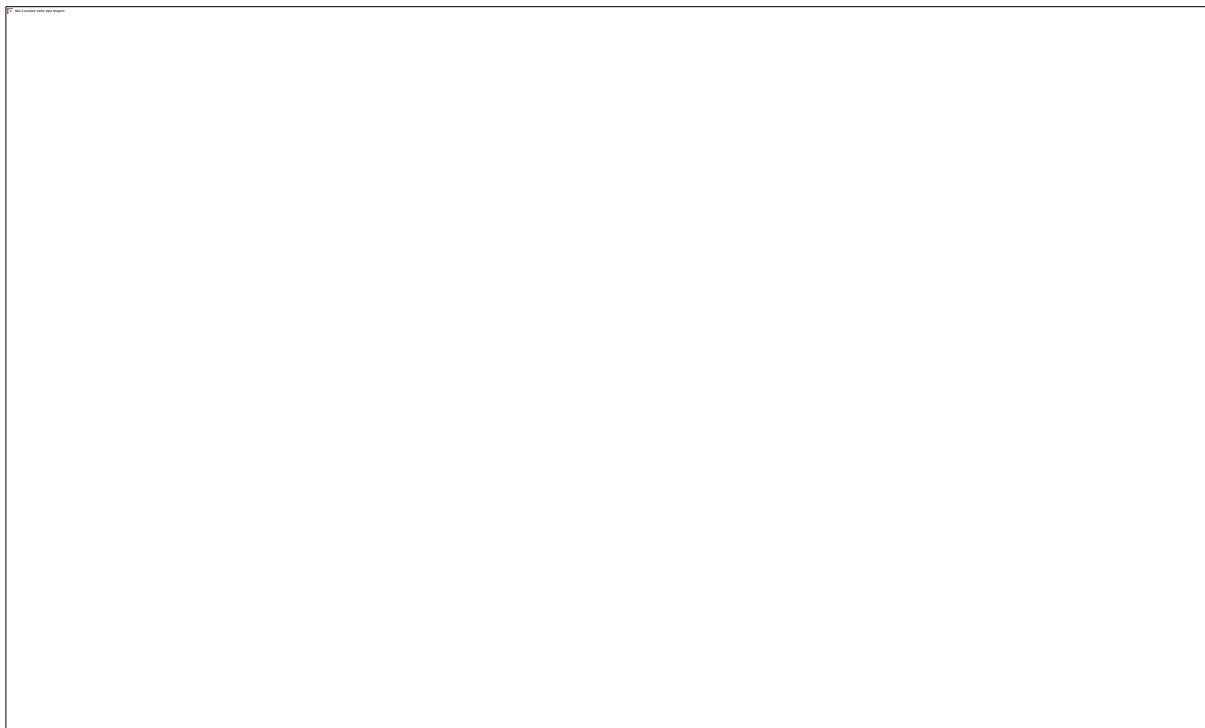


Figura 23 - Espectros médios para as diferentes amostras (a=café; b=milho; c=sorgo; d=soja) depositadas com filme fino de cobre. Fonte: Autor.

É possível notar, ao observar a Figura 23, um ganho de intensidade em algumas linhas espectrais de determinadas regiões do espectro para as amostras com filme depositado, entretanto esse ganho, a ser mensurado, se mostra menor quando comparado aos espectros com deposição de filme fino de Au (ver Figura 20). É, também, possível notar linhas espectrais de cobre presentes, como destacado na Figura 24.

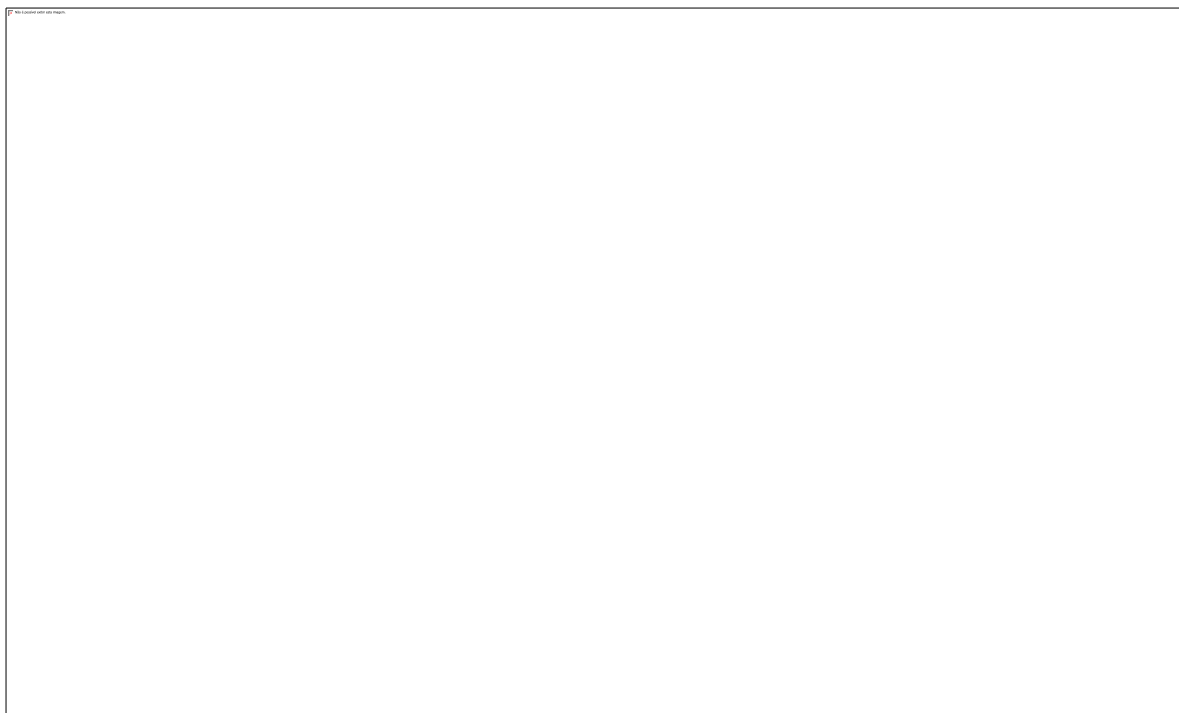


Figura 24 - Destaque para algumas linhas espectrais de cobre (Cu). Fonte: Autor.

A partir desses espectros, foi calculado o ganho em porcentagem (Eq. 33) de intensidade para algumas linhas espectrais de Fe I (247,98 nm e 516,46 nm), Fe II (238,20 nm; 258,58 nm; 263,1 nm; 273,95 nm; 274,70 nm; 275,00 nm e 275,57 nm) e C I (193,09 nm) relacionada a cada elemento químico em função do número de disparos. A Figura 25 ilustra o ganho obtido nas amostras de café, milho, soja e sorgo.



Figura 25 - Ganho de intensidade em função do número de disparos para diferentes linhas espectrais para cada amostra (a=café; b=milho; c=sorgo; d=soja). Fonte: Autor.

Assim como aconteceu com as amostras revestidas com filme de ouro (Au), as linhas de Fe (I e II) foram as que se destacaram no aumento de intensidade. A Figura 25 nos mostra que para o caso das amostras revestidas com filme de cobre (Cu) o ganho de intensidade atingido no sinal LIBS não foi expressivo, diferente do que aconteceu com as amostras com filmes do ouro (Au). Para a amostra de café (a), notamos que o ganho de intensidade não superou 50% para nenhuma linha espectral, além disso a tendência do ganho em função do número de disparo não foi uniforme para todas as linhas, o que indica que os espectros obtidos apresentaram alta variância entre si. Para a amostra de milho (b), o ganho foi maior que 100% em todas as linhas analisadas, atingindo o expressivo valor de 400% para a linhas de Fe II (274,7 nm) no segundo disparo. Já amostra de sorgo (c), apresentou um comportamento de ganho similar ao do café, com valores inferiores a 60%, sendo o segundo disparo o mais eficiente. Por fim, a amostra de soja (d), confirmou a tendência do segundo disparo ser o mais eficiente para o ganho, com valores próximos a 150% para todas as linhas espectrais analisadas.

Comparando esses resultados com os ganhos nas amostras com filmes de ouro (Au), notamos que o filme fino de cobre (Cu) apresentou uma eficiência bem menor na geração de ganho de intensidade à observada nas amostras com filme fino de ouro (Au). Na Figura 22,

observamos que o menor ganho obtido (melhor disparo) foi próximo a 100%, o que é muito superior aos maiores ganhos observados para as amostras de café, sorgo e soja com filmes de cobre (Cu). Mesmo os ganhos expressivos (entre 300 a 400 %) gerados na amostra de milho com filme de cobre (Cu) não foram superiores aos ganhos obtidos na amostra de milho com filme de ouro (Au) (entre 400 a 600%). Outro ponto importante de análise é que para as amostras com filme de cobre (Cu) o segundo disparo foi o mais eficiente, enquanto para as amostras com filme de ouro a eficiência foi maior a partir do terceiro disparo, com exceção da amostra de café. Essa tendência de maiores ganhos em maior profundidade da amostra está ligada a espessura do filme metálico, que é quase o dobro para os filmes de ouro (veja Tabela 3).

Dentre os diversos fatores que podem ter ocasionado ganhos menores nas amostras com filme fino de cobre, cabe-se destacar a oxidação do filme metálico. Mesmo com as amostras estando sob vácuo, houve uma certa instabilidade dos filmes de cobre com o tempo, que ocasionou uma diminuição do potencial ganho em intensidade; algo que não aconteceu com o ouro.

5 Conclusão

Dentre os resultados obtidos, é possível observar um aumento da intensidade de algumas linhas espectrais com a adição de nanopartículas metálicas e com a adição de filmes finos metálicos. É notável uma melhor performance dos filmes finos, pela planicidade da superfície das amostras, em comparação com as amostras em que foram adicionadas a solução coloidal de nanopartículas. Os melhores resultados foram obtidos para filmes finos de ouro (Au), que representaram um ganho da ordem de 200% para o café, 600% para o milho, 1500% para o sorgo e 600% para a soja, em algumas linhas de emissão atômica de ferro (Fe). Os resultados obtidos apresentam um aumento indicativo tanto para a temperatura do plasma, como da densidade eletrônica, para as amostras com nanopartículas e filmes metálicos. Fatores como a estabilidade do filme, ausência de oxidação, fizeram com que os resultados obtidos para o filme metálico de ouro (Au) superassem os do filme de cobre (Cu) que, ainda que em menor escala, representou um ganho em certas linhas espectrais.

Portanto, tanto o uso de nanopartículas metálicas, como o uso de filmes finos metálicos, associados ao LIBS, representam melhoras significativas no ganho de intensidade de determinadas linhas espectrais. Reafirmando o potencial analítico da técnica e dos sucessivos melhoramentos possíveis que ainda estão por vir para a análise de uma variedade de amostras.

Para as perspectivas futuras, podemos apontar o uso de filmes finos de diferentes metais, assim como avaliar os efeitos de variação de espessuras para esses filmes. Além disso, é relevante a análise de outras espécies de grãos e estudar os possíveis efeitos nessas novas amostras.

6 REFERÊNCIAS

- A.~KRAMIDA; YU.~RALCHENKO; J.~READER. *No Title.* . [S.l: s.n.]. , 2024
- ARTUZO, Felipe Dalzotto *et al.* Gestão de custos na produção de milho e soja. *Revista Brasileira de Gestao de Negocios*, v. 20, n. 2, p. 273–294, 2018.
- BOUSQUET, Bruno *et al.* Plasma excitation temperature obtained with Boltzmann plot method: Significance, precision, trueness and accuracy. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, v. 204, n. April, p. 106686, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106686>>.
- CONAB. *1º Levantamento - Safra 2025/26 — Companhia Nacional de Abastecimento.* . [S.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.gov.br/conab/pt-br/atuacao/informacoes-agropecuarias/safras/safra-de-graos/boletim-da-safra-de-graos/1o-levantamento-safra-2025-26/1o-levantamento-safra-2025-26>>. , 2025
- COSTA, V C *et al.* Laser Induced-Breakdown Spectroscopy (Libs): Histórico, Fundamentos, Aplicações E Potencialidades. *Química Nova*, v. 42, n. 5, p. 527–545, 2019.
- DE GIACOMO, A. *et al.* Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Effect of nanoparticles deposited on sample surface on laser ablation and plasma emission. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, v. 98, p. 19–27, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.05.010>>.
- DE GIACOMO, A *et al.* Perspective on the use of nanoparticles to improve LIBS analytical performance: nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy (NELIBS). *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 31, n. 8, p. 1566–1573, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6JA00189K>>.
- DELL’AGLIO, Marcella *et al.* Sensing nanoparticle-protein corona using nanoparticle enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy signal enhancement. *Talanta*, v. 235, n. May, 2021.
- DELL’AGLIO, Marcella; ALRIFAI, Rim; DE GIACOMO, Alessandro. Nanoparticle

Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy (NELIBS), a first review. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, v. 148, n. June, p. 105–112, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.06.008>>.

DOS SANTOS AUGUSTO, Amanda *et al.* Calibration strategies for the direct determination of Ca, K, and Mg in commercial samples of powdered milk and solid dietary supplements using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Food research international (Ottawa, Ont.)*, v. 94, p. 72–78, abr. 2017.

DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900.

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.

FORT, Emmanuel. Plasmonics. *Optics in Instruments*, p. 179–216, 2013.

FUJIMOTO, Takashi; MCWHIRTER, R W P. Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy. *Physical Review A*, v. 42, n. 11, p. 6588, 1990. Disponível em: <<https://journals.aps.org/pr/a/abstract/10.1103/PhysRevA.42.6588>>.

GAO, Jian *et al.* Double-femtosecond pulse LIBS: role of polarization and dual-wavelength field. *Applied Physics B*, v. 131, n. 4, p. 84, 2025. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00340-025-08445-8>>.

GARCIA, M. A. Erratum: Surface plasmons in metallic nanoparticles: Fundamentals and applications (Journal of Physics D: Applied Physics (2011) 44 (283001)). *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 45, n. 38, 2012.

GIAKOUMAKI, Anastasia; MELESSANAKI, Kristalia; ANGLOS, Demetrios. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science--applications and prospects. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 387, n. 3, p. 749–760, fev. 2007.

HALAS, Naomi J. *et al.* Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. *Chemical Reviews*, v. 111, n. 6, p. 3913–3961, 2011.

HAMEED, Mohammed A *et al.* Determination of the Fertility of Southern Iraqi Soil Using Laser - Induced Breakdown Spectroscopy System. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1279, n. 1, p. 12060, jul. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1279/1/012060>>.

HAO, Yanwei Yang Xiaojian; ZHANG, Lili; REN, Long. Application of Scikit and Keras Libraries for the Classification of Iron Ore Data Acquired by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Sensors (Basel, Switzerland)*, v. 20, n. 5, mar. 2020.

HE, You Qiu *et al.* A study on the sizes and concentrations of gold nanoparticles by spectra of absorption, resonance Rayleigh scattering and resonance non-linear scattering. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61, n. 13–14, p. 2861–2866, 2005.

KABIR, Muhammad Hilal *et al.* Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Chemometrics for the Quality Evaluation of Foods with Medicinal Properties: A Review. *Foods (Basel, Switzerland)*, v. 11, n. 14, jul. 2022.

KANYINDA JEAN-NOËL, Mputu; TSHAMALA ARTHURB, Kaniki; JEAN-MARCC, Baele. LIBS Technology and its Application: Overview of the Different Research Areas. *Journal of Environmental Science and Public Health*, v. 04, n. 03, 2020.

KHAN, M. Rashad *et al.* Improvement in signal sensitivity and repeatability using copper nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, v. 195, n. July, p. 106507, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106507>>.

KHAN, Sharib Raza *et al.* Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Analytical Methods*, v. 15, n. 3, p. 666–688, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4>>.

KORAL, C. *et al.* Nanoparticle-Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy for the

noninvasive analysis of transparent samples and gemstones. *Talanta*, v. 182, n. December 2017, p. 253–258, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.001>>.

LARENAS, Manuel Cerna; MAGALHÃES, Daniel Varela; MILORI, Débora. Resumo: A espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS, do inglês), é uma técnica óptica para realizar análise química de uma amostra. Mediante um laser pulsado muito focalizado, gera-se um pequeno plasma que fornece informação dos. *SIAGRO*, 2019.

LE RU, Eric C.; ETCHEGOIN, Pablo G. Introduction to plasmons and plasmonics. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, p. 121–183, 2009.

LI, Cong *et al.* Review of LIBS application in nuclear fusion technology. *Frontiers of Physics*, v. 11, n. 6, p. 114214, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11467-016-0606-1>>.

LIN, Cheng-Hsien *et al.* Application of open-path Fourier transform infrared spectroscopy (OP-FTIR) to measure greenhouse gas concentrations from agricultural fields. *Atmospheric Measurement Techniques*, v. 12, n. 6, p. 3403–3415, 2019. Disponível em: <<https://amt.copernicus.org/articles/12/3403/2019/>>.

LINNE, Mark A. *Spectroscopic measurement : an introduction to the fundamentals*. 1st. ed. [S.l.]: Academic Press, 2002.

MARKIEWICZ-KESZYCKA, Maria *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review. *Trends in Food Science and Technology*, v. 65, p. 80–93, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2017.05.005>>.

MEDEGHINI, Fabio. Optics and acoustics with a single nano-object: environment effects. 2018.

MENEGATTI, C R *et al.* Aplicação Da Técnica Libs Para Determinação Multielementar De Elementos Potencialmente Tóxicos Em Amostras De Percolado Líquido. p. 1–5, 2019.

MOHMOUD, Ashraf *et al.* On the Similarity and Differences between NELIBS & NELIPS in Laser Induced Nanomaterials Plasma. 2024.

MORAES FILHO, Rodolfo Araujo De *et al.* Grain Production in Brazil: Evolution of Plantations and Environmental Impact. *Revista de Gestão Social e Ambiental*, v. 19, n. 1, p. e010859, 2025.

NERY, Marina; MAGALHÃES, Aida Bebeachibuli. Aplicação da técnica de espectroscopia de emissão de plasma induzido por laser (LIBS) na seleção de variedades de citros. p. 2014, 2014.

OHTA, Takayuki *et al.* Emission enhancement of laser-induced breakdown spectroscopy by localized surface plasmon resonance for analyzing plant nutrients. *Applied Spectroscopy*, v. 63, n. 5, p. 555–558, 2009.

PANCHOLI, Manali J *et al.* Comparative Analysis of Lignocellulose Agricultural Waste and Pre-treatment Conditions with FTIR and Machine Learning Modeling. *BioEnergy Research*, v. 16, n. 1, p. 123–137, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12155-022-10444-y>>.

PANDIYATHURAY, Mathi. Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Complex Materials. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2023. p. 863–882. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119758396.ch44>>.

Panorama do Agro | Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA). Disponível em: <<https://www.cnabrazil.org.br/cna/panorama-do-agro>>.

PARDINI, L. *et al.* On the determination of plasma electron number density from Stark broadened hydrogen Balmer series lines in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiments. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, v. 88, p. 98–103, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.030>>.

PENG, Jiyu *et al.* Fast Quantification of Honey Adulteration with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Chemometric Methods. *Foods (Basel, Switzerland)*, v. 9, n. 3, mar. 2020.

SALETNIK, Aneta *et al.* Raman Spectroscopy for Plant Disease Detection in Next-Generation

Agriculture. *Sustainability (Switzerland)* , v. 16, n. 13, 2024.

SÁNCHEZ-AKÉ, C. *et al.* Intensity enhancement of LIBS of glass by using Au thin films and nanoparticles. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, v. 146, p. 77–83, 2018.

SCAFFIDI, Jon; ANGEL, S. Michael; CREMERS, David A. Emission enhancement mechanisms in Dual-Pulse LIBS. p. 167–186, 2021.

SCHULLER, Jon A. *et al.* Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Materials*, v. 9, n. 3, p. 193–204, 2010.

SENESI, Giorgio S. *et al.* Recent advances and future trends in LIBS applications to agricultural materials and their food derivatives: An overview of developments in the last decade (2010–2019). Part II. Crop plants and their food derivatives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 118, p. 453–469, set. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.052>>.

SENESI, Giorgio S; SENESI, Nicola. 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, set. 2016.

SHAHEEN, Mohamed E *et al.* Assessment of contamination levels of heavy metals in the agricultural soils using ICP-OES. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, v. 32, n. 6, p. 665–691, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15320383.2022.2123448>>.

SOUZA, Gabriel da Silva. Uso de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) associada à aprendizagem de máquinas para análise de resíduos de disparos de armas de fogo (GSR). p. 167–186, 2025.

STEFAN A. MAIER. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. 1. ed. [S.l.]: Springer New York, NY, 2007.

STENIO, K; VILLAS-BOAS, P R; MILORI, D M B P. Projeto E Construção De Um Protótipo

De Libs De Bancada Compacto Para Análises Agroambientais. *SIAGRO*, p. 2–6, 2019.

STÊNIO, Kleydson. Desenvolvimento de metodologia para quantificação de fósforo e potássio em fertilizantes minerais e orgânicos utilizando LIBS. p. 2014, 2014.

TANG, Huijuan; HAO, Xiaojian; HU, Xiaotao. Spectral enhancement effect of LIBS based on the combination of Au nanoparticles with magnetic field. *Optik*, v. 179, p. 1129–1133, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402618316668>>.

TIWARI, Pravin Kumar *et al.* Comparative study of LIBS signal for single and colliding plasma plumes in a variable magnetic field. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, v. 191, n. December 2021, p. 106411, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106411>>.

USDA Foreign Agricultural Service. Disponível em: <<https://fas.usda.gov/data/production/commodity/0459200>>. Acesso em: 14 out. 2025.

WATANABE, Kazuo *et al.* Photochemistry on metal nanoparticles. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 10, p. 4301–4320, 2006.

WENG, Shizhuang *et al.* Recent advances in Raman technology with applications in agriculture, food and biosystems: A review. *Artificial Intelligence in Agriculture*, v. 3, p. 1–10, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589721719300327>>.

APÊNDICE A – Rotina Python (Cálculo da densidade de elétrons)

```

import numpy as np
import scipy
from lmfit.models import LorentzianModel
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt

name = 'd'
data = pd.read_excel(f'processed_data/mean_{name}0.xlsx')
data_2 = pd.read_excel(f'processed_data/mean_{name}1.xlsx')

lam = pd.read_excel('deposited_metal/processed_data/lam.xlsx')

x1 = lam[0]
y1 = data['mean']

x2 = lam[0]
y2 = data_2['mean']

l_in = 651.442 # H -alpha line
l_f = 661.675

int_x1 = x1.loc[int(np.where(x1 == l_in)[0][0]) : int(np.where(x1 == l_f)[0][0])]
int_y1 = y1.loc[int(np.where(x1 == l_in)[0][0]) : int(np.where(x1 == l_f)[0][0])]

int_x2 = x2.loc[int(np.where(x2 == l_in)[0][0]) : int(np.where(x2 == l_f)[0][0])]
int_y2 = y2.loc[int(np.where(x2 == l_in)[0][0]) : int(np.where(x2 == l_f)[0][0])]

int_x1 = int_x1.reset_index(drop=True)
int_y1 = int_y1.reset_index(drop=True)

int_x2 = int_x2.reset_index(drop=True)
int_y2 = int_y2.reset_index(drop=True)

```

```

# Create a Lorentzian model

model = LorentzianModel()
# Set initial parameters for the model

params = model.guess(int_y1, x=int_x1)
out = model.fit(int_y1, params, x=int_x1)

outd = out.fit_report()
outd = outd.split('\n')

out.plot()

#####

params2 = model.guess(int_y2, x=int_x2)
out2 = model.fit(int_y2, params2, x=int_x2)

out2.plot()
out2d = out2.fit_report()
out2d = out2d.split('\n')
out2d

plt.plot(int_x2, int_y2, 'ok')
plt.plot(int_x2, out2.best_fit, '-r', label = 'Ajuste ( $r^2 = 0.98$ )')
plt.hlines(y=1.98, xmin=655.5, xmax = 657.,color = 'green', ls = '--', label ='fwhm')
plt.text(656, 1.7, r'$\Delta\lambda$', fontsize=12)
plt.xlabel(r'$\lambda$ (nm)')
plt.ylabel('Intensidade (un. arb.)')
plt.legend(loc = 'best')
plt.savefig('Desktop\fit_au.png', dpi = 600)

values, errors = [], []

```

```

values2, errors2 = [], []

for names, para in out.params.items():
    values.append(para.value)
    errors.append(para.stderr)

for names, para in out2.params.items():
    values2.append(para.value)
    errors2.append(para.stderr)

fwhm = values[3]
fwhm2 = values2[3]
error_fwhm = errors[3]
error_fwhm2 = errors2[3]

print(fwhm, fwhm2)

T = 6000 #K

delta_lamb = 0.05

a = np.sqrt(4033.8 - 24.45*(np.log(T))**2)
b = 1.028e9 + 174576.3*T
P = 8.02e12
P = P**(2/3)

f = fwhm
delta_f = error_fwhm

q = -P*b*fwhm
p = -P*a*fwhm

coeff = [1, q, 0, 0, p]
coeff2 = [1, -P*b*fwhm2, 0, 0, -P*a*fwhm2]

```

```

print(np.roots(coeff)[0])
print(np.roots(coeff2)[0])

# McWhirter criterion

T = 7000
dE = 1240/247

criteria = 1.6e12*T**(1/2)*(dE)**3
print(criteria)

```

APÊNDICE B - Rotina Python (Cálculo da intensidade das linhas espectrais)

```

import numpy as np
import scipy
from scipy.integrate import simps
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt

l_in_0 = 651.442 # H -alpha line
l_f_0 = 661.675

line = np.round(l_in_0,2)

metal = 'au'

d = pd.DataFrame()
j = pd.DataFrame()
k = pd.DataFrame()
for name in ['a', 'b', 'c', 'd']:

    #k = []

```

```

m = []
#mm = []

l = []
#ll = []

raster_0 = pd.read_excel(f'deposited_metal/processed_data/{name}.xlsx')
raster_au = pd.read_excel(f'deposited_metal/processed_data/{name}_{metal}.xlsx')
lam = pd.read_excel('deposited_metal/processed_data/lam.xlsx')

mean_0 = raster_0['mean'].values
mean_au = raster_au['mean'].values
x = lam[0].values

int_x = x[int(np.where(x == l_in_0)[0][0]) : int(np.where(x == l_f_0)[0][0])]
int_y_raster_0 = mean_0[int(np.where(x == l_in_0)[0][0]) : int(np.where(x == l_f_0)[0][0])]
int_y_raster_metal = mean_au[int(np.where(x == l_in_0)[0][0]) : int(np.where(x ==
l_f_0)[0][0])]

r0 = scipy.integrate.simpson(int_y_raster_0, int_x)
r_au = scipy.integrate.simpson(int_y_raster_metal, int_x)

l.append(r_au)
m.append(r0)
#k.append(r_au/r0)

#name = 'd'

#n = '1'
per = '80'

for n in range(1, 6):

```

```

a0 = pd.read_excel(f'deposited_metal/processed_data/{name}_{per}_{n}.xlsx')
a_au = pd.read_excel(f'deposited_metal/processed_data/{name}_{metal}_{per}_{n}.xlsx')

mean = a0['mean'].values
mean_au = a_au['mean'].values
#x = pd.read_excel('deposited_metal/processed_data/lam.xlsx')[0]
y = mean
y1 = mean_au

int_x = x[int(np.where(x == l_in_0)[0][0]) : int(np.where(x == l_f_0)[0][0])]
int_y = y[int(np.where(x == l_in_0)[0][0]) : int(np.where(x == l_f_0)[0][0])]
int_y1 = y1[int(np.where(x == l_in_0)[0][0]) : int(np.where(x == l_f_0)[0][0])]

r = scipy.integrate.simpson(int_y, int_x)
r1 = scipy.integrate.simpson(int_y1, int_x)
m.append(r)
#mm.append(f'{name}_{metal}_{per}_{n}')

l.append(r1)
#k.append(r1/r)
#ll.append(f'{name}_{metal}_{per}_{n}')

l1 = np.array(l)
m1 = np.array(m)

j[f'{name}'] = l1
k[f'{name}'] = m1
d[f'{name}'] = l1/m1

```