



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE
TECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia



**DESENVOLVIMENTO DE SOFTWARE E MODELOS PARA ANÁLISE DE
NUTRIENTES EM MATERIAL VEGETAL UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE
EMIÇÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)**

KLEYDSON STÊNIO GAIOSO DA SILVA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR em Biotecnologia do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal de São Carlos.

Orientador:

Profª. Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

São Carlos – SP

2023

Silva, Kleydson Stênio Gaioso da

Desenvolvimento de software e modelos para análise de nutrientes em material vegetal utilizando espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) / Kleydson Stênio Gaioso da Silva -- 2023.

289f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

Banca Examinadora: Paulino Ribeiro Villas-Boas, Daniel

Varela Magalhães, Edenir Pereira Filho, Bruno Spolon

Marangoni

Bibliografia

1. Desenvolvimento de software. 2. Análise foliar. 3. Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS). I. Silva, Kleydson Stênio Gaioso da. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325

KLEYDSON STÊNIO GAIOSO DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE SOFTWARE E MODELOS PARA ANÁLISE DE
NUTRIENTES EM MATERIAL VEGETAL UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE
EMIÇÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)**

Monografia do Exame de Defesa de Doutorado
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Biotecnologia da Universidade Federal de São Carlos.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em **19/5/2023**.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
(Embrapa)

Prof. Dr. Paulino Ribeiro Villas-Boas
(Embrapa)

Prof. Dr. Daniel Varela Magalhães
(USP)

Prof. Dr. Edenir Pereira Filho
(UFSCar)

Prof. Dr. Bruno Spolon Marangoni
(UFMS)

Dedico este trabalho aos mais de 700 mil brasileiros que, infelizmente, não estão mais entre nós; vítimas de uma triste estatística, e de uma crise global: a pandemia do coronavírus SARS-CoV-2. Que suas memórias e seu legado mantenham-se, para sempre, vivos na memória do povo brasileiro.

AGRADECIMENTOS

À minha companheira, Graziene, por todo o suporte que me tem dado, todos os dias, durante o desenvolvimento deste trabalho. Um projeto de Doutorado é uma atividade longa e sinuosa; com uma crise sanitária mundial que forçou a população a ficar reclusa e as universidades, os centros de pesquisa e os laboratórios a serem fechados, certamente tornou-se um desafio ainda mais complexo. Não fosse o apoio diário no lar, os conselhos, as caminhadas e os desabaços, provavelmente este trabalho não teria sido concluído.

À minha orientadora, Débora, pela mentoria, suporte, ajuda e compreensão, mesmo nos momentos mais desafiadores. A finalização desta tese fecha um ciclo de dez anos de orientação, desde o estágio à iniciação científica, o Mestrado e o Doutorado. Nesse período, tive grande crescimento pessoal, profissional e acadêmico, e fico imensamente feliz por ter tido a oportunidade de trabalhar com essa pessoa iluminada, destemida, inteligente e, definitivamente, humana.

Ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal de São Carlos, PPGBiotec UFSCar, por ter me aceito como discente e ter me disponibilizado toda a infraestrutura necessária para concluir as minhas atividades. Em particular, manifesto meus agradecimentos aos docentes coordenadores do Programa, durante o meu período de atividades, Cristina, Ignez e Júlio, e à Assistente em Administração, Cláudia, por todo auxílio, suporte e compreensão nas mais diversas etapas desta pós-graduação.

À Embrapa Instrumentação, por ter me acolhido como colaborador por muitos anos, me permitindo desenvolver esse projeto, com acesso a todo tipo de recurso necessário para tal, por intermédio do Laboratório de Ótica e Fotônica. Particularmente, agradeço ao Boanerges, ao Dalton, à Joana, à Kelen, ao Ladislau, à Mônica, ao Naime, ao Paulino e à Suzane; pessoas que, de maneiras distintas, muito contribuíram para o desenvolvimento desta tese.

À Agrorobótica, empresa parceira da Embrapa Instrumentação e nascida do Laboratório de Ótica e Fotônica, por ter disponibilizado as amostras utilizadas neste trabalho,

bem como toda a infraestrutura de pessoal, os insumos e equipamentos, para o seu preparo e a sua caracterização. Agradeço particularmente à Aida, ao Alfredo, à Amanda, à Beatriz Miranda, ao Fábio, à Luciene, ao Mauro, à Renata, ao Taynan, ao Vinícius Costa e ao Vinícius Leonel pelo suporte em variadas etapas deste trabalho.

Ao círculo mais íntimo de minha família, composto de meus pais, Arylicimar e Jose, meus irmãos, Isabela, Júnior, Marcelo e Thaylise, e meus cunhados, Danielle, Priscila, Rodolfo e Rodrigo, por toda ajuda, pelas vibrações positivas, os conselhos e os momentos de reflexão. Não podia deixar de adicionar a esse grupo o meu padrasto, Nelson, e a minha madrasta, Marlise.

Ao círculo mais distante de minha família: avôs(ós), tios(as) e primos(as), espalhados pelo Brasil, mas principalmente no Maranhão e em Goiás. Sei que é difícil o contato devido à distância, mas agradeço àqueles que estiveram do meu lado em diversos episódios dessa jornada.

Aos colegas e amigos para a vida toda, que formei no Laboratório de Ótica e Fotônica da Embrapa Instrumentação. Alguns tiveram participação ativa no desenvolvimento deste trabalho, como a Carla, a Caroline, o Manuel, a Mayara e o Rodrigo. Outros mais presentes no diálogo, troca de conhecimentos, e uma boa pausa para o café, seja o Alex, a Amanda, a Anielle, a Anne, a Bianca, o David, o Diego, o Gustavo, o Jonas, o Luís, o Marco, o Vítor, o Wesley e o Willy.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, por ter me concedido uma bolsa por meio do Programa de Demanda Social, que me trouxe segurança financeira suficiente para poder desenvolver esta pesquisa.

Por último, mas não menos importante, aos professores integrantes da Banca, pela disposição em contribuir para este trabalho.

Muito obrigado a todos!

“... nesses últimos anos vivemos, sem dúvida, um dos piores períodos da nossa história, uma era de sombras, de incertezas e de muito sofrimento. Mas esse pesadelo chegou ao fim...”

Luís Inácio Lula da Silva. Brasília, 1º de janeiro de 2023.

RESUMO

Com o aumento da população e da demanda por alimentos, aumentar a produtividade das lavouras sem expandir a fronteira agrícola é um desafio crucial. A análise química do solo e o diagnóstico foliar são ferramentas importantes para garantir o desenvolvimento saudável das plantas, auxiliando na tomada de decisão para aplicação adequada e sustentável de insumos; principalmente fertilizantes, corretivos e defensivos agrícolas. Nesse contexto, a técnica LIBS se destaca por permitir análises rápidas e multi-elementares com mínimo ou nenhum preparo de amostra. O LIBS também possui ampla gama de configurações, sendo as mais comuns as conformações com pulso único (SP-LIBS) e duplo pulso (DP-LIBS). Porém, a análise de dados gerados pelo LIBS é complexa, exigindo automação. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um software chamado LIBSsa, que automatiza a análise de dados do LIBS para desenvolver modelos de quantificação de macro e micronutrientes em folhas de cana-de-açúcar, café e soja. O software foi criado em Python, uma linguagem amplamente difundida tanto em meio científico quanto corporativo, principalmente por ser um software livre, contando ainda com uma ampla gama de ferramentas científicas. Além disso, foram propostos protocolos para análise foliar com LIBS, utilizando, para isso, dois conjuntos de amostras: o Conjunto 1, aferido em um sistema DP-LIBS, e o Conjunto 2, aferido em um sistema SP-LIBS. Os resultados obtidos foram promissores, onde para as amostras do Conjunto 1, foram obtidos modelos de quantificação para Ca, Mg, Mn e P, com correlações de calibração e validação acima de 83%, enquanto que para as amostras do Conjunto 2, foram obtidos modelos de quantificação para Al, Cu, Fe, K e Zn, com correlações de calibração e validação acima de 70%. Todos os resultados foram obtidos utilizando o LIBSsa, que se demonstrou intuitivo e com boa performance computacional, além de possuir código aberto, oferecendo um caminho promissor para análises rápidas e precisas de nutrientes em plantas utilizando LIBS.

Palavras-chave: LIBS, folhas, espectroscopia, software, agricultura.

ABSTRACT

With the increasing population and demand for food, increasing crop productivity without expanding agricultural land is a crucial challenge. Soil chemical analysis and foliar diagnosis are important tools to ensure healthy plant development, assisting in the decision-making process for the appropriate and sustainable application of inputs, especially fertilizers, amendments, and pesticides. In this context, the LIBS technique stands out for allowing quick and multi-elemental analysis with minimal or no sample preparation. LIBS also has a wide range of configurations, with the most common being single-pulse (SP-LIBS) and double-pulse (DP-LIBS) configurations. However, analyzing data generated by LIBS is complex, requiring automation. This work presents the development of a software called LIBSsa, which automates the analysis of LIBS data to develop quantification models of macro and micronutrients in sugarcane, coffee, and soybean leaves. The software was created in Python, a widely used language in both scientific and corporate environments, mainly for being open-source and offering a wide range of scientific tools. In addition, protocols for foliar analysis with LIBS were proposed, using two sets of samples: Set 1, measured in a DP-LIBS system, and Set 2, measured in an SP-LIBS system. Promising results were obtained, where for Set 1 samples, quantification models were obtained for Ca, Mg, Mn, and P, with calibration and validation correlations above 83%, while for Set 2 samples, quantification models were obtained for Al, Cu, Fe, K, and Zn, with calibration and validation correlations above 70%. All results were obtained using LIBSsa, which proved to be intuitive and computationally efficient, in addition to having open-source code, offering a promising path for quick and accurate nutrient analysis in plants using LIBS.

Keywords: LIBS, leaves, spectroscopy, software, agriculture.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1: Evolução da área agrícola no Brasil de 1961 a 2020.....	3
Figura 1.2: Produção total de cereais no Brasil de 1961 a 2020 em relação à área agrícola disponível.....	4
Figura 1.3: Produção total de cereais nos Estados Unidos de 1961 a 2020 em relação à área agrícola disponível.....	4
Figura 2.1: Esquema simplificado de um sistema SP-LIBS.....	7
Figura 2.2: Esquema simplificado dos eventos que ocorrem em uma medida com um sistema SP-LIBS de nanosegundo.....	8
Figura 2.3: Linha do tempo simplificada descrevendo os eventos que ocorrem em uma medida com um sistema SP-LIBS de nanosegundo.....	10
Figura 2.4: Esquema simplificado de um sistema DP-LIBS operado em geometria de feixes cruzados.....	11
Figura 2.5: Linha do tempo simplificada descrevendo os eventos que ocorrem em uma medida com um sistema DP-LIBS de nanosegundo.....	12
Figura 2.6: Espectro LIBS característico.....	13
Figura 2.7: Comparação entre as principais funções que melhor descrevem uma linha de emissão LIBS: Gaussiana, Lorentziana e Voigt.....	15
Figura 4.1: Sistema SP-LIBS AGLIBS.....	28
Figura 4.2: Amostras e porta amostra do sistema AGLIBS.....	29
Figura 4.3: Espectro típico de folhas medido no sistema AGLIBS.....	30
Figura 4.4: Caminho óptico dos lasers Ultra (roxo) e Brilliant (verde), em vista superior (a) e frontal (b).....	31
Figura 4.5: Espectro característico de uma amostra de folha medido no DP-LIBS nas regiões UV (a) e VIS (b).....	32
Figura 5.1: Sistema de digestão em microondas CEM Mars One (a) e bandeja rotativa contendo os tubos de ensaio (b).....	34
Figura 5.2: Curva de funcionamento do sistema durante a execução da rotina Plant Material	35
Figura 5.3: ICP-OES Agilent modelo 5800.....	37
Figura 5.4: Curva de calibração para o K, usando a linha de emissão em 766,49 nm medido na geometria radial.....	38

Figura 6.1: Amostra de folha no estado de recebimento.....	41
Figura 6.2: Boxplot ilustrando as concentrações dos nutrientes para as amostras de cana (a-b) e soja (c-d) do Conjunto 1.....	42
Figura 6.3: Almofariz e pistilo (a) e peneira de 60 MESH (b).....	43
Figura 6.4: Comparativo de espectros de amostras compostas do Conjunto 1: (a) cana sem adição de Ti, (b) cana + Ti, (d) soja sem adição de Ti, (e) soja + Ti, (c; f) diferença entre os sinais.....	45
Figura 6.5: Comparação entre a diferença de sinal com e sem Ti para amostras compostas de cana e soja.....	46
Figura 6.6: Conjunto de pastilhadores (a) e prensa hidráulica (b).....	47
Figura 6.7: Amostra de folha após prensagem (pastilha).....	47
Figura 6.8: Verificação da massa de uma amostra de folha: massa total (a), parcela peneirada a 60 MESH (b) e parcela retida pela peneira (c).....	49
Figura 6.9: Material foliar para caracterização química: pesagem (a) e separação (b).....	50
Figura 6.10: Tubos de teflon contendo as amostras digeridas e o branco da análise.....	51
Figura 6.11: Boxplot ilustrando as concentrações dos nutrientes para as amostras de café (a-b) e soja (c-d) do Conjunto 2.....	53
Figura 6.12: Amostra de folha antes da mistura de TiO ₂ (a), adição do TiO ₂ (b) e após a mistura (c).....	54
Figura 6.13: Todas as pastilhas de soja do Conjunto 2.....	55
Figura 7.1: Região espectral de uma amostra sem remoção de <i>outliers</i> (a) e com SAM usando $C_{SAM} = 0,995$ (b).....	58
Figura 7.2: Região espectral de uma amostra sem remoção de <i>outliers</i> (a) e com MAD usando $C_{MAD} = 2$ (b).....	59
Figura 7.3: Diferença entre o sinal original (a) e os normalizados pelo valor máximo (b), área (c) e norma (d).....	61
Figura 7.4: Linhas de emissão com forte (a), média (b) e pouca (c) interferência de um branco contínuo de emissão, e emissão com linha de base corrigida (d).....	63
Figura 7.5: Pico de interesse isolado (a), ajuste de reta de correção (b) e pico com correção de inclinação (c).....	65
Figura 7.6: Processo de ajuste de linhas espectrais: (a) valores observados, (b) chute inicial do processo de otimização e (c) ajuste finalizado com erro mínimo.....	66

Figura 8.1: Página inicial da base de dados NIST: ASD.....	70
Figura 8.2: Relatório de busca de linhas de C usando a ferramenta Lines da ADS.....	72
Figura 8.3: Espectro médio da amostra CN01 do Conjunto 1, com a identificação de linhas de C em 193,03 e 247,86 nm.....	73
Figura 8.4: Variância explicada cumulativa em função do número de componentes.....	75
Figura 8.5: Média dos espectros (a) e loadings de cada componente (b), onde os gráficos estão na mesma escala nos eixos x e y para cada coluna [a/b].....	76
Figura 8.6: Gráfico 3D dos scores no espaço delimitado pelas PC 1-2-3 para amostras de café com baixa e alta concentração de Ca.....	77
Figura 8.7: Espectro de correlação para Ca usando todas as amostras de cana do Conjunto 1 (a) e apenas a região de 314 a 320 nm (b).....	84
Figura 9.1: Diferenças entre tipos de software.....	87
Figura 9.2: Janela do SW Midnight Commander (CLI).....	93
Figura 9.3: Janela do SW FileZilla (GUI).....	94
Figura 9.4: O Qt Designer.....	95
Figura 9.5: Funcionamento de um VCS.....	97
Figura 9.6: Fluxograma de funcionamento do SW de análise de espectros LIBS.....	99
Figura 9.7: Protótipo da GUI do LIBSsa.....	102
Figura 9.8: Diversas abas do LIBSsa.....	103
Figura 9.9: Área de exibição de espectros e seletor de gráfico.....	104
Figura 9.10: Logotipo do LIBSsa.....	106
Figura 9.11: Tela inicial do LIBSsa em sua versão 2.0.94.....	107
Figura 9.12: Diagrama de funcionamento de uma Thread Pool.....	108
Figura 9.13: Estrutura dos espectros para serem carregados no LIBSsa: modos Single (a) e Multiple (b).....	111
Figura 9.14: Tela do LIBSsa após a importação de amostras com $FSN = \text{Área}$	113
Figura 9.15: Espectro após a exclusão de <i>outliers</i> com $MAD = 2,5$	114
Figura 9.16: Aviso ao usuário antes de carregar a planilha de referências para o LIBSsa.....	115
Figura 9.17: Exibição do espectro de correlação no LIBSsa.....	115
Figura 9.18: Exemplo de preenchimento da tabela de isolamento de picos.....	117
Figura 9.19: Exemplo do isolamento de picos no LIBSsa.....	118
Figura 9.20: Tabela com opções para o ajuste de picos.....	119

Figura 9.21: Exemplo do ajuste de picos no LIBSsa.....	120
Figura 9.22: Opções da aba de curva de calibração.....	121
Figura 9.23: Curva de calibração obtida com o LIBSsa.....	122
Figura 9.24: Opções do LIBSsa para a PCA.....	122
Figura 9.25: Gráfico da variância explicada como função do número de componentes no LIBSsa.....	123
Figura 9.26: Gráficos resultantes da PCA gerada no LIBSsa: PC2 x PC1 (a), PC3 x PC1 (b), PC3 x PC2 (c) e <i>loadings</i> x comprimento de onda (d).....	124
Figura 9.27: Opções do LIBSsa para a PLSR.....	125
Figura 9.28: Gráfico de predição obtido usando PLSR no LIBSsa.....	126
Figura 9.29: Opções do LIBSsa para cálculo de T e Ne.....	127
Figura 9.30: Gráfico de Saha-Boltzmann obtido no LIBSsa.....	128
Figura 9.31: Estrutura de arquivos do LIBSsa.....	133
Figura 10.1: Análise de PCA para o Conjunto 1 nas regiões UV e VIS com variação de FS.....	138
Figura 10.2: Gráfico de Saha-Boltzmann para a amostra CN01 do Conjunto 1.....	141
Figura 10.3: Espectros de correlação para todos os elementos caracterizados do Conjunto 1 e medidos nas regiões UV (esquerda) e VIS (direita).....	144
Figura 10.4: Gráficos de predição para P (a), Mn (b), Mg (c) e Ca (d) utilizando regressão linear univariada para as amostras do Conjunto 1.....	149
Figura 10.5: Gráficos de predição para P (a), Mn (b), Mg (c) e Ca (d) utilizando PLSR para as amostras do Conjunto 1.....	151
Figura 10.6: Análise de PCA para o Conjunto 2 com variação de FS.....	152
Figura 10.7: Gráfico de Saha-Boltzmann para a amostra SJ-130 do Conjunto 2.....	155
Figura 10.8: Espectros de correlação para todos os elementos caracterizados do Conjunto 2.....	157
Figura 10.9: Gráficos de predição para Al (a), Cu (b), Fe (c) e Zn (d) utilizando regressão linear univariada para as amostras do Conjunto 2.....	165
Figura 10.10: Gráficos de predição para Al (a), Cu (b), Fe (c) e K (d) utilizando PLSR para as amostras do Conjunto 2.....	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – PIB das principais economias do mundo de 2012 a 2021.....	1
Tabela 1.2 – Variação percentual do PIB das principais economias do mundo de 2013 a 2021	2
Tabela 1.3 – Evolução do agronegócio brasileiro com relação ao PIB do Brasil, 2012 a 2021.	3
Tabela 9.1: Principais funcionalidades do programa e suas respectivas prioridades de desenvolvimento.....	99
Tabela 9.2: Principais widgets utilizados na implementação do LIBSsa.....	105
Tabela 10.1: Picos de Ti utilizados para cálculo de T e N_e para as amostras do Conjunto 1.	140
Tabela 10.2: Valores máximos do limiar de N_e para o Conjunto 1.....	142
Tabela 10.3: Linhas de emissão escolhidas para a análise quantitativa de nutrientes para as amostras do Conjunto 1.....	145
Tabela 10.4: Valores obtidos da raiz do erro quadrático médio da calibração, RMSEC, para as linhas de emissão analisadas do Conjunto 1.....	147
Tabela 10.5: Valores obtidos da raiz do erro quadrático médio da validação, RMSEV, para as linhas de emissão analisadas do Conjunto 1.....	148
Tabela 10.6: Resultados da análise quantitativa do Conjunto 1 utilizando a regressão linear univariada.....	148
Tabela 10.7: Linhas para composição da matriz de atributos para modelos usando PLSR para as amostras do Conjunto 1.....	150
Tabela 10.8: Valores obtidos de RMSEC para as predições do Conjunto 1 utilizando PLSR	150
Tabela 10.9: Valores obtidos de RMSEV para as predições do Conjunto 1 utilizando PLSR	150
Tabela 10.10: Resultados da análise quantitativa do Conjunto 1 utilizando PLSR.....	151
Tabela 10.11: Picos de Ti utilizados para cálculo de T e N_e para as amostras do Conjunto 2	154
Tabela 10.12: Valores máximos do limiar de N_e para o Conjunto 2.....	156
Tabela 10.13: Linhas de emissão escolhidas para a análise quantitativa de nutrientes para as amostras do Conjunto 2.....	158
Tabela 10.14: Valores obtidos da raiz do erro quadrático médio da calibração, RMSEC, para as linhas de emissão analisadas do Conjunto 2.....	160
Tabela 10.15: Valores obtidos da raiz do erro quadrático médio da validação, RMSEV, para as linhas de emissão analisadas do Conjunto 2.....	162

Tabela 10.16: Resultados da análise quantitativa do Conjunto 2 utilizando a regressão linear univariada.....	164
Tabela 10.17: Linhas para composição da matriz de atributos para modelos usando PLSR para as amostras do Conjunto 2.....	166
Tabela 10.18: Valores obtidos de RMSEC para as predições do Conjunto 2 utilizando PLSR	166
Tabela 10.19: Valores obtidos de RMSEV para as predições do Conjunto 2 utilizando PLSR	167
Tabela 10.20: Resultados da análise quantitativa do Conjunto 2 utilizando PLSR.....	167

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACC	Accuracy (exatidão)
AGLP	GNU Affero General Public License
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
ASD	Atomic Spectra Database
BASD	Basic Atomic Spectroscopic Data
CCD	Charge Coupled Device
CF	Calibration Free
CHNS	Análise elementar: Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre
CLI	Command Line Interface
CRM	Certified Reference Material
CV	Cross Validation
DP-LIBS	Double Pulse LIBS
DT	Delay time
EVD	Eigenvalue Decomposition
FAAS	Flame Absorption Atomic Spectrometry
FS	Feature Scalling
FSN	Full Spectrum Normalization
FW	Framework
FWHM	Full Width Half Maximum
GPL	GNU General Public Licence
GUI	Graphical User Interface
GW	Gate Width
ICCD	Intensified Charge Coupled Device
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
ID	Interpulse delay
IS	Internal Standard
LGLP	GNU Lesser General Public License
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
LIBSsa	Laser Induced Breakdown Spectroscopy Spectra Analyser
LoD	Limit of Detection
LoQ	Limit of Quantitation
LTE	Local Thermodynamic Equilibrium
MAD	Median Absolute Deviation
MAPE	Mean Absolute Percentage Error
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MLR	Multiple Linear Regression
MMC	Matrix-matching Calibration
MT	Multithreading
NIST	National Institute of Standards and Technology
OFL	Open Font Licence
OPC	One-point Calibration
OOP	Oriented Object Programming
OS	Operational System
PC	Principal Components
PCA	Principal Components Analysis
PIB	Produto Interno Bruto
PLS ou PLSR	Partial Least Squares Regression

REC	Recovery
RMSD	Root Mean Square Deviation
RMSE	Root Mean Squared Error
RS232	Recommended Standard 232
SAM	Spectral Angle Mapper
SB	Saha-Boltzmann
SP-LIBS	Single Pulse LIBS
SRM	Standard Reference Material
SVD	Singular Value Decomposition
SW	Software
UI	User Interface
USB	Universal Serial Bus
UV	Ultraviolet
VCS	Version Control System
VIS	Visible

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1	A TÉCNICA LIBS.....	7
2.1.1	As linhas de emissão LIBS.....	12
2.1.2	Equilíbrio termodinâmico local.....	15
2.1.3	Obtenção da temperatura do plasma.....	17
2.1.4	Obtenção da densidade de elétrons.....	18
2.1.4.1	Alargamento Stark.....	18
2.1.4.2	Equação de Saha-Boltzmann.....	19
2.2	LIBS APLICADO À ANÁLISE FOLIAR.....	20
2.3	SOFTWARES PARA ANÁLISE DE ESPECTROS LIBS.....	22
3	HIPÓTESES E OBJETIVOS.....	25
3.1	HIPÓTESE DO TRABALHO.....	25
3.2	OBJETIVOS.....	25
3.2.1	Objetivos gerais.....	25
3.2.2	Objetivos específicos.....	25
4	DESCRIÇÃO DA INSTRUMENTAÇÃO.....	27
4.1	SP-LIBS.....	27
4.2	DP-LIBS.....	30
5	TÉCNICA DE REFERÊNCIA.....	33
5.1	DIGESTÃO DAS AMOSTRAS EM MICRO-ONDAS.....	34
5.2	CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS NO ICP-OES.....	36
6	AMOSTRAS.....	40
6.1	PRIMEIRO CONJUNTO DE AMOSTRAS.....	40
6.1.1	Técnica de referência e informações nutricionais das amostras do Conjunto 1	41
6.1.2	Preparo das amostras para medidas no sistema DP-LIBS.....	43
6.1.3	Medição das amostras no sistema DP-LIBS.....	48
6.2	SEGUNDO CONJUNTO DE AMOSTRAS.....	48

6.2.1	Técnica de referência e informações nutricionais das amostras do Conjunto 2	50
6.2.2	Preparo das amostras para medidas no sistema SP-LIBS.....	53
6.2.3	Medição das amostras no sistema SP-LIBS (AGLIBS).....	55
7	TRATAMENTO DE SINAL.....	56
7.1	TRATAMENTOS DE SINAL DE ESPECTRO COMPLETO.....	56
7.1.1	Remoção de Outliers.....	56
7.1.1.1	Spectral Angle Mapper - SAM.....	57
7.1.1.2	Median Absolute Deviation - MAD.....	58
7.1.2	Normalizações de espectro completo.....	60
7.2	TRATAMENTOS DE SINAL LOCAL.....	62
7.2.1	Correções de linhas de base.....	62
7.2.1.1	Correção linear de inclinação de linhas de emissão.....	64
7.2.2	Método de ajuste de múltiplas linhas para remoção de interferências.....	65
8	ANÁLISE DE DADOS EM ESPECTROS LIBS.....	68
8.1	ANÁLISE QUALITATIVA DO ESPECTRO LIBS.....	69
8.2	CLASSIFICAÇÃO NÃO SUPERVISIONADA DE AMOSTRAS UTILIZANDO PCA	73
8.3	ANÁLISE QUANTITATIVA DO ESPECTRO LIBS.....	78
8.3.1	Modelos de quantificação linear univariados.....	78
8.3.2	Modelos de quantificação linear multivariados.....	79
8.3.2.1	Regressão Linear Múltipla (MLR).....	79
8.3.2.2	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR).....	79
8.3.3	Figuras de mérito dos modelos de quantificação.....	80
8.3.3.1	Figuras de mérito instrumentais.....	81
8.3.3.2	Figuras de mérito de ajuste.....	81
8.3.3.3	Figuras de mérito de erro.....	82
8.4	IDENTIFICAÇÃO E COMPORTAMENTO DE LINHAS DE EMISSÃO: O ESPECTRO DE CORRELAÇÃO.....	82
9	DESENVOLVIMENTO DE SOFTWARE PARA ANÁLISE DE ESPECTROS LIBS.....	85
9.1	FERRAMENTAS E CONCEITOS BÁSICOS.....	86

9.1.1	Software livre.....	86
9.1.1.1	A licença GPL.....	88
9.1.1.2	Outras licenças de software livre.....	88
9.1.1.2.1	<i>GNU Affero General Public License (AGPL v3.0)</i>	88
9.1.1.2.2	<i>Mozilla Public License 2.0</i>	89
9.1.1.2.3	<i>Apache License 2.0</i>	89
9.1.1.2.4	<i>MIT License</i>	89
9.1.2	A linguagem de programação Python.....	90
9.1.2.1	Bibliotecas.....	91
9.1.3	Interfaces de usuário.....	92
9.1.3.1	O Qt Framework.....	94
9.1.3.1.1	<i>O Qt Designer</i>	95
9.1.4	Versionamento.....	96
9.2	DELINEAMENTO DE FUNCIONALIDADES DESEJADAS E FLUXOGRAMA DE EXECUÇÃO DE SOFTWARE.....	98
9.3	PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DO LIBSSA (LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY SPECTRA ANALYSER).....	100
9.3.1	Escolha da interface de usuário, linguagem de programação e bibliotecas..	100
9.3.2	Desenho da interface gráfica.....	101
9.3.3	Funções do LIBSSa.....	107
9.3.3.1	Processamento em paralelo.....	107
9.3.3.1.1	<i>Utilizando sinais em MT</i>	109
9.3.3.2	Importação de espectros.....	110
9.3.3.3	Remoção de outliers.....	113
9.3.3.4	Espectro de correlação.....	114
9.3.3.5	Regiões espectrais e ajuste de curvas.....	116
9.3.3.5.1	<i>Isolamento de picos</i>	116
9.3.3.5.2	<i>Ajuste dos picos</i>	118
9.3.3.6	Curva de calibração.....	120
9.3.3.7	Análise de Componentes Principais (PCA).....	122
9.3.3.8	Modelos de regressão PLS.....	125
9.3.3.9	Temperatura do plasma e densidade de elétrons.....	126

9.3.3.10	Salvamento de ambiente de trabalho.....	128
9.3.4	Estrutura do LIBSsa.....	132
9.3.5	Repositório de desenvolvimento do LIBSsa.....	135
10	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	137
10.1	RESULTADOS DO CONJUNTO 1.....	137
10.1.1	Verificação de agrupamento de dados.....	137
10.1.2	Resultados de análise de parâmetros de do plasma: Temperatura e N_e.....	139
10.1.2.1	Cálculo do critério de McWhirter para o Conjunto 1.....	141
10.1.3	Elementos de análise do Conjunto 1.....	142
10.1.4	Modelos lineares univariados.....	146
10.1.5	Modelos PLSR.....	149
10.2	RESULTADOS DO CONJUNTO 2.....	152
10.2.1	Verificação de agrupamento de dados.....	152
10.2.2	Resultados de análise de parâmetros de do plasma: Temperatura e N_e.....	153
10.2.2.1	Cálculo do critério de McWhirter para o Conjunto 2.....	155
10.2.3	Elementos de análise do Conjunto 2.....	156
10.2.4	Modelos lineares univariados.....	159
10.2.5	Modelos PLSR.....	165
10.3	RESULTADOS DO DESENVOLVIMENTO DO LIBSSA.....	168
10.4	DISCUSSÕES GERAIS SOBRE OS RESULTADOS.....	170
10.4.1	Conjuntos 1 e 2.....	170
10.4.2	LIBSsa.....	171
11	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	173
12	REFERÊNCIAS.....	175
	APÊNDICE A – Concentrações de nutrientes das amostras utilizadas no	
trabalho	181	
	APÊNDICE B – Massas das amostras e concentrações de Ti.....	192
	APÊNDICE C – Commits do LIBSsa 2.0.....	203
	APÊNDICE D – Valores de Temperatura do plasma e Densidade de elétrons	
	241	
	APÊNDICE E – Limiares de N_e para o Critério de McWhirter.....	251

1 INTRODUÇÃO

A economia brasileira é uma das mais importantes no cenário mundial, tendo, nos últimos dez anos, figurado entre as maiores economias do mundo, de acordo com o seu Produto Interno Bruto (PIB). Em 2021, o PIB brasileiro ficou em torno de US\$ 1,61 trilhão, colocando o Brasil na 12ª posição do ranking, à frente de países como Austrália, Espanha e Suíça, como pode ser visto na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – PIB das principais economias do mundo de 2012 a 2021

País	PIB (US\$ Trilhões)									
	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
<i>Brasil</i>	2,47	2,47	2,46	1,80	1,80	2,06	1,92	1,87	1,45	1,61
Estados Unidos	16,25	16,84	17,55	18,21	18,70	19,48	20,53	21,37	20,89	23,00
China	8,53	9,57	10,48	11,06	11,23	12,31	13,89	14,28	14,69	17,73
Japão	6,27	5,21	4,90	4,44	5,00	4,93	5,04	5,12	5,04	4,94
Alemanha	3,53	3,73	3,89	3,36	3,47	3,69	3,98	3,89	3,85	4,22
Reino Unido	2,72	2,80	3,09	2,96	2,72	2,70	2,90	2,88	2,76	3,19
Índia	1,83	1,86	2,04	2,10	2,29	2,65	2,70	2,83	2,67	3,17
França	2,68	2,81	2,86	2,44	2,47	2,60	2,79	2,73	2,63	2,94
Itália	2,09	2,14	2,16	1,84	1,88	1,96	2,09	2,01	1,89	2,10
Canadá	1,83	1,85	1,81	1,56	1,53	1,65	1,73	1,74	1,65	1,99
Coreia do Sul	1,28	1,37	1,48	1,47	1,50	1,62	1,72	1,65	1,64	1,80
Rússia	2,21	2,29	2,06	1,36	1,28	1,57	1,66	1,69	1,49	1,78
Austrália	1,55	1,58	1,47	1,35	1,21	1,33	1,43	1,39	1,33	1,54
Espanha	1,32	1,36	1,37	1,20	1,23	1,31	1,42	1,39	1,28	1,43
México	1,20	1,27	1,32	1,17	1,08	1,16	1,22	1,27	1,09	1,29
Indonésia	0,92	0,91	0,89	0,86	0,93	1,02	1,04	1,12	1,06	1,19
Holanda	0,84	0,88	0,89	0,77	0,78	0,83	0,91	0,91	0,91	1,02
Arábia Saudita	0,74	0,75	0,76	0,65	0,64	0,69	0,82	0,80	0,70	0,83
Turquia	0,88	0,96	0,94	0,86	0,87	0,86	0,78	0,76	0,72	0,82
Suíça	0,69	0,71	0,73	0,70	0,70	0,70	0,74	0,73	0,75	0,81
Ranque Brasil	7°	7°	7°	9°	9°	8°	9°	9°	12°	12°

Fonte: BANK (2022). Elaborado pelo autor.

Entretanto, a crise sanitária causada pela pandemia da COVID-19 causou diversos impactos na economia dos países, o que provocou uma queda geral do PIB de 2020, em comparação com 2019, em 17 dos 20 países citados na Tabela 1.1 (as exceções são apenas China, Holanda e Suíça). No caso do Brasil, foi a maior queda registrada, saindo de US\$ 1,87 trilhão em 2019 para US\$ 1,45 trilhão em 2020 (uma redução de 22,67%). Na Tabela 1.2 estão sintetizados os valores percentuais de variação do PIB dos países, nos últimos 9 anos.

Tabela 1.2 – Variação percentual do PIB das principais economias do mundo de 2013 a 2021

País	Variação do PIB (%)								
	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
<i>Brasil</i>	0,31%	-0,68%	-26,62%	-0,36%	14,91%	-7,10%	-2,28%	-22,67%	11,07%
Estados Unidos	3,63%	4,20%	3,73%	2,69%	4,20%	5,38%	4,12%	-2,24%	10,06%
China	12,17%	9,46%	5,59%	1,55%	9,59%	12,87%	2,77%	2,86%	20,74%
Japão	-16,90%	-6,05%	-9,23%	12,57%	-1,46%	2,17%	1,70%	-1,62%	-2,04%
Alemanha	5,86%	4,16%	-13,67%	3,34%	6,37%	7,76%	-2,24%	-1,08%	9,79%
Reino Unido	3,09%	10,13%	-4,23%	-7,91%	-0,88%	7,48%	-0,76%	-4,23%	15,60%
Índia	1,59%	9,82%	3,16%	9,09%	15,54%	1,94%	4,76%	-5,79%	18,96%
França	4,78%	1,57%	-14,59%	1,38%	4,94%	7,55%	-2,22%	-3,61%	11,68%
Itália	2,63%	0,94%	-15,05%	2,20%	4,51%	6,63%	-3,86%	-5,90%	10,95%
Canadá	1,00%	-2,21%	-13,80%	-1,83%	7,94%	4,61%	0,97%	-5,54%	20,99%
Coreia do Sul	7,23%	8,28%	-1,25%	2,34%	8,25%	6,22%	-4,26%	-0,82%	9,81%
Rússia	3,81%	-10,17%	-33,79%	-6,36%	23,29%	5,28%	2,16%	-12,10%	19,32%
Austrália	1,93%	-6,90%	-7,97%	-10,65%	9,96%	7,66%	-2,56%	-4,61%	16,18%
Espanha	2,29%	1,19%	-12,81%	3,12%	6,46%	8,26%	-1,97%	-8,01%	11,22%
México	6,11%	3,21%	-10,91%	-7,97%	7,46%	5,48%	3,84%	-14,36%	18,94%
Indonésia	-0,58%	-2,38%	-3,36%	8,25%	8,99%	2,62%	7,37%	-5,40%	12,03%
Holanda	4,56%	1,71%	-14,19%	2,41%	6,35%	9,61%	-0,42%	0,40%	11,40%
Arábia Saudita	1,45%	1,30%	-13,50%	-1,43%	6,77%	18,59%	-1,59%	-12,47%	18,51%
Turquia	8,77%	-1,97%	-7,95%	0,62%	-1,23%	-9,37%	-2,24%	-5,39%	13,24%
Suíça	2,98%	3,04%	-4,39%	-0,93%	1,28%	4,41%	-0,51%	2,80%	8,06%

Fonte: BANK (2022). Elaborado pelo autor.

Mesmo com esses fortes sinais de crise econômica, o Brasil segue em ritmo de recuperação. Grande parte desse resultado se dá pelo agronegócio brasileiro, um dos mais resilientes do mundo. Cruzando as informações dispostas na Tabela 1.1 com dados atuais do agronegócio brasileiro (CPEA, 2022), é possível constatar que a participação do agronegócio na economia brasileira aumentou, mesmo com a pandemia (Tabela 1.3), corroborando o fato de o agronegócio ser um dos principais setores produtivos do Brasil, o que garante o controle da balança comercial, além de contribuir ativamente com a produção de alimentos no mundo.

Tabela 1.3 – Evolução do agronegócio brasileiro com relação ao PIB do Brasil, 2012 a 2021

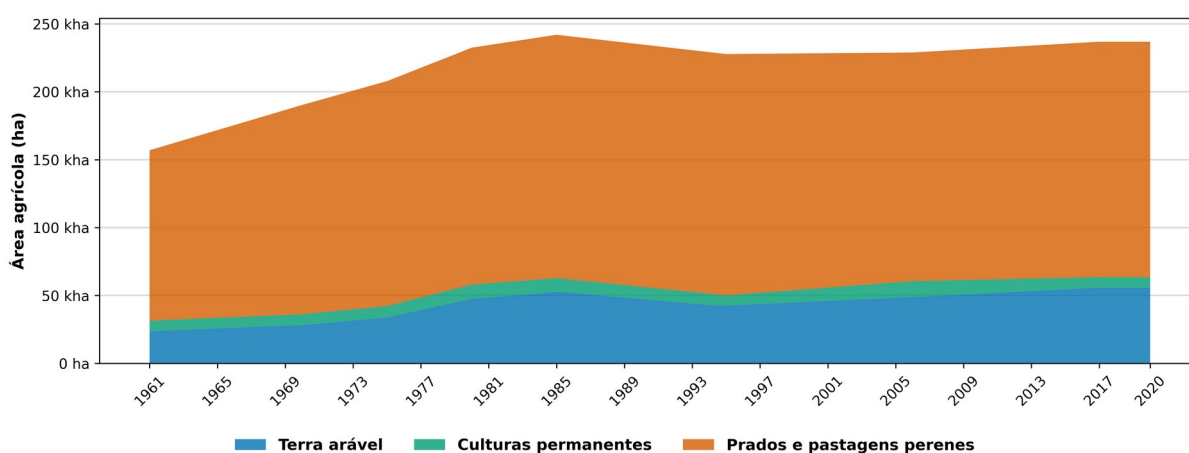
	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
PIB Brasil (U\$ Trilhões)	2,47	2,47	2,46	1,80	1,80	2,06	1,92	1,87	1,45	1,61
Insumos	0,9%	0,9%	0,8%	0,9%	0,9%	0,8%	0,9%	1,0%	1,1%	1,6%
Agropecuária	4,2%	4,2%	4,2%	4,3%	5,0%	4,6%	4,3%	4,3%	7,0%	8,0%
Indústria	5,4%	5,2%	5,1%	5,5%	5,9%	5,6%	5,6%	5,6%	6,4%	6,2%
Serviços	8,6%	8,4%	8,5%	9,3%	10,2%	9,6%	9,3%	9,5%	12,0%	11,8%
Agronegócio Total	19,1%	18,7%	18,6%	20,0%	22,1%	20,6%	20,0%	20,4%	26,4%	27,6%

Fonte: BANK, 2022; CEPEA, 2022. Elaborado pelo autor.

O agronegócio é dividido entre a agricultura e a pecuária, que, em 2021, corresponderam a 74,4% e 25,6% do agronegócio, respectivamente (CPEA, 2022). Nesse cenário, a agricultura brasileira possui grande importância, pois sozinha representa 20,5% do PIB do Brasil.

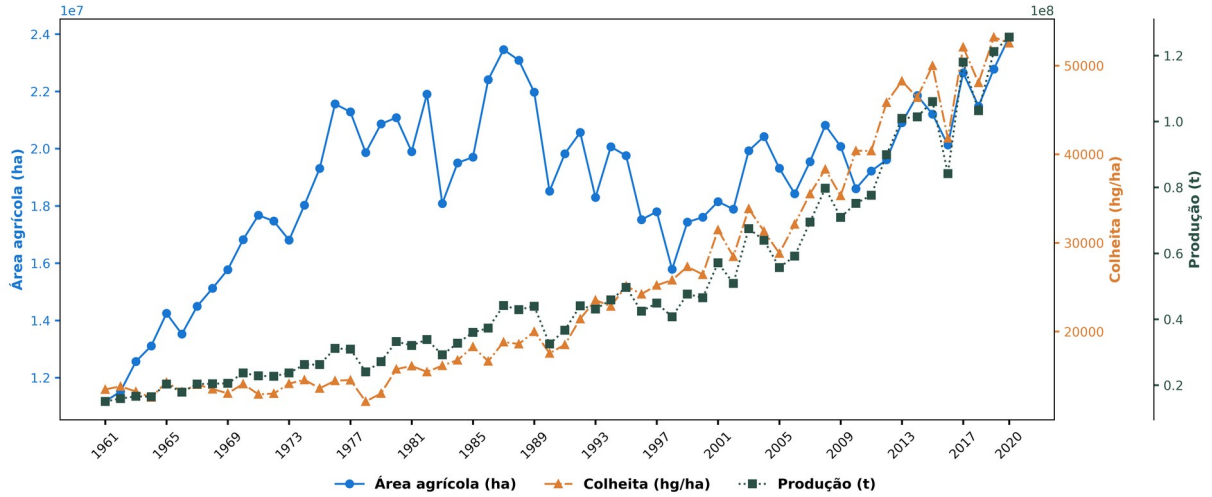
O bom desempenho do agronegócio brasileiro está intimamente ligado à utilização de tecnologia, tanto na agroindústria como na agropecuária brasileira, com o uso de máquinas e implementos de alta performance, associado ao desenvolvimento de novas tecnologias de manejo e produção, permitindo que o país tenha aumentado muito sua produtividade, sem aumentar significativamente a área de plantio (Figura 1.1 e Figura 1.2).

Figura 1.1: Evolução da área agrícola no Brasil de 1961 a 2020



Fonte: FAO (2022a). Elaborado pelo autor.

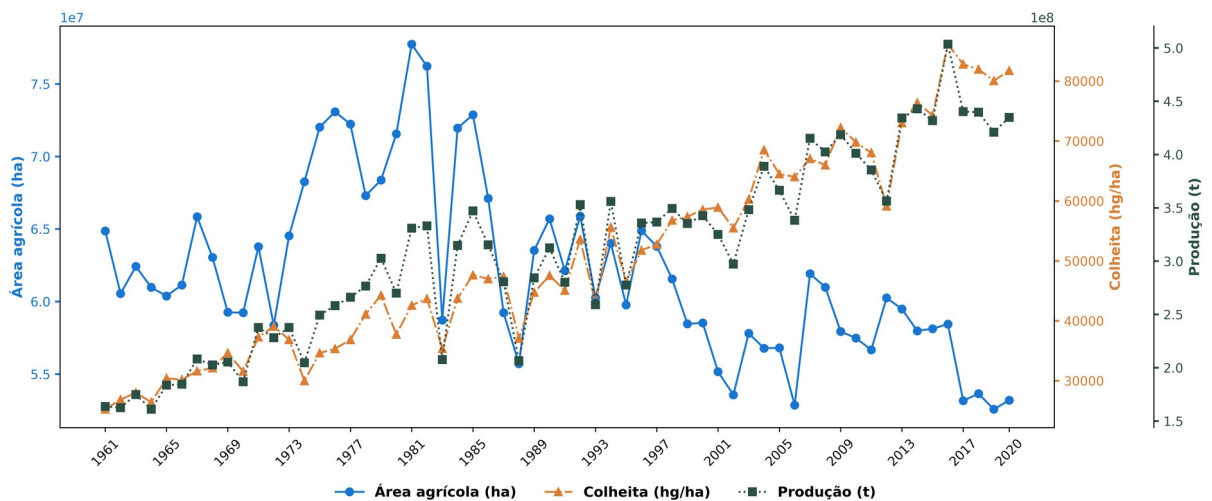
Figura 1.2: Produção total de cereais no Brasil de 1961 a 2020 em relação à área agrícola disponível



Fonte: FAO (2022a). Elaborado pelo autor.

No entanto, se comparado com o maior produtor agrícola atual, os Estados Unidos, é possível verificar uma outra tendência a partir do início da década de 1990: o aumento da produtividade ao mesmo tempo em que se reduziu a área agrícola disponível (Figura 1.3).

Figura 1.3: Produção total de cereais nos Estados Unidos de 1961 a 2020 em relação à área agrícola disponível



Fonte: FAO (2022b). Elaborado pelo autor.

Dessa forma, mesmo estando em uma posição de destaque no cenário mundial, para o Brasil continuar competitivo no setor, faz-se necessário, cada vez mais, um maior investimento em tecnologias de agricultura de precisão. Nessa linha, um dos modos de fomentar a produtividade nas lavouras é a aplicação adequada de fertilizantes e corretivos às plantações, juntamente com o monitoramento adequado de parâmetros do solo (como fertilidade, carbono, densidade e textura) e das folhas (contaminantes, macro e micronutrientes).

Contudo, a análise química do solo possui diversos desafios a serem contornados para a geração de mapas nutricionais de alta precisão: primeiro, pela complexidade em se coletar grandes volumes de solo nas fazendas, que se dá em diversas profundidades (geralmente de 0 a 100 cm), e em uma área muito extensa (comumente de ordem acima de dezenas de hectares); segundo, pela dificuldade em transportar as amostras a um laboratório para análise; terceiro, pelo tempo de análise, que pode demorar dias, a depender do tipo de técnica utilizada (titulometria, gravimetria, análise elementar entre outros) e da quantidade de amostras; e, por último, os impactos ambientais associados, pois as técnicas de caracterização químicas tradicionais fazem uso de reagentes químicos que precisam ser adequadamente tratados antes do descarte.

De outra parte, a análise química de folhas, embora ainda tenha os problemas associados à logística e às medições químicas em si, é um tipo de amostra muito mais simples de se coletar em campo, e, portanto, de maior escalabilidade.

Na intenção de atuar na solução dessas dificuldades, técnicas físicas de espectroscopia têm sido cada vez mais utilizadas, tanto na academia quanto no setor produtivo. Dentre essas, a espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS, do inglês *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*), vem ganhando destaque, por permitir análises em amostras sólidas, líquidas e gasosas em frações de segundos; ser semi-destrutiva (apenas uma porção de mg de amostra é utilizada) e com um preparo de amostra que dispensa o uso de reagentes químicos — e, portanto, não há geração de resíduos tóxicos. Além disso, a técnica possui alto potencial para ser embarcada ou utilizada em implementos agrícolas. Existem também dificuldades relacionadas ao seu uso, pois a análise de seus dados não é trivial, e sua

forte dependência com o tipo de material analisado dificulta a criação de um padrão. Portanto, caracterizações quantitativas de utilizando LIBS geralmente são realizadas com a sua associação a outras técnicas de referência e criando-se modelos de calibração.

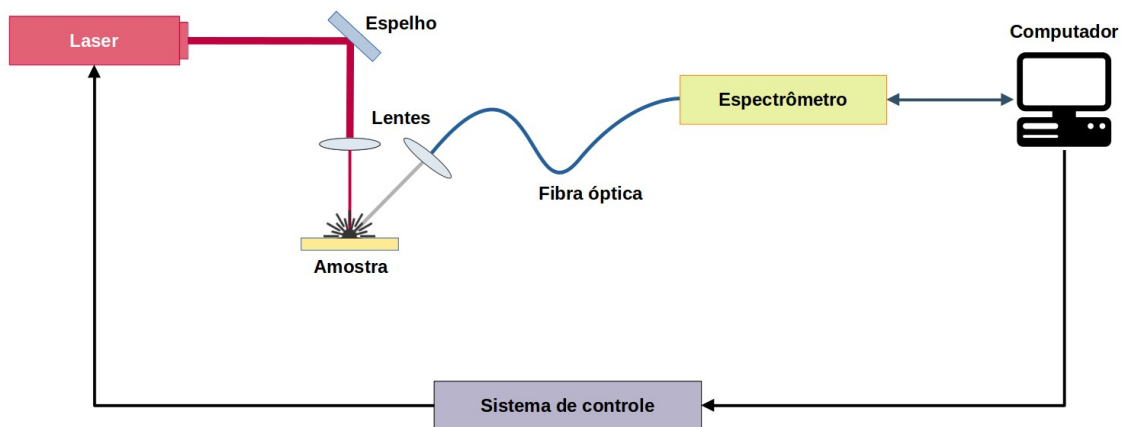
Nesse contexto, neste trabalho buscou-se atuar na demanda da resolução desses problemas, por intermédio da caracterização de folhas de diversos tipos de cultivares e espécies, utilizando LIBS e, no desenvolvimento, tanto modelos de quantificação de nutrientes, quanto de softwares (SW) que possam auxiliar os operadores de sistemas LIBS a trabalhar com a técnica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A TÉCNICA LIBS

A espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS), é uma técnica que utiliza um laser pulsado de alta energia para detectar e analisar os elementos presentes em uma amostra. Para isso, o feixe do laser é direcionado por meio de um sistema óptico (comumente espelhos, lentes, prismas ou fibras ópticas) e focalizado sobre a superfície da amostra. Quando o laser interage com a amostra, parte dela é ablacionada, vaporizada, e assim é gerado um plasma de alta temperatura. As espécies presentes no plasma emitem radiação eletromagnética que é característica de cada elemento presente na amostra. Então, essa radiação é coletada por lentes e levadas por meio de fibra óptica a um espectrômetro, onde ocorre a separação e detecção dos comprimentos de onda, geralmente utilizando um dispositivo do tipo CCD (*charge coupled device*) ou ICCD (*intensified charge coupled device*). Finalmente, um espectro é gerado (MIZIOLEK, 2006). Por meio da análise deste espectro é possível obter diversos parâmetros da amostra que foi medida. Esse tipo de sistema, com um laser, é chamado de SP-LIBS (do inglês *Single Pulse*), e seu arranjo é ilustrado na Figura 2.1.

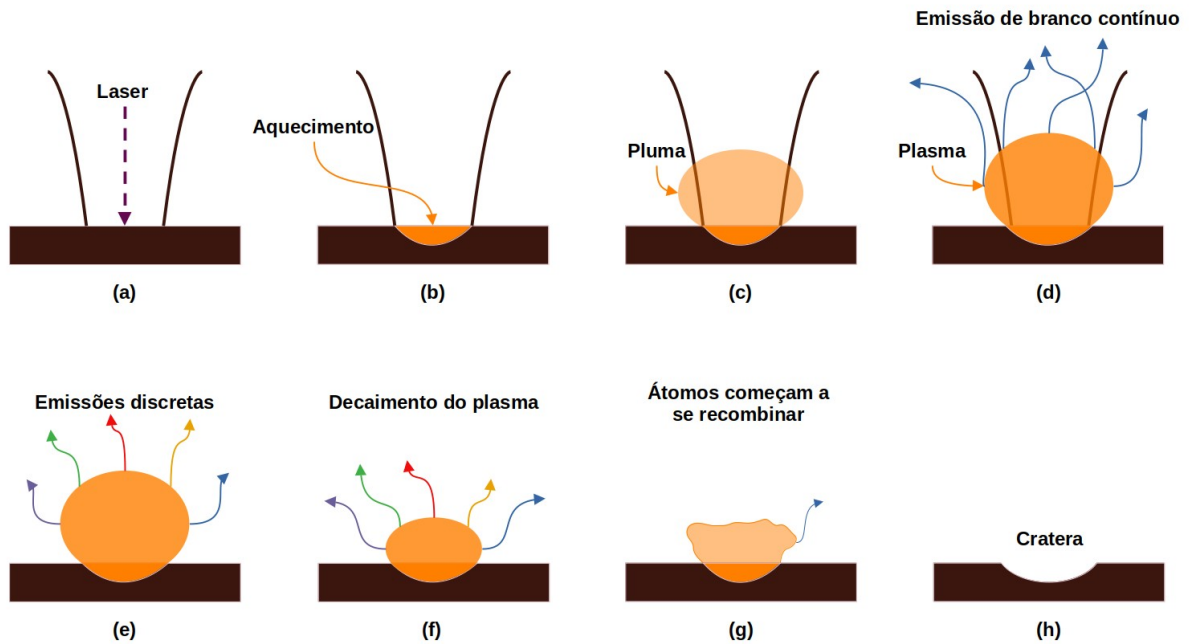
Figura 2.1: Esquema simplificado de um sistema SP-LIBS



Fonte: De autoria própria.

Na Figura 2.2, abaixo, podemos verificar os principais eventos que ocorrem durante uma medida LIBS para o caso de um laser de nanosegundo.

Figura 2.2: Esquema simplificado dos eventos que ocorrem em uma medida com um sistema SP-LIBS de nanosegundo



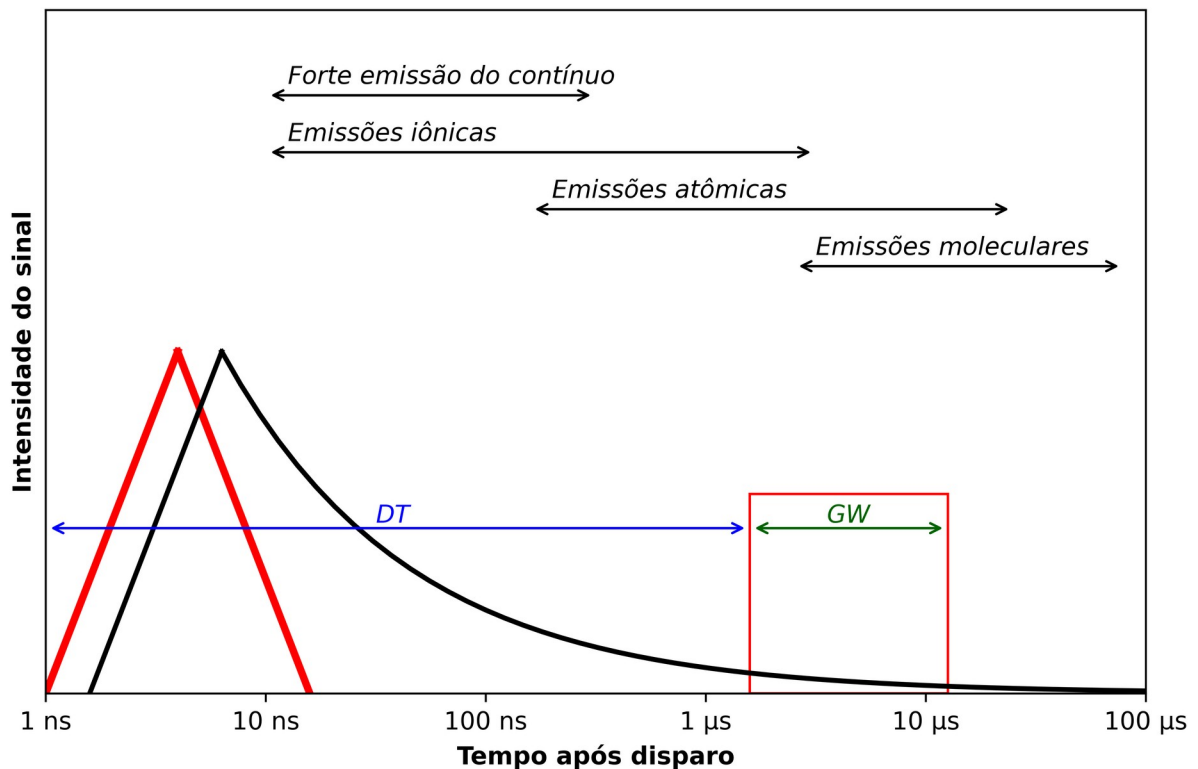
Fonte: NOLL (2012). Adaptado.

Quando o laser é focalizado na amostra (2.2a), devido à sua alta intensidade (que é da ordem de gigawatt por centímetro quadrado), rapidamente começam a ocorrer: uma absorção de múltiplos fótons, processos de ionização e fragmentação molecular na superfície da amostra (2.2b). Depois desse instante, ocorre a ruptura dielétrica das ligações moleculares do material (*breakdown*) e a formação do plasma, logo acima da superfície da amostra (processo de ablação) (2.2c). A colisão entre elétrons, átomos e íons aquece o plasma que chega a temperaturas da ordem de 100.000 K (temperatura próxima à da superfície do Sol) (CREMERS e RADZIEMSKI, 2013) e começa um processo de expansão. A alta temperatura do plasma popula os estados excitados de átomos e íons que, junto com os elétrons, começam a emitir uma luz branca (2.2d). Após um tempo da ordem de microssegundos (geralmente em torno de 1 μ s), o plasma começa a esfriar, a emissão de luz oriunda dos elétrons já quase desapareceu, sendo possível observar as primeiras emissões discretas atômicas e iônicas (2.2e) que, eventualmente, nos permitirão identificar os elementos da amostra (aqui, a

temperatura do plasma é da ordem de 10.000 K). Após mais um tempo, entre 5 a 10 μs , é possível observar um rápido decaimento (2.2f), podendo ser identificadas, também, linhas moleculares quando os átomos começam a se recombinar (2.2g). Por fim, próximo dos 15 μs , após o início da medida, o plasma extingue-se, deixando uma cratera na amostra (2.2h) (NOLL, 2012).

Além do processo ilustrado na Figura 2.2, o plasma formado durante uma medida LIBS é afetado por uma série de parâmetros. Dentre eles, podemos citar: comprimento de onda, energia e duração do pulso do laser, propriedades físicas e químicas da amostra, bem como a atmosfera que circunda a evolução do plasma (RAI e THAKUR, 2007). Outros parâmetros que afetarão diretamente o sinal obtido são o tempo de atraso entre o disparo e o início da medição do espectrômetro (DT, *delay time*), e a largura da janela temporal (GW, *gate width*), que controla quanto tempo o espectrômetro ficará medindo a luz emitida da amostra após o *delay time*. A Figura 2.3 mostra os mesmos eventos descritos no parágrafo anterior (e na Figura 2.2), entretanto em formato de linha do tempo (em escala logarítmica).

Figura 2.3: Linha do tempo simplificada descrevendo os eventos que ocorrem em uma medida com um sistema SP-LIBS de nanosegundo

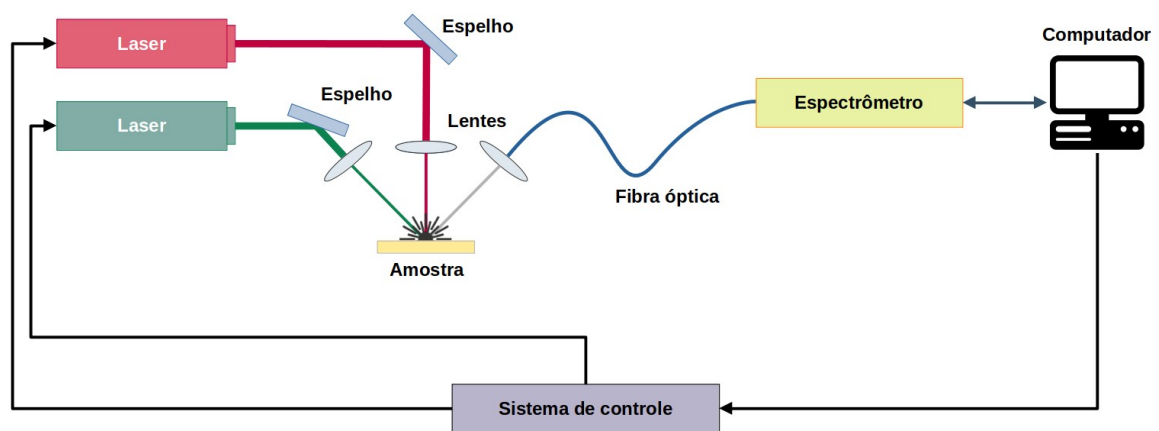


Fonte: MIZIOLEK (2006). Adaptado.

A técnica LIBS apresenta diversas vantagens, entre elas: análise rápida, relativamente simples, mínimo ou nenhum preparo da amostra, análise multi-elementar simultânea, possibilidades de análises *in situ*, bem como a versatilidade de poder ser usado para análise de amostras sólidas, líquidas e gasosas (PASQUINI, 2007). No entanto, a configuração básica de um sistema LIBS apresenta menor sensibilidade quando comparada com técnicas bem consolidadas, como FAAS (*Flame Absorption Atomic Spectrometry*), ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) ou CHNS (análise elementar. Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre). Para contornar essa limitação, estratégias vêm sendo desenvolvidas para diminuir o limite de detecção (LoD), como a utilização de dois lasers para a geração do plasma e excitação dos elementos presentes na amostra; esses sistemas são chamados de DP-LIBS (*Double Pulse*) (QI, 2013).

Sistemas DP-LIBS são comumente operados em 4 diferentes geometrias, sendo elas: colinear, feixes cruzados, ortogonal com reaquecimento e ortogonal com pré-ablação. Na configuração colinear ambos os feixes de laser propagam e atingem a amostra no mesmo eixo, ortogonal à superfície da amostra (CRISTOFORETTI, 2008). No caso da geometria em feixes cruzados, os pulsos de laser atingem a amostra fazendo um certo ângulo entre si (KUWAKO, 2003). Na configuração de reaquecimento ortogonal, o primeiro pulso de laser é aplicado na superfície da amostra, perpendicular a ela, e o segundo pulso, horizontal em relação à superfície (UEBBING, 1991). Quando acontece o inverso, o primeiro pulso incide paralelo à amostra e o segundo pulso é aplicado na superfície, é chamado de ortogonal com pré-ablação (ANGEL, 2001). Um sistema DP-LIBS em configuração de feixes cruzados é ilustrado na Figura 2.4.

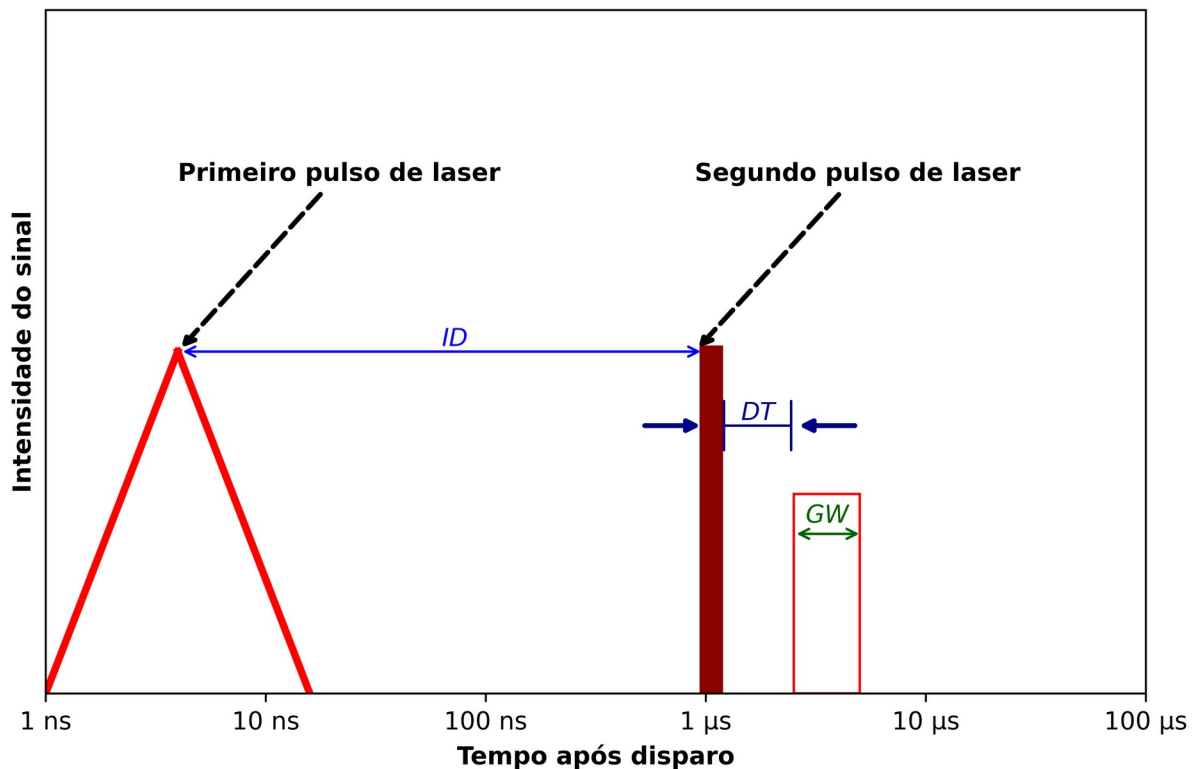
Figura 2.4: Esquema simplificado de um sistema DP-LIBS operado em geometria de feixes cruzados



Fonte: De autoria própria.

Assim como em sistemas SP-LIBS, em equipamentos de duplo pulso os parâmetros DT (*delay time*) e GW (*gate width*) também são muito importantes em uma medida, entretanto, outro parâmetro se faz muito importante também, que é o *delay* entre pulsos (ID, *interpulse delay*). Sabendo-se agora que temos dois lasers, de disparo espaçado pelo ID, podemos ilustrar a linha de eventos de uma medida DP-LIBS na Figura 2.5.

Figura 2.5: Linha do tempo simplificada descrevendo os eventos que ocorrem em uma medida com um sistema DP-LIBS de nanosegundo

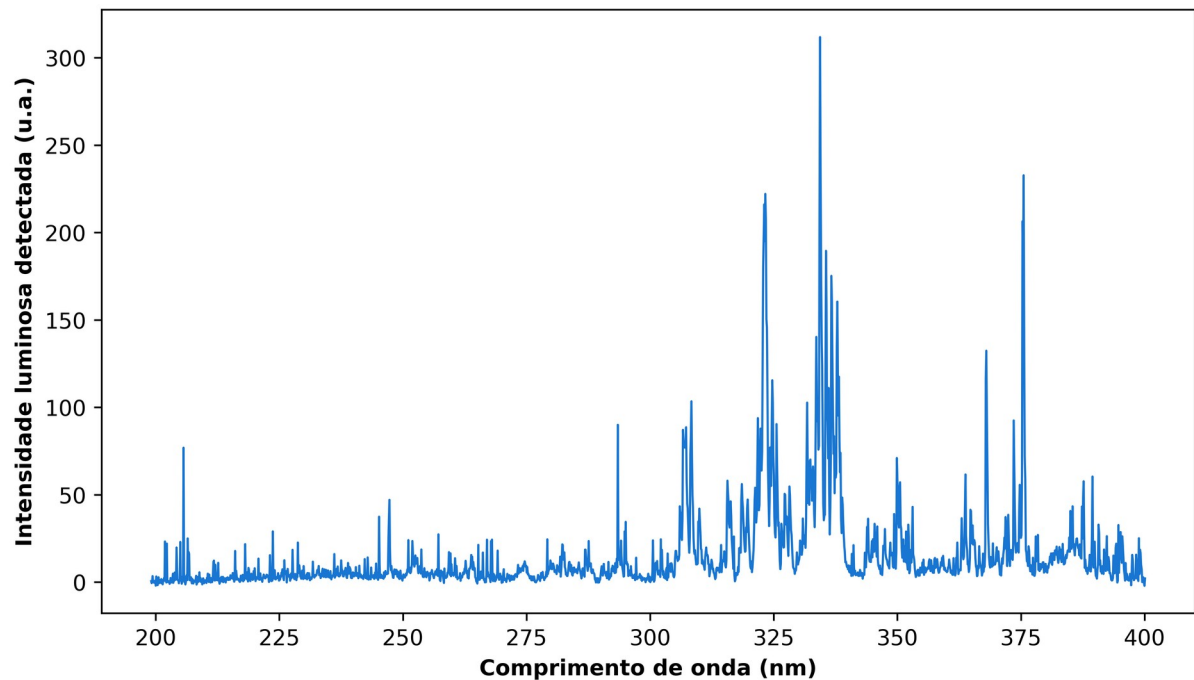


Fonte: MIZIOLEK (2006). Adaptado.

2.1.1 As linhas de emissão LIBS

Após todos os processos descritos na seção anterior, o passo final é a leitura do sinal obtido. Essa leitura é realizada no espectrômetro pertencente ao sistema, durante o intervalo de tempo delineado pela GW. No espectrômetro, os fótons do plasma são difratados e direcionados a um detector, que fará a conversão do sinal luminoso em elétrico. Após, o circuito eletrônico do espectrômetro fará nova conversão de sinal analógico para digital, e enviará os dados para o computador, por meio de algum protocolo de comunicação (normalmente USB ou RS232). Finalmente, o software de medição exibirá ao usuário um espectro (Figura 2.6), exibindo as intensidades detectadas como função do comprimento de onda.

Figura 2.6: Espectro LIBS característico



Fonte: De autoria própria.

Cada linha de emissão observada em um espectro característico, como o observado na Figura 2.6, corresponde à emissão de um átomo (seja em estado atômico ou iônico) ou moléculas simples; além desses, podem ocorrer também efeitos de sobreposição e interferência nas linhas de emissão. É possível notar, também, algumas regiões com um branco de radiação (por exemplo na região entre 375 e 400 nm da Figura 2.6), onde as linhas de emissão não estão com a linha de base reta, possivelmente devido a um plasma quente durante a medição (Figura 2.2d).

Em um espectro LIBS ideal, as linhas de emissão observadas deveriam apresentar um perfil estreito e concentrado, aproximando-se de um valor discreto de emissão.. Entretanto, as linhas detectadas pelos espectrômetros apresentam alargamentos ao redor desse comprimento de onda teórico. Isso ocorre por diversos motivos:

- **Instrumental:** relacionado principalmente aos equipamentos ópticos que compõem o sistema, como espelhos, lentes, fibras ópticas e espectrômetros. Em particular, espectrômetros de baixa resolução são mais críticos;

- **O princípio de incerteza de Heisenberg:** diz que não é possível medir com precisão posição e momento, de tal forma que as medidas realizadas têm uma incerteza de natural de $h/4\pi$ (onde h é a Constante de Planck);
- **Efeito Doppler:** relacionado com o movimento de íons e átomos durante a evolução do plasma, podendo causar variações nas frequências dos fótons absorvidos pelo detector do espectrômetro;
- **Efeito Stark:** relacionado com a influência de campos elétricos internos e — principalmente — externos presentes no plasma, que afetam as transições (e níveis de energia) dos átomos e moléculas nele presentes. Essa influência resulta em um deslocamento das linhas espectrais e, conseqüentemente, na modificação do perfil espectral natural intrínseco para uma forma assimétrica.

De modo geral, o perfil Gaussiano está relacionado ao efeito Doppler (RAI e THAKUR, 2007; NOLL, 2012), e o perfil Lorentziano está relacionado aos efeitos instrumentais, de incerteza intrínseca e efeito Stark (COLLINS, 1989; CREMERS e RADZIEMSKI, 2013; PARDINI, 2013). Esses perfis são geralmente modelados a partir do sinal obtido pelos espectrômetros para a obtenção de parâmetros das linhas de emissão, como intensidade (**I**), área (**A**) e largura a meia altura (**FWHM**). Além dos perfis Gaussiano (Equação 2.1) e Lorentziano (Equação 2.2), existe também o Voigt (Equação 2.3), que é uma convolução das duas distribuições.

$$G = H \cdot \exp \left[- (1/2) \left(\frac{\lambda - \lambda_c}{w} \right)^2 \right] \quad (2.1)$$

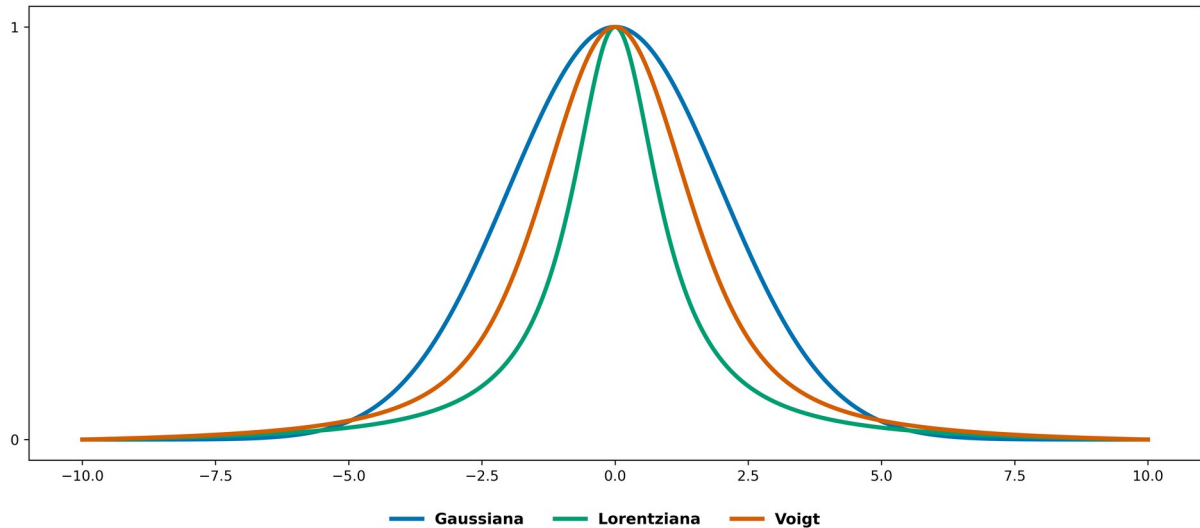
$$L = \frac{H}{1 + 4 \left(\frac{(\lambda - \lambda_c)}{w} \right)^2} \quad (2.2)$$

$$V = A_{v_0} \frac{\Re[W(z)]}{\sigma \sqrt{(2 \ln 2)}}; \text{ onde } z = \frac{\lambda - \lambda_c + i \gamma}{\sigma \sqrt{2}}, \quad \sigma = \frac{w_G}{2 \sqrt{(2 \ln 2)}}, \quad \gamma = \frac{w_L}{2} \quad (2.3)$$

Onde H é a altura da emissão, A_{v_0} a amplitude, $\mathbf{W}(z)$ a função de Faddeeva (FADDEEVA e TERENCEV, 1961), w é a largura a meia altura (FWHM), w_G e w_L as larguras da parte Gaussiana e Lorentziana do perfil Voigt, λ o comprimento de onda e λ_c o

comprimento de onda do centro da linha de emissão (ou seja, o valor teórico). Em termos de perfil, é possível ver um comparativo entre cada uma das curvas na Figura 2.7.

Figura 2.7: Comparação entre as principais funções que melhor descrevem uma linha de emissão LIBS: Gaussiana, Lorentziana e Voigt



Fonte: De autoria própria.

2.1.2 Equilíbrio termodinâmico local

Um sistema em equilíbrio termodinâmico é aquele em que não há troca de calor entre as entidades, as quais, portanto, estão em mesma temperatura, de acordo com a lei zero da termodinâmica. Isso não ocorre efetivamente no plasma durante uma medida LIBS, pois, por se tratar de um sistema aberto, há perda de energia e troca de calor com o ambiente.

Entretanto, durante uma medida LIBS, o plasma é gerado em um intervalo de tempo extremamente curto e logo em seguida se dissipa, o que significa que ele (plasma) está temporariamente isolado do ambiente externo. Devido a essa rápida geração e dissipação, as perdas de energia e trocas de calor com a atmosfera ao redor podem ser consideradas desprezíveis em algumas condições.

De um modo geral, diversas regiões do plasma atingem um equilíbrio termodinâmico local (LTE, do inglês *Local Thermodynamic Equilibrium*), permitindo que as equações de

Gibbs possam ser consideradas válidas nessas regiões. Esse é um conceito importante em LIBS, pois ter um sistema em LTE significa que a temperatura do plasma é aproximadamente igual à temperatura das espécies contidas nele e à temperatura de excitação do sistema. Outro ponto é que podemos estimar a população de elétrons distribuídos nos diferentes estados excitados de átomos e íons, utilizando a equação de Saha, descrita na Equação 2.4, abaixo, a qual é muito importante para algumas estratégias de calibração de sistemas LIBS, como, por exemplo, o *Calibration Free* (CF) e *One-point Calibration* (OPC) (UNNIKRISHNAN, 2012; BORDUCHI, 2019).

$$\frac{N_e N_{Z+1}^\alpha}{N_Z^\alpha} = 2 \frac{U_{Z+1}^\alpha(T)}{U_Z^\alpha(T)} \frac{(2 \pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp\left[\frac{-E_{ion}^\alpha}{k_B T}\right] \quad (2.4)$$

Em que N_e é a densidade de elétrons; N_Z^α é a densidade da população α no estado Z ; $U_Z^\alpha(T)$ é a função de partição; h é a Constante de Planck; m_e é a massa do elétron; k_B a Constante de Boltzmann; T a temperatura; e E_{ion}^α é a energia de ionização da espécie. Um dos métodos mais utilizados para avaliar se um plasma pode estar em LTE é o Critério de McWhirter (CRISTOFORETTI, 2010), descrito na Equação 2.5.

$$N_e^\alpha > 1,6 \times 10^{12} T_{plasma}^{(1/2)} (\Delta E_{Z+1}^\alpha)^3 \quad (2.5)$$

Onde ΔE_{Z+1}^α é a diferença de energia entre os estados $Z+1$ e Z de uma espécie α . Ela pode ser interpretada como o valor mínimo que a densidade de elétrons de uma espécie deva assumir para que, em seu entorno, haja condições para que o plasma esteja em LTE. No geral, esse valor é calculado para os diferentes elementos da matriz (dando prioridade para os elementos de interesse de análise). Outro ponto é que o critério é uma condição necessária, mas não uma condição suficiente para provar que o plasma se encontra em LTE.

Para podermos avaliar o critério adequadamente, bem como poder inferir sobre a ocorrência ou não do LTE em medidas LIBS, é necessário, portanto, um método para calcular a temperatura do plasma e densidade de elétrons.

2.1.3 Obtenção da temperatura do plasma

O cálculo da temperatura do plasma pode ser feito por meio da linearização da Equação de Ionização de Boltzmann (GORNUSHKIN, 2010). Assumindo que existe LTE para uma espécie α , sua intensidade pode ser expressa como:

$$I_{Z+1 \rightarrow Z}^{\alpha} = \frac{N^{\alpha} h c}{4 \pi U^{\alpha}(T)} \frac{g_{Z+1}^{\alpha} A_{Z+1 \rightarrow Z}^{\alpha}}{F(\lambda)} \exp \left[\frac{-E_{Z+1}^{\alpha}}{k_B T} \right] \quad (2.6)$$

Onde I^{α} é a intensidade da linha da espécie α de uma transição de um estado $Z+1$ para Z (ou seja, decaimento); c é a velocidade da luz no vácuo; g_{Z+1}^{α} é a degenerescência do estado excitado; A^{α} é o coeficiente de Einstein, que está relacionado com a probabilidade de a transição ocorrer; e $F(\lambda)$ é uma função que varia com o comprimento de onda, geralmente relacionado com o espectrômetro que realiza a medida. A Equação 2.6 pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$\frac{I_{ki}^{\alpha} F(\lambda)}{g_k^{\alpha} A_{ki}^{\alpha}} = \frac{N^{\alpha} h c}{4 \pi U^{\alpha}(T)} \exp \left[\frac{-E_k^{\alpha}}{k_B T} \right] \quad (2.7)$$

Onde a notação foi compactada para fins de simplificação ($Z+1 = \mathbf{k}$, $Z = \mathbf{i}$). Se tomarmos o logaritmo neperiano da Equação 2.7, obtemos:

$$\ln \left[\frac{I_{ki}^{\alpha} F(\lambda)}{g_k^{\alpha} A_{ki}^{\alpha}} \right] = \frac{-E_k^{\alpha}}{k_B T} + \ln \left[\frac{N^{\alpha} h c}{4 \pi U^{\alpha}(T)} \right] \quad (2.8)$$

Note-se que a Equação 2.8 é uma reta, podendo ser escrita na forma $y = ax + b$, onde a é o coeficiente angular da reta e b é o coeficiente linear. Cada um dos fatores está explicitado na Equação 2.9 abaixo.

$$\begin{aligned}
 y &= \ln \left[\frac{I_{ki}^\alpha F(\lambda)}{g_k^\alpha A_{ki}^\alpha} \right] \\
 x &= E_k^\alpha \\
 a &= \frac{-1}{k_B T} \\
 b &= \ln \left[\frac{N^\alpha h c}{4 \pi U^\alpha(T)} \right]
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

Os valores da degenerescência e o coeficiente de Einstein são tabelados, e, assumindo que todas as medidas são realizadas no mesmo equipamento, pode-se considerar a função do espectrômetro como 1. Dessa forma, fazendo um gráfico do logaritmo da intensidade de diversas linhas de emissão de uma mesma espécie em função de suas energias, e usando o método de mínimos quadrados para estimar o valor do coeficiente angular (**a**), é possível obter a temperatura do plasma, por intermédio da Equação 2.10.

$$T = \frac{-1}{k_B a}
 \tag{2.10}$$

Portanto, apenas escolhendo algumas linhas de emissão de um elemento presente em uma amostra, é razoavelmente simples obter a temperatura do plasma de uma medida LIBS.

2.1.4 Obtenção da densidade de elétrons

A densidade de elétrons pode ser obtida geralmente de duas formas: por meio do alargamento de linhas de emissão pelo Efeito Stark ou da linearização da Equação de Saha-Boltzmann.

2.1.4.1 Alargamento Stark

A densidade de elétrons (N_e) pode ser estimada a partir da seguinte relação (ISMAIL, 2004):

$$N_e = C(N_e, T) \Delta \lambda_{\text{Stark}}^{(3/2)} \quad (2.11)$$

Onde C é uma função dependente tanto da própria densidade de elétrons quanto da temperatura do plasma, pois está relacionada com as colisões e efeitos eletromagnéticos que ocorrem dentro do plasma, e $\Delta \lambda_{\text{Stark}}$ é a largura a meia altura (FWHM) de uma linha alargada pelo efeito Stark. Usualmente, utiliza-se a linha de hidrogênio (**H**) em **656,6 nm**, por ser uma linha fortemente alargada pelo Efeito Stark (ASHKENAZY, 1991; NAJARIAN, 2012). Nesse caso, pode-se reescrever a Equação 2.11 na seguinte forma:

$$N_e = 8,02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta \lambda_H}{\alpha} \right) \quad (2.12)$$

O fator α da Equação 2.12 é chamado de comprimento de onda reduzido, e pode ser obtido por intermédio das relações propostas por PARDINI (2013):

$$\alpha = \frac{1}{a + \frac{b}{\sqrt{N_e}}} \quad (2.13)$$

$$a = \sqrt{4033,8 - 24,45 (\ln T)^2}$$

$$b = 1,028 \times 10^9 + 174576,3 T$$

Como o comprimento de onda reduzido depende tanto da densidade de elétrons quanto da temperatura do plasma (Equação 2.13), o método mais assertivo para obtenção da densidade de elétrons é mediante a utilização de algum algoritmo de otimização computacional, como, por exemplo, o Solver¹.

2.1.4.2 Equação de Saha-Boltzmann

Muitas vezes não é possível obter a densidade de elétrons, por meio da Equação 2.12, seja pelo fato de o espectrômetro utilizado não possuir a região da emissão do hidrogênio em 656,6 nm, ou por existir, às vezes, muita interferência de outras linhas nesta região do espectro, impossibilitando a estimativa de $\Delta \lambda_H$. Nesses casos, o método recomendado é por intermédio da Equação de Saha-Boltzmann (SB). Este método consiste basicamente em isolar

¹ **LibreOffice Solver**. Informações em: <<https://help.libreoffice.org/latest/pt-BR/text/scalc/01/solver.html>>

o fator N^a da Equação 2.6, obter os valores para as densidades das populações atômicas (N^{aI}) e iônicas (N^{aII}), e substituir esses valores na equação 2.4. Aplicando o logaritmo em ambos os lados dessa nova equação, é possível chegar à relação:

$$\ln \left[\frac{I^{\alpha I} F(\lambda)^{\alpha I} g_k^{\alpha II} A_{ki}^{\alpha II}}{I^{\alpha II} F(\lambda)^{\alpha II} g_k^{\alpha I} A_{ki}^{\alpha I}} \right] = \ln \left[\frac{N_e h^3}{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}} \right] - \frac{E_k^{\alpha I} - E_k^{\alpha II} - E_{ion}^{\alpha}}{k_b T} \quad (2.14)$$

Note-se que, similar à Equação 2.8, a Equação 2.14 também pode ser expressa como uma reta, na forma $y_{SB} = a_{SB}x_{SB} + b_{SB}$, em que os fatores são:

$$\begin{aligned} y_{SB} &= \ln \left[\frac{I^{\alpha I} F(\lambda)^{\alpha I} g_k^{\alpha II} A_{ki}^{\alpha II}}{I^{\alpha II} F(\lambda)^{\alpha II} g_k^{\alpha I} A_{ki}^{\alpha I}} \right] \\ x_{SB} &= E_k^{\alpha I} - E_k^{\alpha II} - E_{ion}^{\alpha} \\ a_{SB} &= \frac{-1}{k_B T} \\ b_{SB} &= \ln \left[\frac{N_e h^3}{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}} \right] \end{aligned} \quad (2.15)$$

Assim, escolhendo uma espécie com diversas emissões atômicas e iônicas visíveis no espectro LIBS, é possível fazer um espectro do logaritmo das suas intensidades com relação à diferença entre suas energias. Por meio dos coeficientes angular (a_{SB}) e linear (b_{SB}) desse gráfico, é possível, então, obter tanto a temperatura do plasma (T) quanto a densidade de elétrons (N_e), de acordo com as Equações 2.16 e 2.17.

$$T = \frac{-1}{k_B a_{SB}} \quad (2.16)$$

$$N_e = \frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp(b_{SB}) \quad (2.17)$$

2.2 LIBS APLICADO À ANÁLISE FOLIAR

Para o desenvolvimento das plantas, de forma saudável, é necessário que os macro e micronutrientes estejam em quantidades adequadas (tais quantidades variam de acordo com a

espécie e o cultivar). Para saber se há necessidade de adicionar nutrientes na forma de fertilizante, além das análises de solos é preciso avaliar o estado nutricional da planta. Para isso, é feito o diagnóstico foliar (ROY, 2006).

Para realizar o diagnóstico foliar, utilizam-se métodos que possuem como técnicas de análises ICP-OES ou ICP-MS; para isso, é necessária a digestão ácida, a fim de converter a amostra sólida em solução, assim tornando-a compatível com o sistema de introdução dessas técnicas (GUERRA, 2013; HUSTED, 2011). Como o procedimento de preparo das amostras é a etapa da sequência analítica mais crítica, e que demanda mais tempo, técnicas como LIBS vêm sendo exploradas para análise quantitativa de macro e micronutrientes em plantas. Porém, ainda é um desafio desenvolver métodos de calibração em LIBS, uma vez que a técnica sofre muito com o efeito de matriz, especialmente em matrizes complexas como folhas. Por isso, têm sido empregadas diversas estratégias para a construção de modelos de quantificação de nutrientes em material vegetal.

Métodos para a determinação de macro e micronutrientes utilizando LIBS têm sido desenvolvidos utilizando materiais de referências certificados (CRM's) para a construção da curva de calibração, e os resultados obtidos concordam com os resultados obtidos com ICP-OES (TREVIZAN, 2009). Para o diagnóstico foliar com LIBS, tem sido empregado como preparo das amostras a lavagem, secagem, pré-moagem utilizando moinho de facas, moagem com moinho de bolas ou criogênico, para garantir a sua homogeneidade. Então, as amostras na forma de pó são convertidas em pastilhas, utilizando-se uma prensa hidráulica. O emprego da moagem criogênica tem mostrado um aumento de até 50% no sinal de emissão dos analitos (DA SILVA GOMES, 2011).

Em trabalho recente, as áreas das linhas emissão de Ca, K e Mg do espectro LIBS, para folhas de soja, foi correlacionada com as concentrações determinadas desses elementos por FAAS, e os elevados valores de desvio padrão foram atribuídos ao desempenho quantitativo escasso da técnica de referência (RANULFI, 2018). Como nem sempre é possível obter modelos univariados, a modelagem multivariada, como regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR ou simplesmente PLS) com intervalo tem sido empregada para a seleção da melhor região espectral. Essa estratégia é usada quando um alto número de linhas

de emissão está disponível para um analito. O pré-processamento espectral pode fornecer aos modelos PLS melhorias em relação à sua capacidade de previsão e uma maior flexibilidade para o ajuste, e, assim, minimiza os efeitos de matrizes, flutuações do plasma e desvios instrumentais (NUNES, 2010).

Além de sistemas LIBS operando com laser de nanosegundos, tem sido empregado, para análise quantitativa de nutrientes em folhas, LIBS com laser de femtossegundo com modelagem univariada e multivariada, como a regressão PLS. Os resultados mostram que, independente da modelagem de calibração, o laser de femtossegundo tem apresentado melhor desempenho em relação à precisão dos métodos, devido ao menor tempo de pulso e à maior reprodutibilidade da cratera gerada (e do material ablado). Foi constatado também que medidas realizadas com laser de femtossegundo são menos dependentes da composição química das matrizes (DE CARVALHO, 2015).

Devido à baixa sensibilidade da técnica LIBS em condições básicas, estratégias têm sido desenvolvidas para aprimorar o sinal LIBS emitidos por vários elementos em diferentes matrizes (NICOLODELLI, 2015). Dentre essas estratégias, uma que tem recebido muita atenção é a utilização de DP-LIBS, que tem mostrado que, na geometria ortogonal de aquecimento, foi possível aumentar em até 155 vezes o sinal de LIBS com um único laser (NICOLODELLI, 2017).

2.3 SOFTWARES PARA ANÁLISE DE ESPECTROS LIBS

Mesmo com todas as vantagens no uso da técnica LIBS para a análise de amostras agroambientais, como solos, folhas e fertilizantes, ainda existem desafios a serem superados. Seu uso ainda é relativamente limitado se comparado com outras técnicas de referência já citadas (como FAAS, ICP e CHNS). Isso se deve, em parte, aos limites de detecção mais altos da técnica, o que a torna menos sensível para detectar baixas concentrações de elementos. Outra grande dificuldade para seu amplo uso é, certamente, a complexidade para se tratar o sinal espectral obtido com LIBS.

De forma geral, aqueles que trabalham com LIBS, seja SP ou DP, comumente desenvolvem as próprias ferramentas para trabalhar o sinal medido e extrair resultados satisfatórios. No entanto, essa prática tem como efeito fazer com que os usuários da técnica sejam cada vez mais especializados, não somente com relação ao uso da instrumentação, mas também com ferramentas científicas de análise de dados, como o RStudio², MATLAB³, OriginLab®⁴, Weka⁵, entre outros. Embora esses SW sejam ferramentas poderosas para a análise de sinais, eles não são uma ferramenta dedicada para a análise de espectros LIBS.

No geral, apenas empresas que fabricam equipamentos LIBS entregam aos seus clientes algum tipo de SW de tratamento de dados, ainda que as suas funcionalidades sejam limitadas. Como alguns exemplos, temos a Marwan Technology⁶ e sua aplicação **LIBS++**, a Applied Spectra⁷ e seu conjunto de ferramentas **ASI chemometric**, a Ocean Insight⁸ e o **SPECLINE-AMS** e a StellarNet⁹ com o **SpectraWiz-ID**. Softwares livres (*open-source*) ou até mesmo gratuitos, todavia sem liberação de código fonte (*freeware*), focados exclusivamente na análise de espectros LIBS, são praticamente inexistentes.

Ao se pesquisar na literatura, em portais renomados – como por exemplo *Web of Science*¹⁰, *ResearchGate*¹¹ ou Portal Periódicos CAPES¹² – as palavras-chave “software” e “LIBS”, pouquíssimos resultados são retornados. Um dos trabalhos com maior visibilidade é o publicado por CASTRO J. P. e PEREIRA-FILHO (2016), o qual, além de explicitar diversas estratégias de tratamento de espectros LIBS, disponibiliza gratuitamente uma coleção de *scripts* de análise para MATLAB. No entanto, ainda assim o analisador necessita ter conhecimento prévio da ferramenta MATLAB (ou Octave¹³), para utilizar tais *scripts*. De modo geral, apenas em um trabalho (SILVA, 2017) foi possível encontrar um nível de maior

2 **RStudio**. Disponível em: <<https://www.rstudio.com/>>

3 **MathWorks® MATLAB**. Disponível em: <<https://www.mathworks.com/products/matlab>>

4 **OriginLab®**. Disponível em: <<https://www.originlab.com/>>

5 **Weka 3**. Disponível em: <<https://www.cs.waikato.ac.nz/ml/weka/>>

6 **Marwan Technology**. Informações em: <<http://www.marwan-technology.com>>

7 **Applied Spectra**. Informações em: <<https://appliedspectra.com/>>

8 **Ocean Insight**. Informações em: <<https://www.oceaninsight.com/>>

9 **StellarNet**. Informações em: <<https://www.stellarnet.us/>>

10 **Clarivate WoS**. Disponível em: <<https://www.webofscience.com>>

11 **ResearchGate**. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/>>

12 **Portal de Periódicos**. Disponível em: <<https://www.periodicos-capes-gov-br.ezl.periodicos.capes.gov.br/>>

13 **GNU Octave**. Disponível em: <<https://octave.org/>>

detalhe em termos do funcionamento de um SW para análise de espectros LIBS, desde o delineamento de suas funcionalidades, interfaces de usuário, algoritmos e testes de uso.

Dessa forma, para que a técnica LIBS se torne cada vez mais consolidada, existe não só a necessidade de melhoria de parâmetros de medição, com novos equipamentos, materiais e configurações de sistemas LIBS, como também de softwares que permitam que a comunidade científica, como um todo, se beneficie de métodos de análise espectral de modo simples, rápido e intuitivo.

3 HIPÓTESES E OBJETIVOS

3.1 HIPÓTESE DO TRABALHO

A técnica LIBS é bastante atraente por viabilizar medidas sem a necessidade de preparo químico da amostra. Entretanto, cada tipo de amostra possui efeitos de matriz no sinal, o que torna a análise espectral LIBS muito complexa. Em geral, cada matriz leva a uma estratégia específica para construção de modelos de quantificação. Este trabalho pretende avaliar se é possível criar um modelo único para quantificação multielementar foliar, independente da espécie vegetal ou cultivar que esteja sendo amostrado.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivos gerais

Os objetivos deste trabalho são dois: 1) desenvolver um software que possibilite a análise de espectros LIBS de um modo intuitivo e simplificado, contribuindo assim para a maior disseminação da técnica, tanto no meio científico quanto no empresarial; e 2) analisar amostras de folhas de três espécies vegetais (cana, soja e café) utilizando sistemas DP-LIBS e SP-LIBS, a fim de gerar modelos de quantificação para macro e micronutrientes, multicultivar e multiespécie.

3.2.2 Objetivos específicos

Para atingir os objetivos gerais, este trabalho tem como objetivos específicos:

- (a) Verificar modos de predição de nutrientes em espectros LIBS, bem como outras ferramentas auxiliares em análise de sinais;

- (b) Avaliar diversos tipos de tratamento espectrais em LIBS, como remoção de *outliers*, isolamento de linhas de emissão, correções de linha de base, normalizações e ajuste de linhas espectrais;
- (c) Criar um software dedicado para a análise de espectros LIBS, que tenha implementado, nativamente, as ferramentas explicitadas em (a) e (b);
- (d) O software criado deve, mandatoriamente, possuir interface de usuário gráfica, simples e intuitiva, bem como ser programado utilizando ferramentas livres, de modo que toda a comunidade científica possa se beneficiar dos métodos desenvolvidos;
- (e) Delinear um método simplificado e reproduzível para preparo de amostras para sistemas LIBS;
- (f) Gerar modelos de calibração para todas as amostras em um mesmo grupo (multiespécie);
- (g) Calcular parâmetros de qualidade dos modelos, como coeficiente de determinação (R^2), correlação entre técnica de referência e valor predito por LIBS (R) e raiz do erro quadrático médio (RMSE) (note-se que é importante, também, que o software seja capaz de gerar automaticamente essas métricas); e
- (h) Documentar o método de análise e avaliar resultados, a fim de comprovar a hipótese do trabalho.

4 DESCRIÇÃO DA INSTRUMENTAÇÃO

Para desenvolver os métodos de quantificação de nutrientes em amostras de folhas – tal qual proposto nos Objetivos – é necessário primeiramente estabelecer quais os equipamentos/sistemas LIBS a serem utilizados nesse trabalho.

Como já foi dito no Capítulo 2, existem diversos tipos de equipamentos e configurações passíveis de serem montadas. Neste trabalho, utilizaremos 2 sistemas distintos: um SP-LIBS (pulso único), automatizado e idealizado para uma escala comercial; e um DP-LIBS (pulso duplo), mais potente, com maior resolução, mas não automatizado, cujo maior uso é no campo da pesquisa científica.

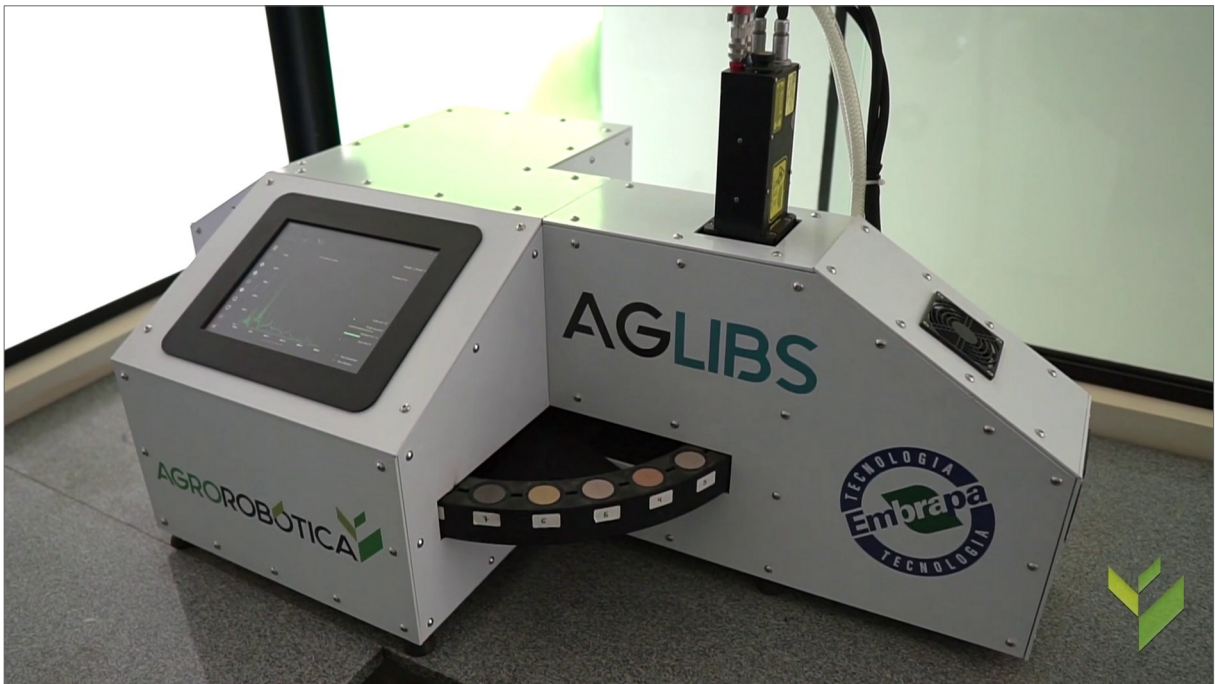
4.1 SP-LIBS

O SP-LIBS utilizado neste projeto foi desenvolvido por intermédio de uma parceria, nos moldes de inovação aberta, entre a Embrapa Instrumentação¹⁴ e a empresa de tecnologia nacional Agrorobótica Fotônica em Certificações Ambientais S/A¹⁵. Nomeado AGLIBS, este equipamento foi criado tendo como foco a operação em escala comercial.

14 **Embrapa Instrumentação**. Informações em: <<https://www.embrapa.br/instrumentacao>>

15 **Agrorobótica**. Informações em: <<https://agrorobotica.com.br/>>

Figura 4.1: Sistema SP-LIBS AGLIBS



Fonte: Agrorobótica.

O sistema AGLIBS ilustrado na Figura 4.1 é composto de um laser Q-switched de Nd:YAG, pulsado, emitindo em 1064 nm, com energia de pulso de 100 mJ. A faixa de detecção espectral varia desde o ultravioleta profundo (190 nm) até o infravermelho médio (950 nm), com resolução espectral de 0,1 nm.

Para poder operar em escala comercial, o AGLIBS tem estritamente delineado não somente a análise, mas todo o processo de preparo de amostras, incluindo um moinho automatizado para controle da granulometria das amostras, bem como uma prensa hidráulica automatizada para o preparo das pastilhas a serem medidas no sistema; no caso, todas as amostras devem ser submetidas à mesma pressão, no mesmo intervalo de tempo, além de possuir 3 cm de diâmetro, podendo ser vistas na Figura 4.2.

Figura 4.2: Amostras e porta amostra do sistema AGLIBS

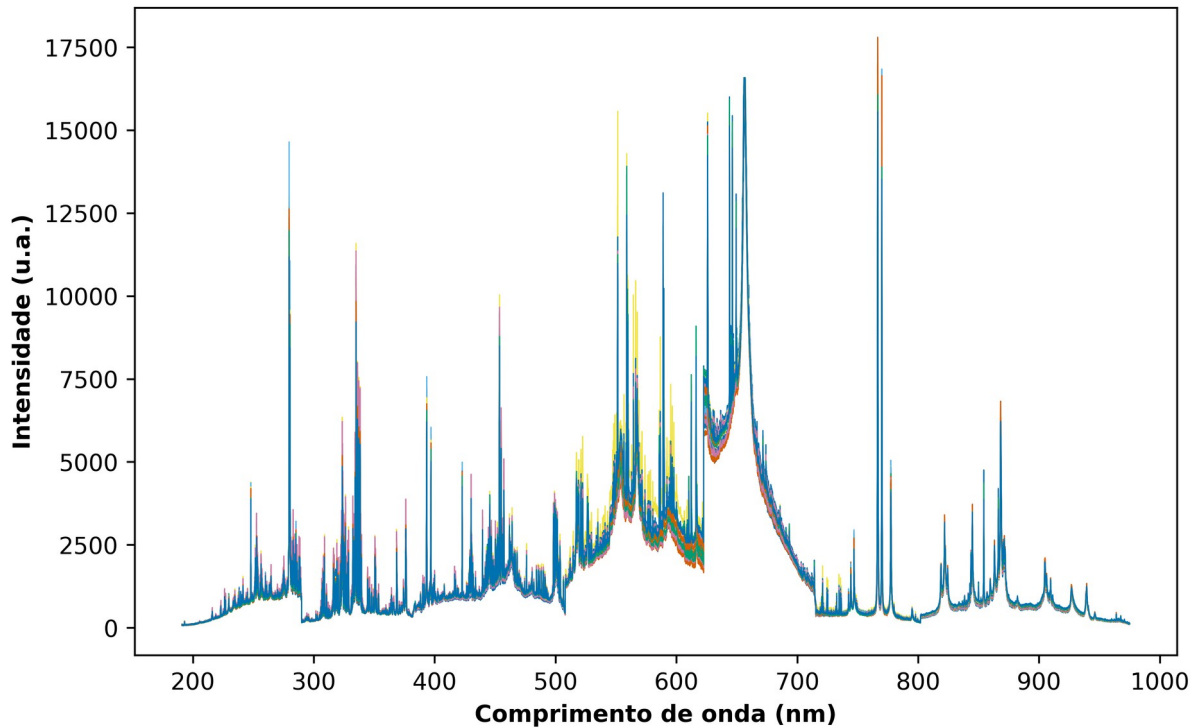


Fonte: Agrorobótica.

O equipamento possui também um sistema de autoalimentação de amostras, o que o permite obter uma alta quantidade de espectros, automaticamente. Esse mecanismo é composto de um carrossel, onde podem ser dispostas 30 amostras de uma vez. O sistema, então, efetua os disparos nas amostras (55 tiros por amostra) e movimenta o carrossel para a próxima posição, até medir todas as amostras. Ao final, obtêm-se os espectros com os dados da medição. O rendimento do sistema é de 3 amostras por minuto.

Devido às características do sistema espectral, um espectro típico medido no AGLIBS é da forma de uma matriz de 14336 linhas por 56 colunas, onde a primeira é o comprimento de onda, em nanômetros, e as demais os valores das contagens da CCD para cada um dos 55 tiros. Um espectro típico de folhas para o AGLIBS pode ser visualizado na Figura 4.3:

Figura 4.3: Espectro típico de folhas medido no sistema AGLIBS



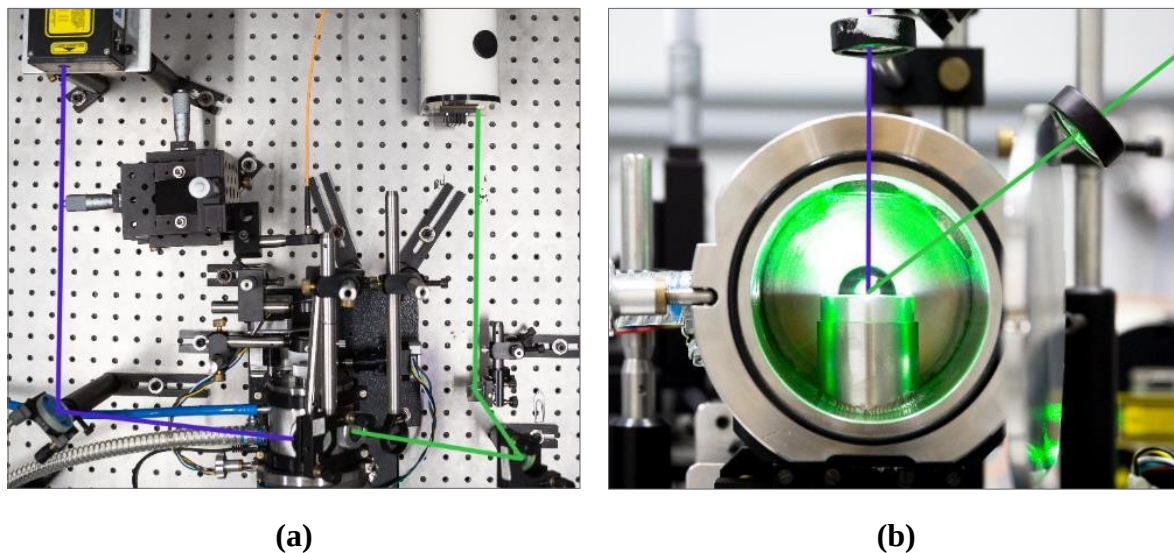
Fonte: De autoria própria.

4.2 DP-LIBS

O sistema DP LIBS utilizado no trabalho é composto por 2 lasers Q-switched de Nd:YAG, pulsados, da marca Quantel, sendo um de 1064 nm (Ultra), e outro operando a 532 nm (Brilliant). O modelo Ultra possui energia máxima de 50 mJ, pulso de duração de 8 ns, e taxa de repetição de 20 Hz; o modelo Brilliant possui energia máxima de 180 mJ, pulso de duração de 4 ns, e taxa de repetição de 10 Hz.

A amostra fica em uma câmara de ablação, com uma abertura frontal com trava, permitindo a operação em ambiente controlado, além de 3 janelas de quartzo, onde uma permite a incidência do laser perpendicular à amostra, outra a incidência a aproximadamente 45° e, por fim, a última janela para a coleta em ângulo rasante. A Figura 4.4 mostra o caminho óptico dos dois lasers em duas vistas, bem como a fibra óptica (laranja) de coleta do sinal.

Figura 4.4: Caminho óptico dos lasers Ultra (roxo) e Brilliant (verde), em vista superior (a) e frontal (b)



Fonte: Embrapa Instrumentação. Elaborado pelo autor.

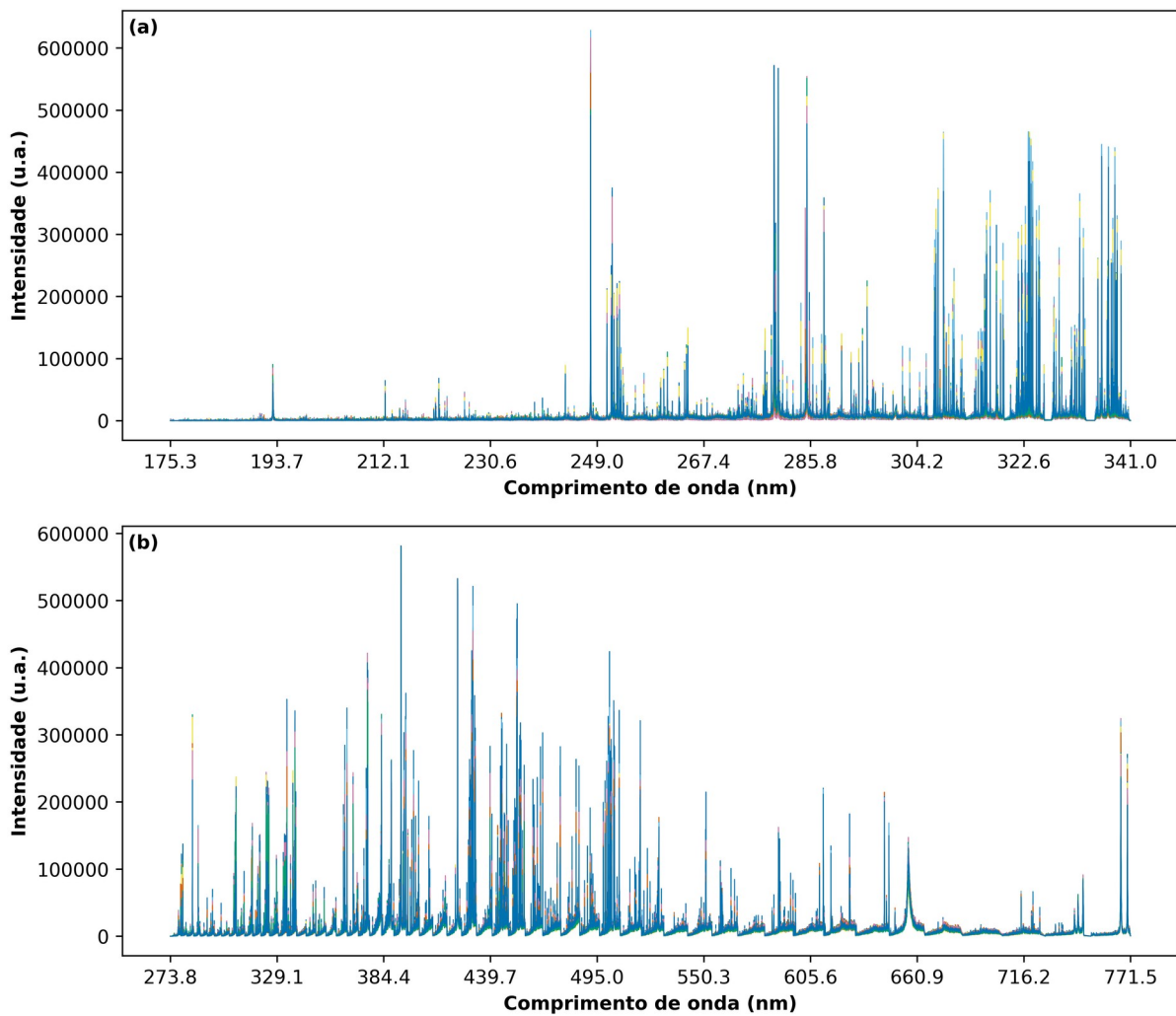
O feixe do laser Ultra é redirecionado até a amostra por meio de dois espelhos de comprimento de onda adequados (1064 nm), o primeiro com 37,8 mm e o segundo com 25,4 mm de diâmetro, focalizado na amostra por uma lente convergente de bk-7, de 25,4 mm de diâmetro e 100 mm de distância focal, com revestimento antirreflexo. Já o feixe do laser Brilliant é redirecionado até a amostra por intermédio de um prisma reto e um espelho de comprimento de onda adequado (532 nm), com diâmetro de 25,4 mm, focalizado na amostra por uma lente convergente de bk-7, de 25,4 mm de diâmetro e 100 mm de distância focal, sem revestimento antirreflexo.

O plasma gerado é coletado por uma fibra ótica e levado até um espectrômetro com arranjo Echelle, Aryelle Butterfly 400 (Lasertechnik Berlin), equipado com uma ICCD com 1024 x 1024 pixels, operando em duas bandas espectrais: uma na região do ultravioleta (UV, 176 até 341 nm), com resolução espectral de 13-24 pm, e outro na região VIS (espectro visível, 274 até 771,5 nm), com resolução espectral de 29-80 pm.

A sincronização entre os tempos de atraso entre os disparos dos lasers, bem como o início da coleta do espectrômetro, é feita por meio de um gerador de delay Quantum Composers 9618. Por fim, o espectro é obtido por utilizando o programa do fabricante do

espectrômetro, Sophi, que permite configurar diversas opções para a medição, como tempo de exposição, janela e ganho. A Figura 4.5 mostra um espectro característico medido no DP-LIBS de uma amostra de folha: em (a) a amostra medida na região UV, em (b) a mesma amostra na região VIS.

Figura 4.5: Espectro característico de uma amostra de folha medido no DP-LIBS nas regiões UV (a) e VIS (b)



Fonte: De autoria própria.

5 TÉCNICA DE REFERÊNCIA

Conforme dito na seção 2.2, mesmo com todas as vantagens associadas à técnica LIBS, existem diversos desafios para obter, de fato, boas predições para os elementos detectados em uma amostra. Isso se dá principalmente devido aos efeitos de matriz, que dificultam a capacidade de obtenção de brancos de calibração e, conseqüentemente, de gerar curvas de calibração universais.

Embora existam estratégias para contornar esses problemas (BORDUCHI, 2019; UNNIKRISSHANNAN, 2012), o mais usual é empregar a compatibilização de matriz (MMC, do inglês *Matrix-matching Calibration*), em que se trabalha com um conjunto de amostras conhecidas, possuindo suas caracterizações utilizando uma técnica de referência bem estabelecida. Geram-se modelos de quantificação para aquele tipo específico de matriz, e se utilizam esses modelos/curvas para, então, predizer um grande número de amostras.

Neste trabalho, utilizou-se como técnica de referência o ICP-OES (espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente), uma técnica muito consolidada, tanto no meio acadêmico quanto na indústria. Ela consiste na utilização de uma atmosfera de argônio altamente energético para induzir a formação de um plasma na amostra, chegando a temperaturas da ordem de 10000 K. Similar ao LIBS, os átomos são ionizados e, posteriormente, emitem fótons em comprimentos de onda característicos de cada elemento da tabela periódica.

Entretanto, diferentemente do LIBS, para que possam ser medidas em um ICP-OES, as amostras devem passar por um laborioso preparo, sendo necessário estarem dissolvidas em meio aquoso. Essa dissolução ocorre, geralmente, por digestão em bloco aberto, bloco fechado com retroalimentação, ou assistida por micro-ondas.

Neste capítulo, iremos abordar o preparo das amostras para digestão assistida por micro-ondas, bem como as suas medidas no equipamento ICP-OES de bancada.

5.1 DIGESTÃO DAS AMOSTRAS EM MICRO-ONDAS

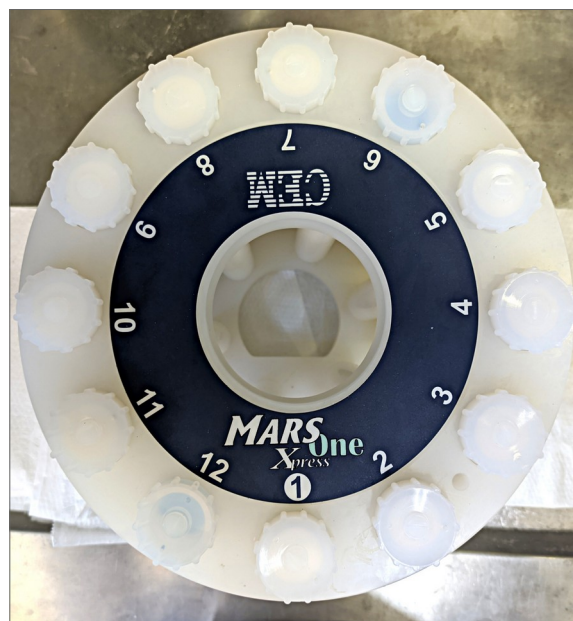
O processo de digestão assistida por micro-ondas é muito utilizado para a caracterização de amostras aquosas, não somente em ICP-OES, mas também em FAAS (ACAR, 2016) e ICP-MS (CHAN, 2003), para os mais variados tipos de amostras (MATOSO, 2008; CASTRO, J., 2009; MARKANDEYA, 2013 e CANBAY, 2017). Em geral, consiste no uso de algum ácido forte (comumente ácido nítrico, HNO₃), para digestão em alta pressão e alta temperatura.

Neste trabalho, foi utilizado ácido nítrico 65% PA da marca QHEMIS (referência QHA006-1L), em conjunto com o micro-ondas *Mars One* da CEM (Figura 5.1). Esse equipamento possui uma bandeja rotativa com a capacidade de 12 tubos de Teflon de 55 mL (5.1b), permitindo assim a análise de 11 amostras por rodada e mais uma para o branco da análise.

Figura 5.1: Sistema de digestão em microondas CEM Mars One (a) e bandeja rotativa contendo os tubos de ensaio (b)



(a)



(b)

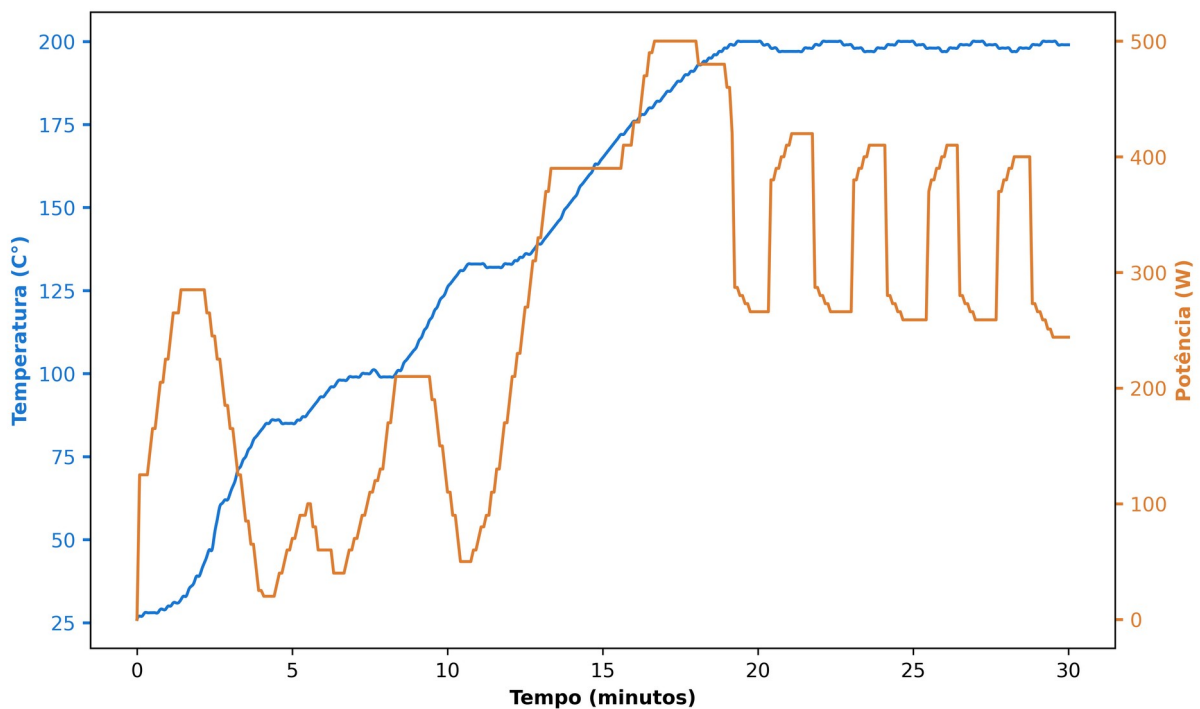
Fonte: De autoria própria.

O Mars One possui diversos tipos de programas pré-delineados. Para a análise de plantas/folhas, utiliza-se a rotina *Plant Material*, de acordo com o seguinte procedimento:

1. Com o auxílio de uma balança de precisão, tarar a balança com o peso do tubo;
2. Adicionar aproximadamente 200 mg de material, fazendo registro do valor exato;
3. Utilizando uma pipeta, adicionar 10 mL de ácido nítrico para o tubo;
4. Fazer o mesmo procedimento para mais 10 tubos de ensaio;
5. O último tubo de ensaio, completar apenas com os 10 mL de ácido nítrico;
6. Colocar todos os tubos no carrossel e este no micro-ondas;
7. Selecionar *RUN / Plant Material* no programa de digestão;
8. Monitorar o andamento do processo, que demora 45 minutos.

Durante o processo de digestão, o equipamento opera em forma de uma rampa e patamar, controlando a potência do micro-ondas para garantir a operação ideal do sistema. Como, durante a execução, o equipamento salva os dados de operação, foi possível gerar um gráfico de operação, descrito na Figura 5.2.

Figura 5.2: Curva de funcionamento do sistema durante a execução da rotina Plant Material



Fonte: De autoria própria.

Na primeira parte do processo (de 0 a 20 minutos), há a etapa de aquecimento, em que a temperatura dos tubos é sutilmente elevada até o patamar de 200 °C. Chegando a esse valor, o equipamento faz um controle fino da potência, para manter a temperatura em torno dos 200 °C por mais 10 minutos. Após esse tempo, a potência cai a zero e o sistema continua em funcionamento por mais 15 minutos, até a temperatura ficar abaixo de 100 °C.

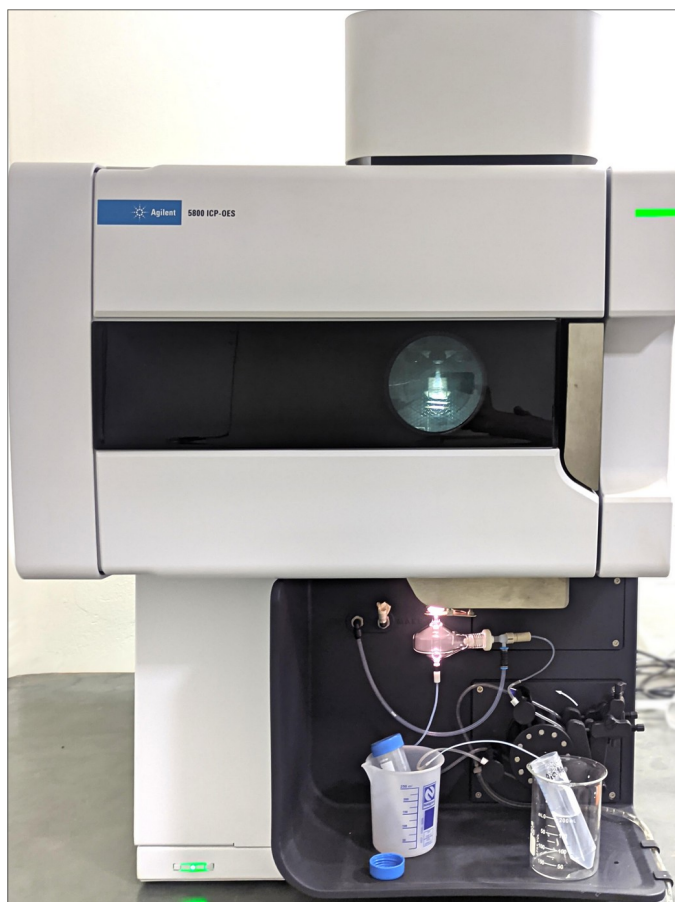
Finalizadas as etapas 1 a 8, é necessário esperar pelo menos mais 5 minutos (preferencialmente 10) para que o material esfrie a ponto de não ser perigoso o seu manuseio. Em uma capela, abrir cuidadosamente os tubos e transferir o material para tubos falcon previamente esterilizados e identificados. Por fim, como o ácido utilizado na digestão é muito concentrado, o material final é avolumado até 50 mL com água MilliQ®.

Após essas etapas, os extratos da digestão já estão prontos para serem lidos no ICP-OES.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS NO ICP-OES

A partir dos extratos obtidos da digestão, é possível fazer a caracterização dos elementos por meio do ICP-OES. Conforme já dito, o ICP-OES é uma técnica óptica, na qual as intensidades das emissões atômicas e iônicas são obtidas por intermédio de um equipamento fotodetector (comumente do tipo CCD) e relacionadas com a concentração desse elemento na amostra. Diferentemente do LIBS, os efeitos relacionados à matriz da amostra são significativamente atenuados devido ao fator de homogeneidade do material atomizado (as amostras são sempre lidas no mesmo estado, aquoso), sendo possível, então, utilizar padrões laboratoriais (geralmente comerciais) para a compatibilização de matrizes aquosas e construir um modelo de calibração do instrumento que permita quantificar os analitos. Neste trabalho, o equipamento utilizado foi o ICP-OES modelo 5800 (Figura 5.3), da Agilent.

Figura 5.3: ICP-OES Agilent modelo 5800



Fonte: De autoria própria.

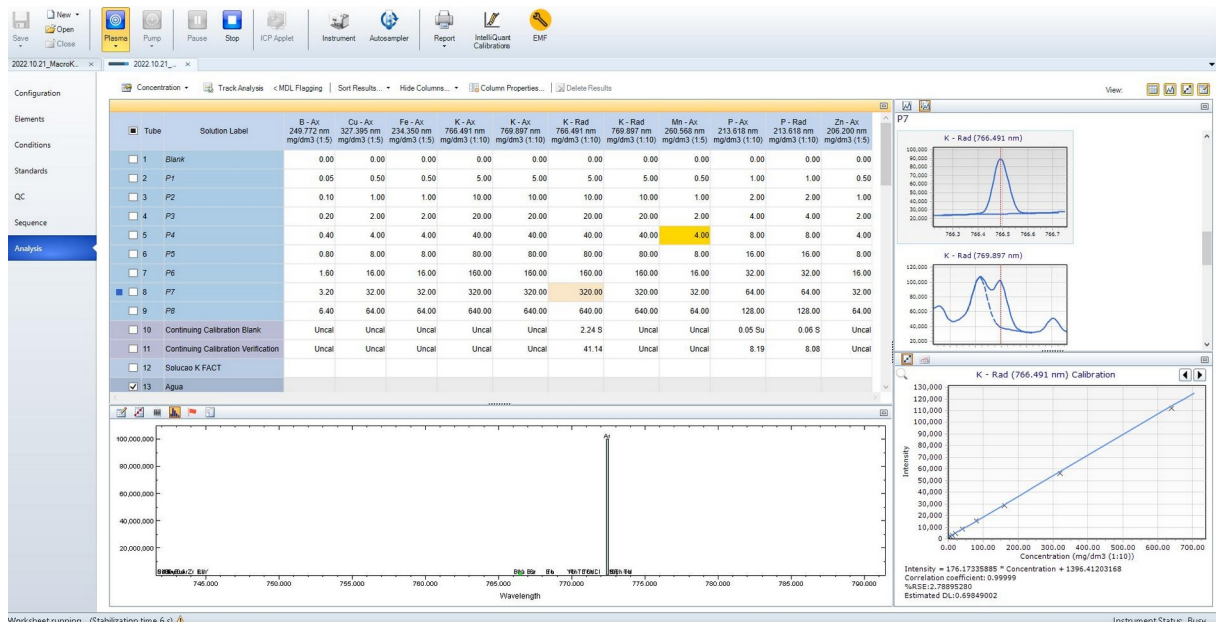
O 5800 ICP-OES permite detectar até 70 elementos diferentes em uma mesma amostra, com um limite de detecção próximo de 0,00001 % de concentração de analito na amostra. Pode detectar linhas de emissão desde o ultravioleta (167 nm) até o infravermelho (785 nm). Ele opera com Ar 4.7, ou seja, com pelo menos 99,997% de pureza. Podemos descrever seu funcionamento geral nos seguintes passos:

1. Insere-se um fino tubo na amostra que se deseja caracterizar;
2. Esse tubo passa por uma bomba peristáltica, garantindo um fluxo contínuo do material para um nebulizador;
3. No nebulizador, a amostra é misturada com gás Ar, formando uma leve névoa;

4. O material é então levado para a câmara de nebulização, que homogeneiza a névoa com o argônio. Devido à pressão exercida pelo fluxo do gás Ar, o material é transferido para a tocha¹⁶;
5. Na tocha, um sistema de bobinas de rádiofrequência (podendo operar em 27 ou 40 MHz) transferem energia para a pluma, gerando um plasma;
6. A luz emitida pelo plasma é então lida pelo fotodetector, podendo operar em duas vistas: radial e axial;
7. As linhas de emissão de interesse são exibidas no software de medição e, em conjunto com uma curva calibrada anteriormente, fornece o valor da concentração na amostra.

Na Figura 5.4, é possível ver um pico de emissão de potássio em 766,49 nm, bem como sua respectiva curva de calibração.

Figura 5.4: Curva de calibração para o K, usando a linha de emissão em 766,49 nm medido na geometria radial



Fonte: De autoria própria.

16 Vale ressaltar um ponto: a geometria da câmara separa as gotículas por massa, de modo que majoritariamente as menores – e mais próximas do centro – são as captadas para a tocha.

O software de medição, ICP Expert¹⁷, exporta os dados da análise em forma de planilha, salvando a curva de calibração de cada elemento analisado, bem como os valores das intensidades detectadas por cada linha de emissão. De posse dos coeficientes da curva de calibração (uma reta, no caso, como pode ser visto na Figura 5.4), é possível obter os valores em concentração da amostra. Uma observação sobre o equipamento 5800: caso seja necessário medir em ambas geometrias, axial e radial, é necessário fazer duas aferições, pois a medição não é concomitante.

17 **ICP Expert Software.** Disponível em:
<<https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-software/icp-expert-software>>

6 AMOSTRAS

Para podermos avaliar os objetivos específicos deste trabalho, principalmente os itens (e) e (f) da seção 3.2.2, fez-se necessário um amplo conjunto de amostras, que engloba diversas espécies vegetais, diversos cultivares, alta variabilidade nutricional, além de variados métodos de análise e preparo de amostras. Por isso, foram utilizadas amostras de café, de cana-de-açúcar e de soja, bem como os equipamentos SP e DP-LIBS. Ambos os conjuntos foram obtidos por meio de uma parceria entre o Laboratório de Óptica e Fotônica da Embrapa Instrumentação e a empresa de análise agroambientais Agrorobótica.

6.1 PRIMEIRO CONJUNTO DE AMOSTRAS

O primeiro conjunto de amostras, doravante denominado **Conjunto 1**, tem como foco ser um conjunto “ouro” de análise, com um preparo de amostras mais elaborado, para ser medido no equipamento DP-LIBS. É um conjunto composto por 60 amostras de folhas, formado por dois grupos: um com 30 folhas de cana-de-açúcar e outro com 30 folhas de soja. As amostras foram escolhidas aleatoriamente, englobando fazendas e cultivares distintos.

Todas as amostras foram previamente secadas em estufa, moídas, utilizando-se um moinho de facas até uma granulometria de 20 MESH (0,85 mm) e armazenadas em sacos de papel contendo aproximadamente 2g de cada amostra. A Figura 6.1 mostra uma amostra de folha de cana-de-açúcar em seu estado de recebimento.

Figura 6.1: Amostra de folha no estado de recebimento



Fonte: De autoria própria.

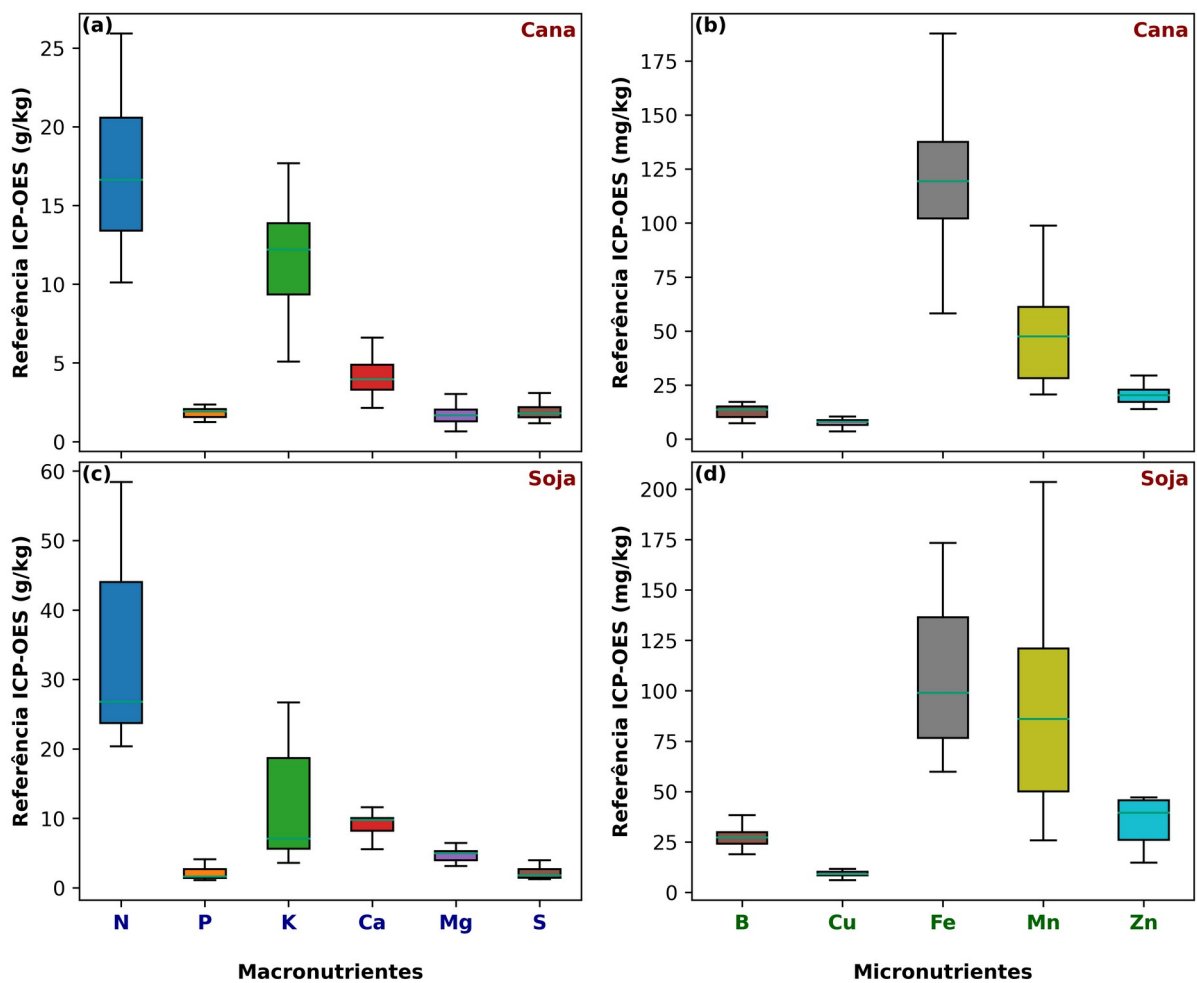
6.1.1 Técnica de referência e informações nutricionais das amostras do Conjunto 1

As amostras do Conjunto 1 foram recebidas juntamente com seus dados nutricionais, onde todos os elementos — à exceção do Nitrogênio, que foi medido por meio de titulometria — foram caracterizados por intermédio da técnica ICP-OES, com digestão em ácido com bloco aberto. Os elementos caracterizados foram:

- Boro – B;
- Cálcio – Ca;
- Cobre – Cu;
- Ferro – Fe;
- Potássio – K;
- Magnésio – Mg;
- Manganês – Mn;
- Nitrogênio – N;
- Fósforo – P;
- Enxofre – S; e
- Zinco – Zn.

A Figura 6.2 ilustra (em formato de diagrama de caixa, ou *boxplot*) a concentração dos elementos caracterizados para as amostras de cana e de soja do Conjunto 1. Optou-se pelo uso do *boxplot*, ao invés de tabelas para a exibição dos valores nutricionais, devido ao fato de que esse tipo de gráfico permite resumir as informações em um único diagrama, facilitando a comparação dos dados entre os conjuntos de amostras. Além disso, os *boxplots* ajudam a identificar possíveis valores discrepantes, tornando a análise dos dados mais clara e objetiva. Entretanto, os valores individuais de cada amostra podem ser conferidos nas Tabelas A.1 e A.2 do APÊNDICE A.

Figura 6.2: Boxplot ilustrando as concentrações dos nutrientes para as amostras de cana (a-b) e soja (c-d) do Conjunto 1



Fonte: De autoria própria.

6.1.2 Preparo das amostras para medidas no sistema DP-LIBS

Devido à limitação da área de análise do LIBS ser em uma região muito pequena da amostra (na ordem de μm^2), é essencial que o material seja homogeneizado antes da leitura. Para amostras foliares, um protocolo proposto por Ranulfi et al. (2018) recomenda a moagem das folhas até a granulometria de 60 MESH ($250\ \mu\text{m}$) utilizando nitrogênio líquido para congelar as amostras durante o processo de preparação. Esse método permite a obtenção de um pó fino de folha, que pode ser facilmente passado em peneira, otimizando a preparação das amostras para análise com LIBS.

No entanto, em face do número de amostras e longo tempo de preparo, foi realizada uma simplificação no protocolo descrito, com a seguinte adaptação: pesou-se a massa total da amostra no início da moagem e, com o almofariz e pistilo (Figura 6.3a), – assistido pelo método criogênico – era feita a moagem. Na sequência, as amostras eram peneiradas a 60 MESH (Figura 6.3b). A cada processo de peneiramento, a massa que passava pela peneira era pesada novamente, e, ao se atingir 70% da massa inicial, todo o conteúdo era finalmente misturado. Dessa forma, foi possível garantir que pelo menos 70% do material estava a 60 MESH, e os 30% restantes estavam em uma granulometria inferior à original.

Figura 6.3: Almofariz e pistilo (a) e peneira de 60 MESH (b)



Fonte: De autoria própria.

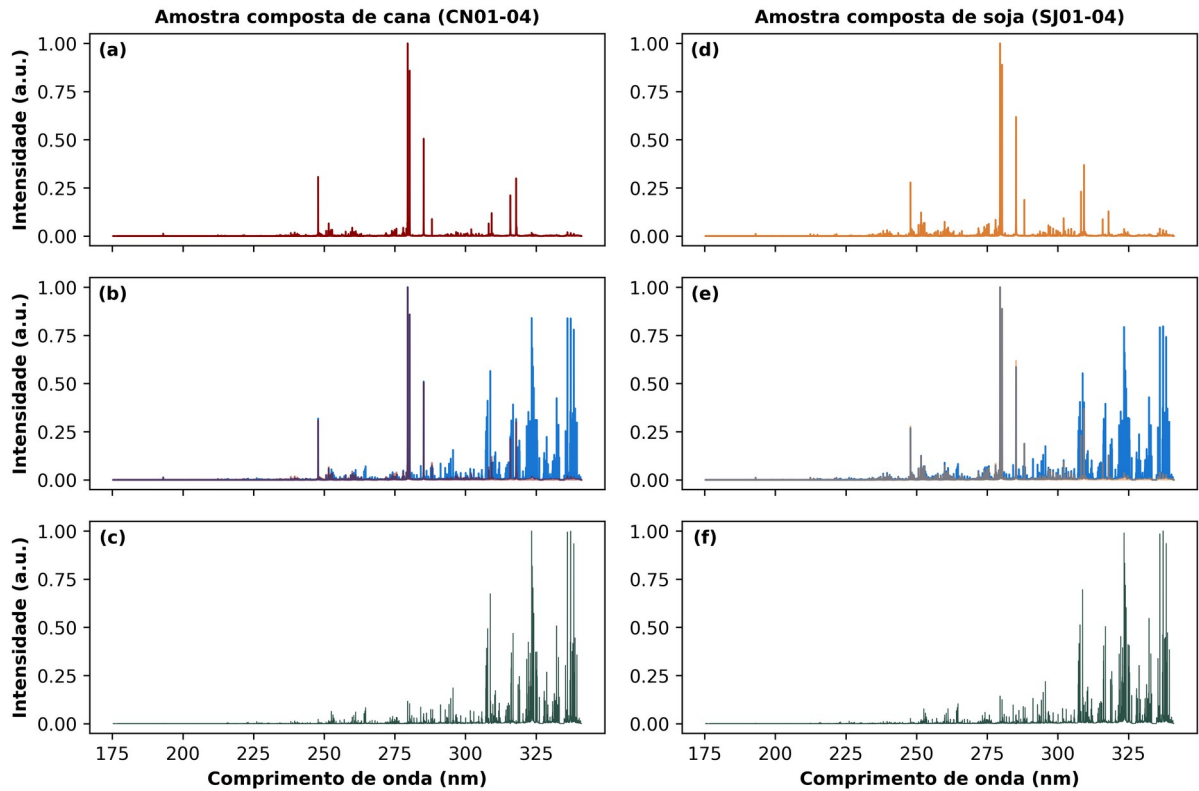
Para que pudessem ser feitos os cálculos de temperatura do plasma e densidade de elétrons, optou-se por adicionar um padrão interno (IS) ao conjunto de amostras, pois essa

adição permitiria maiores opções de análise. Para tal, escolheu-se o Ti, por ser esse um material dificilmente encontrado em matrizes foliares, ser fácil de ionizar ($E_{\text{ION}} = 6,82 \text{ eV}$) e possuir linhas de emissão com intensidades relativas altas, permitindo sua identificação mesmo com uma concentração muito pequena na amostra, praticamente sem afetar a matriz original.

A fim de constatar que: 1) não havia Ti em concentração significativa nas amostras; 2) existia pouca ou nenhuma interferência do Ti nas linhas de interesse nas amostras; e 3) que em ambas as matrizes seria observado o mesmo efeito (ou seja, a modificação da matriz devido à adição do Ti não é significativa); montou-se um experimento buscando avaliar se a diferença de sinal espectral com Ti e sem Ti era invariante.

Dessa forma, foram confeccionadas amostras compostas de cana (utilizando porções iguais de 0,5 g das amostras CN01, CN02, CN03 e CN04) e de soja (utilizando as amostras SJ01, SJ02, SJ03 e SJ04). Foram medidas as amostras no DP-LIBS UV, em estado natural e com a adição TiO_2 (Sigma-Aldrich referência 14027-250G), de forma a que as amostras possuíssem 0,5% de Ti. Os espectros desse experimento podem ser vistos na Figura 6.4, onde as intensidades foram normalizadas para ficarem na mesma escala.

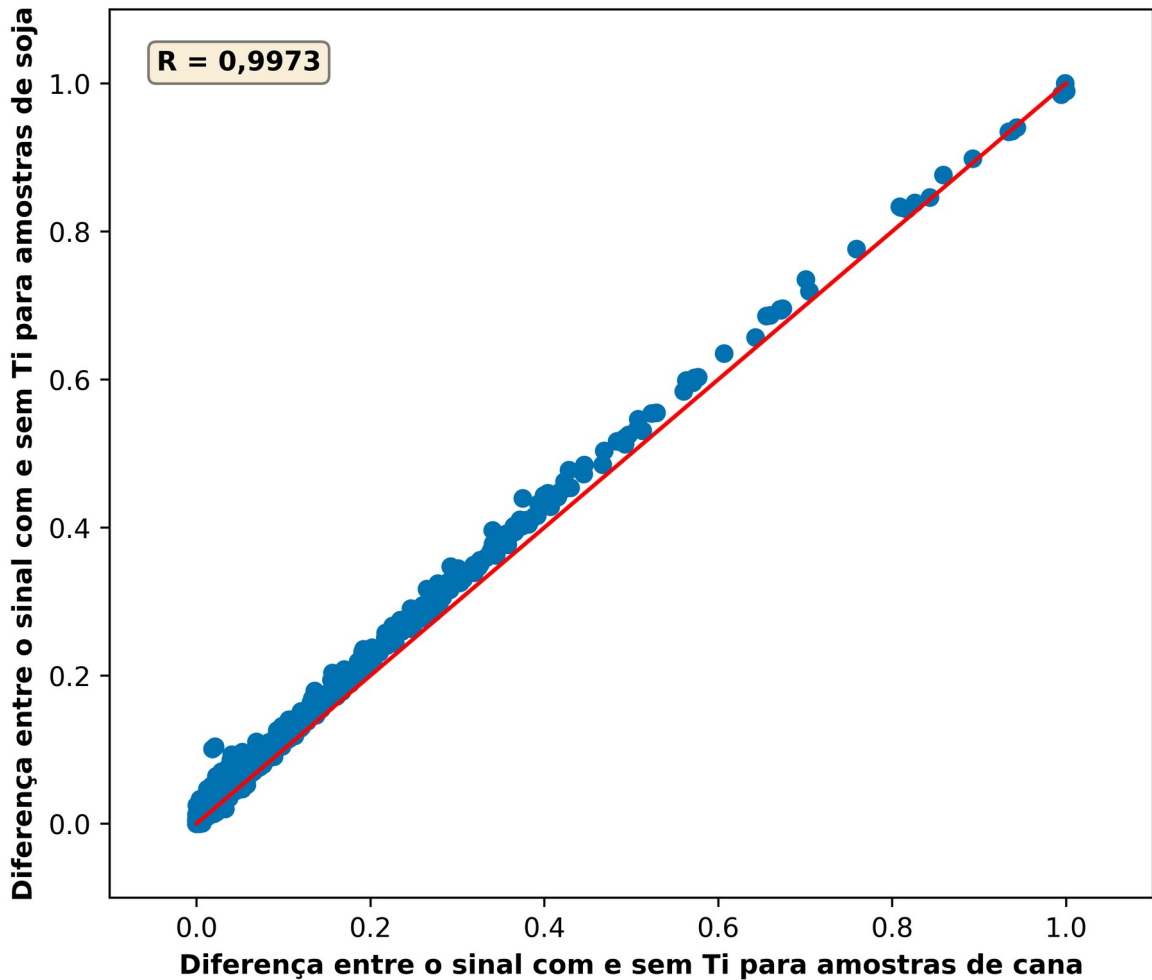
Figura 6.4: Comparativo de espectros de amostras compostas do Conjunto 1: (a) cana sem adição de Ti, (b) cana + Ti, (d) soja sem adição de Ti, (e) soja + Ti, (c; f) diferença entre os sinais



Fonte: De autoria própria.

Da Figura 6.4, é possível notar que o sinal da diferença é muito similar tanto para a amostra composta de cana (6.4c) quando para de soja (6.4f). Se compararmos ponto a ponto esses 2 gráficos, é possível verificar que sua correlação é maior que 99% (Figura 6.5), corroborando a hipótese estabelecida.

Figura 6.5: Comparação entre a diferença de sinal com e sem Ti para amostras compostas de cana e soja



Fonte: De autoria própria.

Dessa forma, todas as amostras foram pesadas e receberam adição de TiO_2 , de modo que, em média, tivessem 0,5 % de Ti. As massas pesadas, bem como as concentrações exatas de Ti para cada uma das amostras, podem ser visualizadas nas Tabelas B.1 e B.2 do APÊNDICE B.

Após a mistura, as amostras foram prensadas utilizando um conjunto de pastilhadores e uma prensa hidráulica (Figura 6.6). As amostras foram submetidas a uma pressão de 6×10^8 N/m² por aproximadamente 30 s.

Figura 6.6: Conjunto de pastilhadores (a) e prensa hidráulica (b)



(a)



(b)

Fonte: De autoria própria.

Como as amostras do Conjunto 1 têm como destino a medição no equipamento DP-LIBS, e este opera em duas regiões espectrais, UV e VIS, optou-se por confeccionar 2 pastilhas por amostra. Assim, ao final do processo, foram obtidas 120 pastilhas, de aproximadamente 10 mm de diâmetro e 3 mm de altura (Figura 6.7).

Figura 6.7: Amostra de folha após prensagem (pastilha)



Fonte: De autoria própria.

6.1.3 Medição das amostras no sistema DP-LIBS

Todas as amostras foram medidas no equipamento DP-LIBS descrito na seção 4.2, em que uma pastilha foi medida no sistema na faixa espectral UV (176 até 341 nm) e outra na faixa espectral VIS (274 até 771,5 nm). Utilizou-se 500 ns como ID, 200 ns como DT e 20 μ s como GW.

Devido ao fato de a técnica ser fortemente afetada pelo efeito de matriz, é usual dar diversos tiros em uma amostra e em diversas regiões da pastilha, para obter um sinal médio representativo (MARANGONI, 2016). Assim, para o Conjunto 1, foram dados aproximadamente 50 tiros para cada uma das 60 amostras e para cada região, obtendo-se, então, aproximadamente 6000 espectros para análise.

6.2 SEGUNDO CONJUNTO DE AMOSTRAS

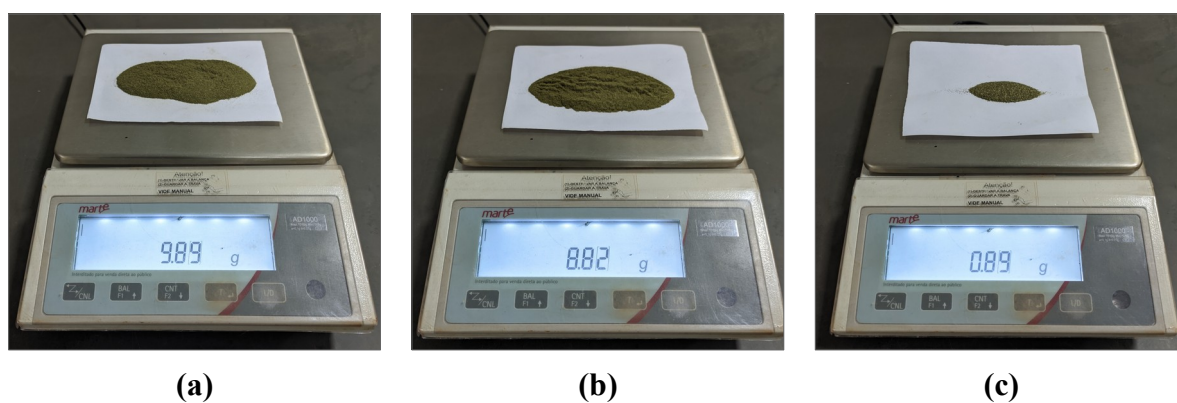
Diferentemente do primeiro conjunto de amostras, o segundo conjunto, doravante denominado **Conjunto 2**, tem como foco avaliar se é possível obter resultados similares aos obtidos com o Conjunto 1, empregando, entretanto, um preparo mais simples de amostras e medindo-as em um equipamento SP-LIBS comercial, focado para análises agroambientais em alta escala. Este é, portanto, um conjunto com mais amostras, 260 no total, sendo estas 130 folhas de café e 130 folhas de soja. As amostras foram escolhidas aleatoriamente, tal qual no Conjunto 1.

O estado de recebimento das amostras foi igual ao do Conjunto 1: as amostras foram previamente secadas em estufa e moídas em um moinho de facas até a granulometria de 20 MESH (0,85 mm), tal qual estava ilustrado na Figura 6.1. Entretanto, diferentemente do Conjunto 1, as amostras não possuíam os valores nutricionais previamente caracterizados, e, portanto, foi delineado um preparo distinto para o Conjunto 2, visando obter mais agilidade no preparo e menos gastos com insumos.

Para isso, optamos por não usar o nitrogênio líquido para macerar as amostras até a granulometria de 60 MESH, e sim apenas peneirar o material vegetal. Tomou-se essa decisão

tendo por base dois fatores: 1) tempo de processo, pois a moagem criogênica levava em torno de 45 min por amostra, enquanto a peneiragem apenas 5 min; e 2) apenas uma pequena parcela em massa das amostras – aproximadamente 10% – era retida na peneira, sendo esse material composto principalmente da nervura central. A informação (2) foi constatada por meio de amostragem, na qual foram selecionadas aleatoriamente 10% das amostras para serem pesadas tanto a parcela peneirada quanto a retida (Figura 6.8).

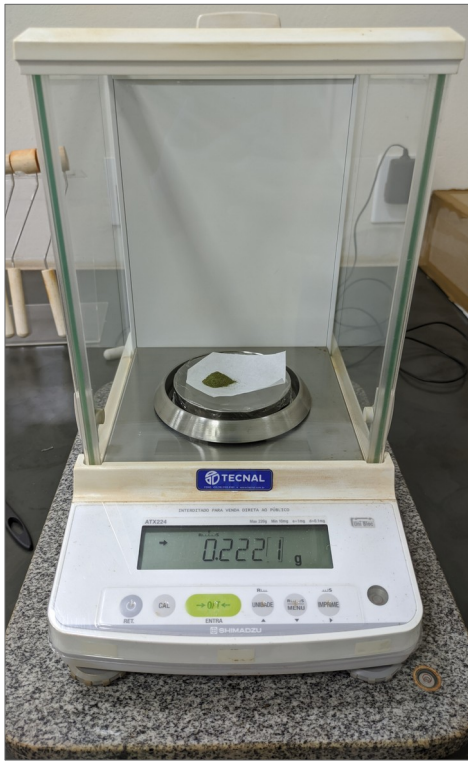
Figura 6.8: Verificação da massa de uma amostra de folha: massa total (a), parcela peneirada a 60 MESH (b) e parcela retida pela peneira (c)



Fonte: De autoria própria.

Com todas as amostras peneiradas as 60 MESH, uma pequena parcela do material foliar, de aproximadamente 0,2 g foi pesada com uma balança de precisão Shimadzu ATX224 e reservada em sacos plásticos (Figura 6.9) para caracterização química, enquanto o restante ficou reservado para o preparo e caracterização LIBS.

Figura 6.9: Material foliar para caracterização química: pesagem (a) e separação (b)



(a)



(b)

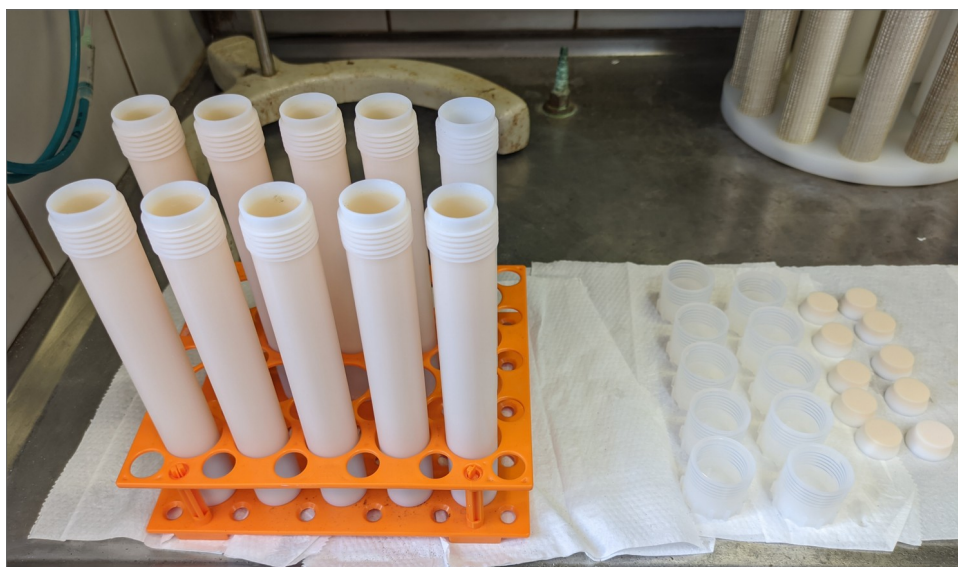
Fonte: De autoria própria.

6.2.1 Técnica de referência e informações nutricionais das amostras do Conjunto 2

De posse dos 260 saquinhos plásticos contendo as porções de 0,2 g de cada amostra, foi iniciado o procedimento de digestão assistida por micro-ondas, utilizando o equipamento (MARS One) e os procedimentos descritos na seção 5.1. Para tal, nova pesagem foi necessária, porém, desta vez, diretamente nos tubos de teflon do micro-ondas, pois, para os cálculos de concentração, é necessário saber a quantidade exata de massa digerida.

Devido à falta de um dos tubos do equipamento, e por ser necessário manter simétrica a geometria do carrossel, foi possível passar pela digestão apenas 10 tubos por rodada, ao invés de 12 (Figura 6.10).

Figura 6.10: Tubos de teflon contendo as amostras digeridas e o branco da análise



Fonte: De autoria própria.

Como um dos tubos deveria constar o branco da rodada, foram efetivamente passadas 9 amostras por rodada (note-se a diferença de coloração no tubo superior à direita, na Figura 6.7, que contém o branco). Foram necessárias 29 rodadas completas para a digestão de todas as amostras. Além das 260 amostras, também foram digeridas 3 amostras de material de referência certificado (CRM, ou também SRM, do inglês *Standard Reference Material*) do NIST (*National Institute of Standards and Technology*), sendo eles de folhas de maçã (NIST-SRM-1515¹⁸), pêsseso (NIST-SRM-1547¹⁹) e tomate (NIST-SRM-1573A²⁰).

De posse de todos os extratos avolumados até 50 mL, primeiro, utilizaram-se os extratos dos CRMs para construir uma curva de calibração para o ICP-OES 5800 (seção 5.2). Esse passo é importante para poder definir quais elementos (e quais linhas de emissão) poderiam ser caracterizados, qual intervalo de concentração dos analitos é usual em análise foliar e qual a melhor geometria a ser usada. Por intermédio dessa primeira inferência, foi estipulado que a geometria a ser utilizada seria a radial, e os elementos caracterizados seriam:

- Alumínio – Al; 396,15 nm;
- Boro – B; 249,67 e 249,77 nm;

18 **Apple Leaves**. Disponível em: <<https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/1515.pdf>>

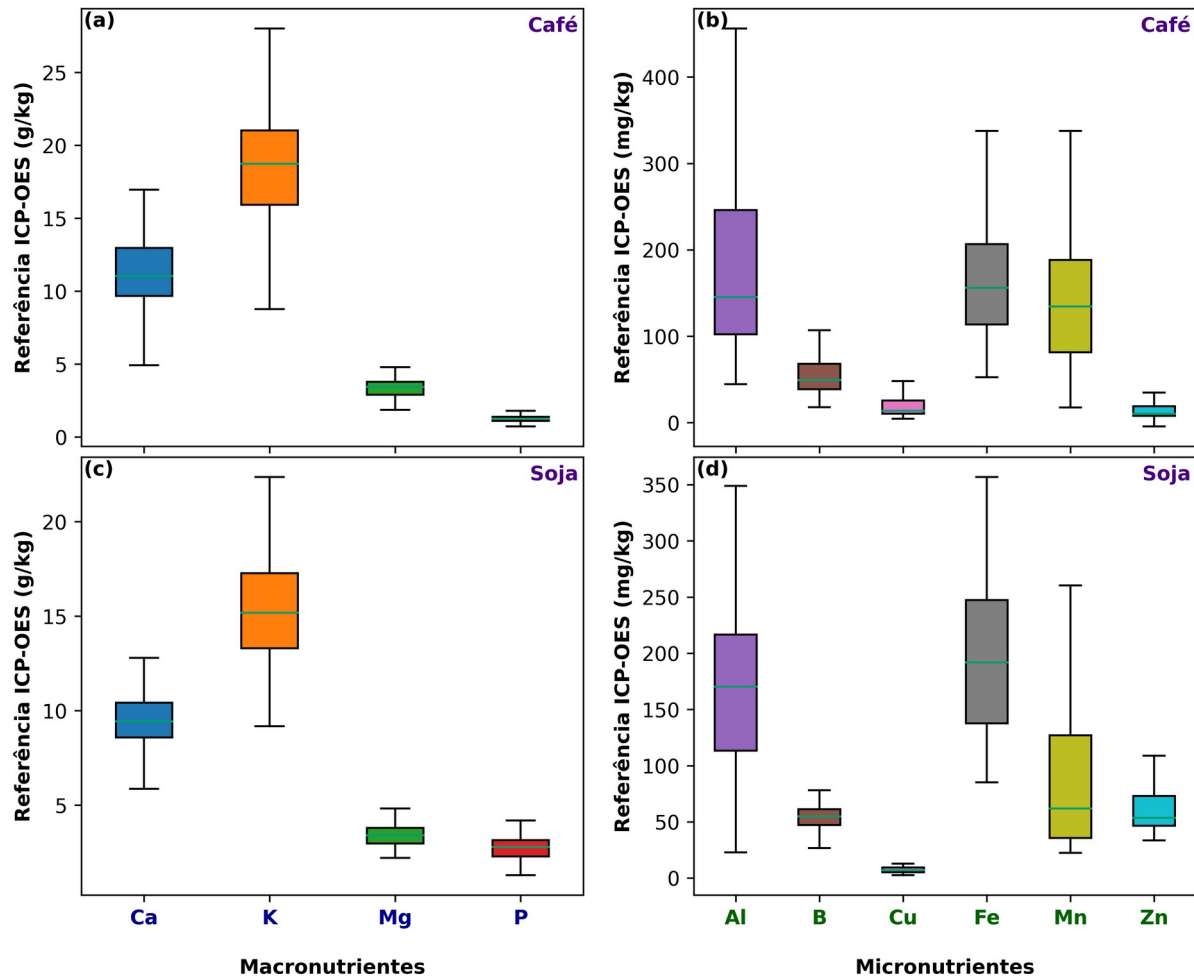
19 **Peach Leaves**. Disponível em: <<https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/1547.pdf>>

20 **Tomato Leaves**. Disponível em: <<https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/1573A.pdf>>

- Cálcio – Ca; 315,88 e 317,93 nm;
- Cobre – Cu; 327,39 nm;
- Ferro – Fe; 238,20 nm;
- Potássio – K; 766,49 e 769,89 nm;
- Magnésio – Mg; 279,55 e 285,21 nm;
- Manganês – Mn; 257,61 nm;
- Fósforo – P; 213,61 e 214,91 nm; e
- Zinco – Zn; 206,20 e 213,85 nm.

Dessa forma, todas as amostras foram devidamente analisadas no ICP-OES 5800, sendo caracterizados os nutrientes acima para as amostras de café e soja (para os elementos em que se usou mais de uma linha de emissão na caracterização, foi considerado o valor médio). A Figura 6.11 ilustra os valores das concentrações obtidas. Já os valores individuais das caracterizações para cada amostra do Conjunto 2 podem ser visualizados nas Tabelas A.3 e A.4 do APÊNDICE A.

Figura 6.11: Boxplot ilustrando as concentrações dos nutrientes para as amostras de café (a-b) e soja (c-d) do Conjunto 2

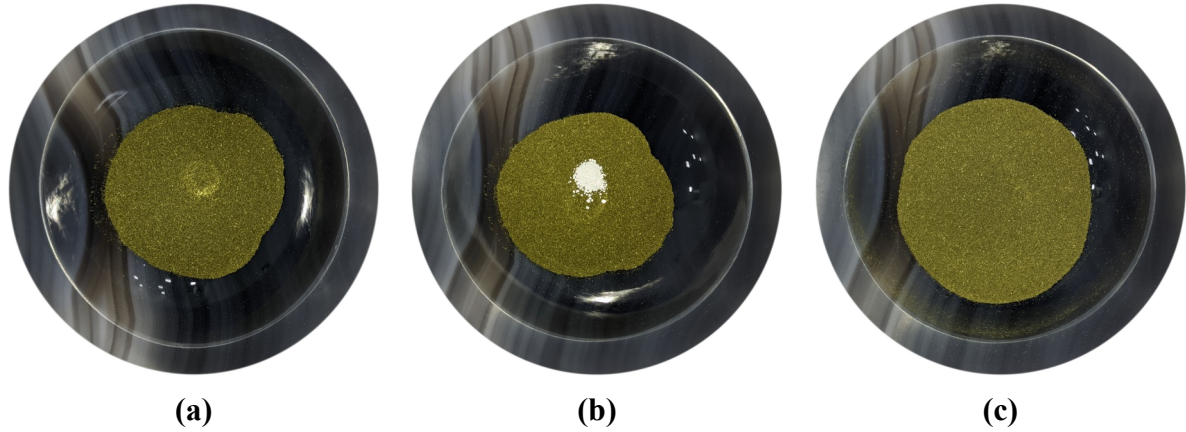


Fonte: De autoria própria.

6.2.2 Preparo das amostras para medidas no sistema SP-LIBS

Para que as amostras pudessem ser medidas no sistema SP-LIBS AGLIBS, mas, além disso, para que seus dados pudessem ser comparados com os do Conjunto 1, foi necessário fazer também o procedimento de adição de TiO_2 em todas as amostras. Desse modo, para cada uma das 260 amostras, utilizando-se um almofariz e pistilo de ágata (Figura 6.12), foi realizada a adição e mistura de TiO_2 , de tal forma que cada amostra contivesse 0,5 % de Ti em sua composição. Tal qual no Conjunto 1, as massas pesadas e as concentrações exatas de Ti para cada uma das amostras podem ser visualizadas nas Tabelas B.3 e B.4 do APÊNDICE B.

Figura 6.12: Amostra de folha antes da mistura de TiO₂ (a), adição do TiO₂ (b) e após a mistura (c)



Fonte: De autoria própria.

Finalizadas a mistura e a homogeneização do TiO₂ em todas as amostras, foi realizada a prensagem das pastilhas. Diferentemente das pastilhas do DP-LIBS, o equipamento AGLIBS (descrito na seção 4.1) utiliza um formato de pastilhas maior, com 3 cm de diâmetro, além de possuir um cadinho de alumínio, para dar maior estabilidade estrutural às amostras. Foi utilizada, então, uma prensa hidráulica para prensar aproximadamente 3,5 g de amostra e obter as pastilhas, devidamente etiquetadas e prontas para a medição no equipamento AGLIBS. Na Figura 6.13 é possível ver todas as pastilhas de soja do Conjunto 2 após a prensagem.

Figura 6.13: Todas as pastilhas de soja do Conjunto 2



Fonte: De autoria própria.

6.2.3 Medição das amostras no sistema SP-LIBS (AGLIBS)

Todas as amostras foram medidas no equipamento SP-LIBS AGLIBS, descrito na seção 4.1. Este equipamento possui operação padrão que se caracteriza por dar 55 tiros em uma pastilha. Dessa forma, para o Conjunto 2, composto de 260 amostras, obtiveram-se 14300 espectros para análise.

7 TRATAMENTO DE SINAL

Devido à natureza da técnica LIBS, como já foi citado anteriormente, é usual trabalhar com um alto número de tiros, dependendo do tipo de amostra/matriz a ser trabalhada. Além disso, o tipo de detector (CCD ou ICCD) e a grade de difração do espectrômetro interferem muito no modo como o sinal LIBS é gerado, bem como quais as melhores estratégias para conseguir bons modelos de calibração, principalmente utilizando equipamentos de baixa resolução espectral.

Neste capítulo, separaremos os tratamentos de sinal em dois grandes grupos: de espectro completo e local.

7.1 TRATAMENTOS DE SINAL DE ESPECTRO COMPLETO

Como o nome é autoexplicativo, os tratamentos de sinal de espectro completo avaliam a qualidade do espectro LIBS de forma geral. Normalmente, esse tipo de tratamento está mais relacionado à detecção de *outliers* (medidas fora do padrão) e de formas de contornar a variabilidade espectral, como, por exemplo, normalizações.

7.1.1 Remoção de Outliers

Outliers são medidas fora do padrão, ou seja, que não são estatisticamente representativas de um espaço amostral. Em LIBS, dizer que um tiro dado em uma amostra é um outlier pode resultar de variados fatores. Por exemplo:

- um tiro dado em uma região discreta da amostra (não homogeneizada);
- algum problema instrumental pontual, como sujeira depositada nos elementos ópticos, ou flutuações na energia do laser;
- mudança abrupta de foco, causada, por exemplo, pelo desgaste estrutural de uma amostra (problema comum em amostras com poucas estruturas ligantes, como folhas muito fibrosas ou solos arenosos);

- um tiro que não foi dado na amostra em si (como por exemplo, uma impureza depositada na superfície da amostra, ou até mesmo um disparo no porta-amostra).

Independentemente dos motivos que levaram um espectro a ser um outlier, a sua remoção do conjunto amostral é de suma importância, pois o seu valor pode interferir diretamente na qualidade da análise do sinal LIBS. Vale ressaltar, entretanto, que é muito tênue a constatação de quais espectros podem ser considerados ou não *outliers*, bem como, ao se excluir muitos espectros de uma medida, pode-se acabar introduzindo erros na aferição (ao invés de removê-los). De modo geral, é considerada como razoável a exclusão entre 5 a 10% do total de tiros.

Nesta seção, iremos abordar dois algoritmos de remoção de *outliers*: o *Spectral Angle Mapper* (SAM) e o *Median Absolute Deviation* (MAD).

7.1.1.1 Spectral Angle Mapper - SAM

O SAM é um método de remoção de outlier que utiliza a ortogonalidade entre vetores para poder inferir se um destes está em uma direção distinta da média amostral, sendo considerado, portanto, um outlier (KESHAVA, 2004). Para podermos utilizar o SAM, é necessário fazer pelo menos 2 considerações: 1) o espectro médio é considerado como o valor verdadeiro do conjunto; e 2) um espectro é considerado como um vetor multidimensional.

Assumindo que as considerações são válidas, é possível utilizar o conceito de produto interno (produto escalar) para obter um parâmetro geométrico entre um espectro qualquer e o espectro médio. Esse parâmetro é o cosseno do ângulo entre os dois vetores/espectros e pode ser expressado de acordo com a Equação 7.1.

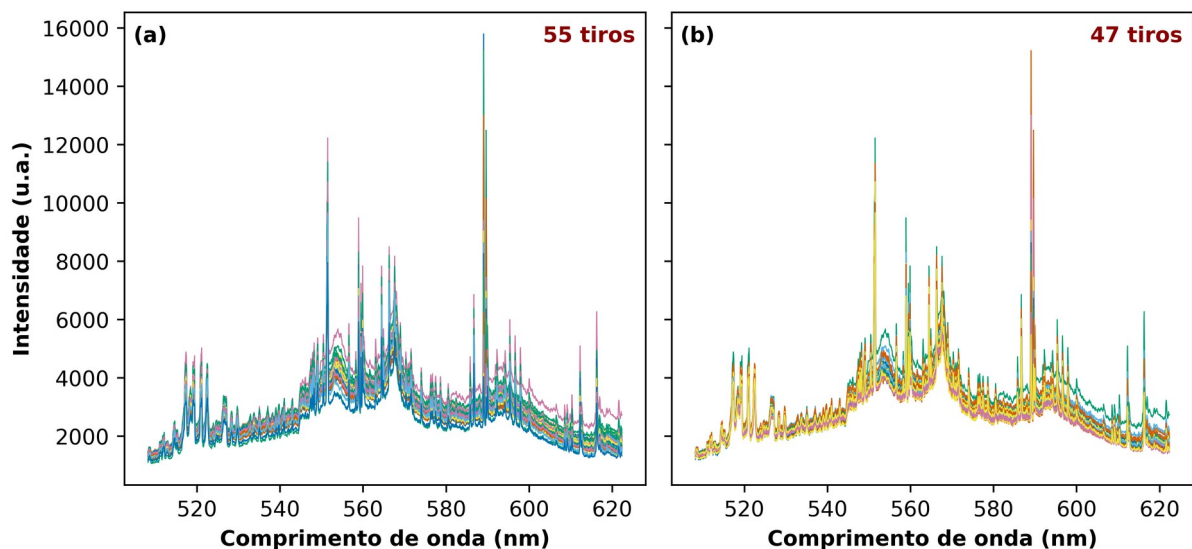
$$\cos \theta = \left[\frac{\vec{y}_i \cdot \vec{y}_m}{|\vec{y}_i| |\vec{y}_m|} \right] \geq C_{SAM} \quad (7.1)$$

Onde y_i é um espectro qualquer e y_m é o espectro médio. Da definição do produto escalar, se $\cos(\theta) = 0$, significa que os elementos são ortogonais, já se forem 1, significa que

são paralelos. O método, então, consiste em delinear um critério de exclusão, C_{SAM} , geralmente entre **0,5** e **1**; assim, os valores calculados menores que o critério são considerados *outliers* e os maiores considerados representativos.

No geral, o SAM tem sido empregado na literatura com bons resultados (MARANGONI, 2016; DE MORAIS, 2021). Entretanto, sua maior dificuldade está em estabelecer um valor otimizado para o critério de exclusão, sendo mais comum o emprego de $C_{SAM} > 0,99$ (Figura 7.1).

Figura 7.1: Região espectral de uma amostra sem remoção de *outliers* (a) e com SAM usando $C_{SAM} = 0,995$ (b)



Fonte: De autoria própria.

7.1.1.2 Median Absolute Deviation - MAD

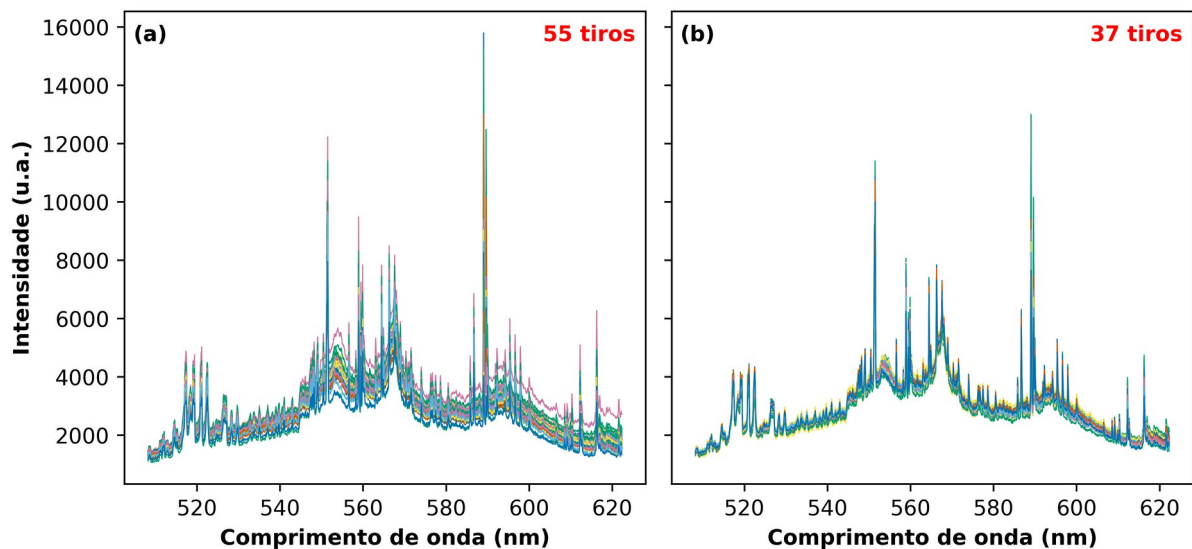
O MAD é um método de exclusão de outlier que utiliza uma distribuição ao redor da mediana absoluta para verificar quais valores ficam fora de uma região de confiança (LEYS, 2013). Em LIBS, podemos utilizar essa distribuição para avaliar – para um comprimento de onda específico – quais são as intensidades consideradas *outliers*. A Equação 7.2 descreve o critério.

$$MAD = 1,4826 \times M_i(|x_i - M_j(x_j)|) \quad (7.2)$$

$$M_i - (C_{MAD} \times MAD) < x_i < M_i + (C_{MAD} \times MAD), \quad C_{MAD} \in (2; 2,5; 3)$$

Este método utiliza a distribuição mediana (**M**) para calcular o parâmetro **MAD**. Obtendo o seu valor, compara-se o ponto x_i da distribuição com o critério C_{MAD} , que pode ser **3** (muito conservador), **2,5** (moderadamente conservador) ou **2** (pouco conservador). Se uma determinada intensidade satisfaz essa condição, é considerada representativa; caso não, é um outlier. A Figura 7.2 ilustra o mesmo espectro visto na Figura 7.1^a utilizando $C_{MAD} = 2$.

Figura 7.2: Região espectral de uma amostra sem remoção de *outliers* (a) e com MAD usando $C_{MAD} = 2$ (b)



Fonte: De autoria própria.

Note-se que, para que o método acima seja aplicado para LIBS, ainda é necessário fazer uma extensão, pois um espectro LIBS é composto por diversos comprimentos de onda. Por isso, é necessário calcular a Equação 7.2 para todos os comprimentos de onda de uma amostra, avaliar quais intensidades foram rejeitadas pelo critério para todos os tiros e, somente então, decidir qual espectro é representativo ou outlier. Tomando como base o intervalo de confiança de 5%, foi delineado que, dado um espectro com n comprimentos de onda, pelo menos $n \times 0,95$ intensidades deste devem ter passado pelo critério, ou seja, **95%**.

O algoritmo MAD também tem sido utilizado na literatura com bons resultados (WANG, 2020; STENIO, 2022b), sendo uma alternativa interessante para a remoção de *outliers* em espectros LIBS. Sua maior vantagem é a simplicidade na hora de escolher o valor no critério de exclusão, C_{MAD} . Entretanto, é um algoritmo mais exigente em termos de recursos computacionais (comparado com o SAM, por exemplo).

7.1.2 Normalizações de espectro completo

As normalizações de espectro completo (FSN, do inglês *Full Spectrum Normalization*), são tratamentos que podem ser realizados para reduzir a dispersão entre os diversos espectros de uma amostra. Existem diversos tipos de parâmetros que podem ser utilizados para normalizar um espectro LIBS (CASTRO, J. P., 2016). No entanto, podemos destacar como mais impactantes as normalizações por valor máximo espectral, área total do espectro e norma euclidiana.

Existe também a possibilidade de fazer a normalização por um padrão interno (IS), caso exista. Nesse caso, entretanto, o processo de escolha do IS não é trivial, pois é necessário averiguar se não é um elemento que compoñha a matriz da amostra (YAO, 2015; BABOS, 2018). Entretanto, o seu uso pode propiciar diversas melhorias nos modelos, corrigindo, muitas vezes, flutuações instrumentais e reduzindo erros de predição (AQUINO, 2016; YAO, 2017; DE MORAIS, 2017).

A FSN é realizada de forma bem simples: o espectro normalizado (S_{Norm}) é igual ao espectro original (S_{Orig}) dividido por algum parâmetro. No caso do valor máximo, a divisão é dada pela intensidade máxima observada no espectro original (Equação 7.3). Para a normalização pela área, utiliza-se a regra trapezoidal para normalizar o espectro (Equação 7.4). No caso da norma euclidiana, é utilizada a raiz quadrada da soma de todas as intensidades ao quadrado (Equação 7.5). Por fim, quando se tem um padrão interno, normaliza-se pelo valor da intensidade da linha de emissão do padrão (Equação 7.6).

$$S_{Norm} = \frac{S_{Orig}}{I_{MAX}} \tag{7.3}$$

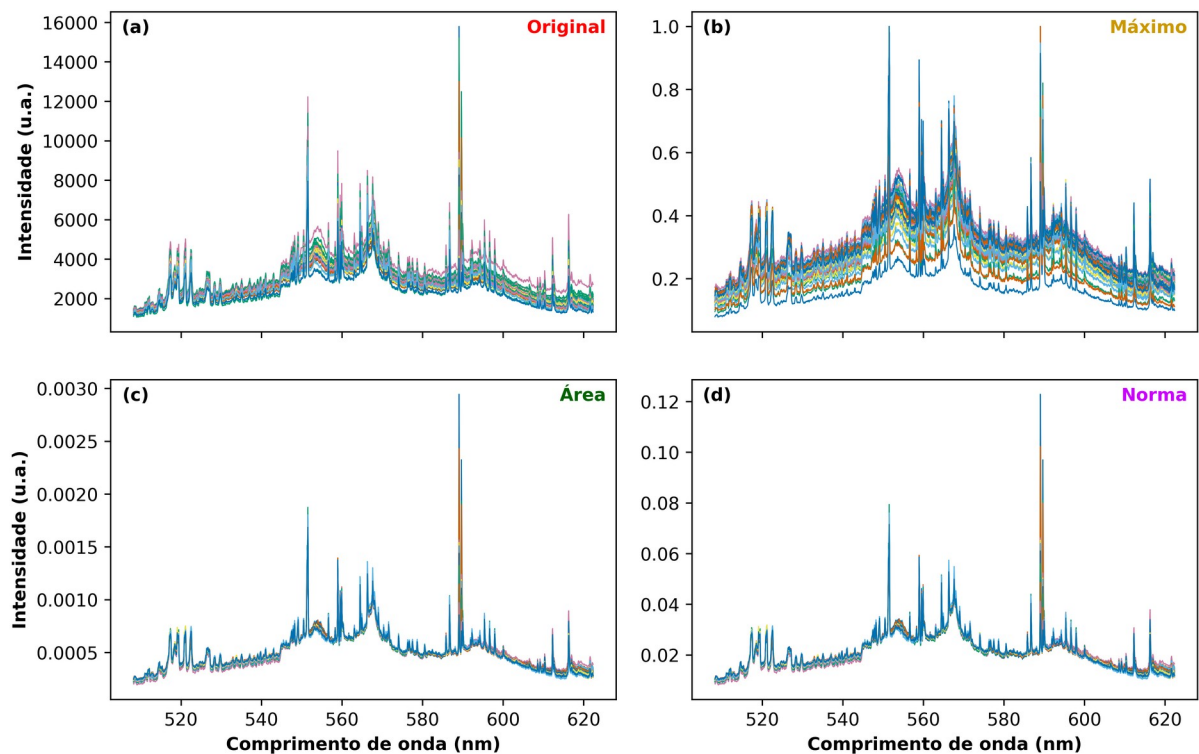
$$S_{Norm} = \frac{S_{Orig}}{\sum_{i=1}^n \frac{(I_{i-1} + I_i)}{2} \Delta \lambda_i} \quad (7.4)$$

$$S_{Norm} = \frac{S_{Orig}}{\sqrt{\sum_{i=0}^n I_i^2}} \quad (7.5)$$

$$S_{Norm} = \frac{S_{Orig}}{I_{IS}} \quad (7.6)$$

A Figura 7.3 mostra a diferença entre o sinal espectral original e após os seguintes tipos de FSN: valor máximo, área e norma. Não foi ilustrada a normalização por um padrão interno porque, visualmente, ela afeta pouco o perfil espectral (seu maior efeito está na melhoria de modelos de calibração). Como uma observação, notem-se as diferenças nos valores de intensidade em unidades arbitrárias (eixo y das figuras).

Figura 7.3: Diferença entre o sinal original (a) e os normalizados pelo valor máximo (b), área (c) e norma (d)



Fonte: De autoria própria.

7.2 TRATAMENTOS DE SINAL LOCAL

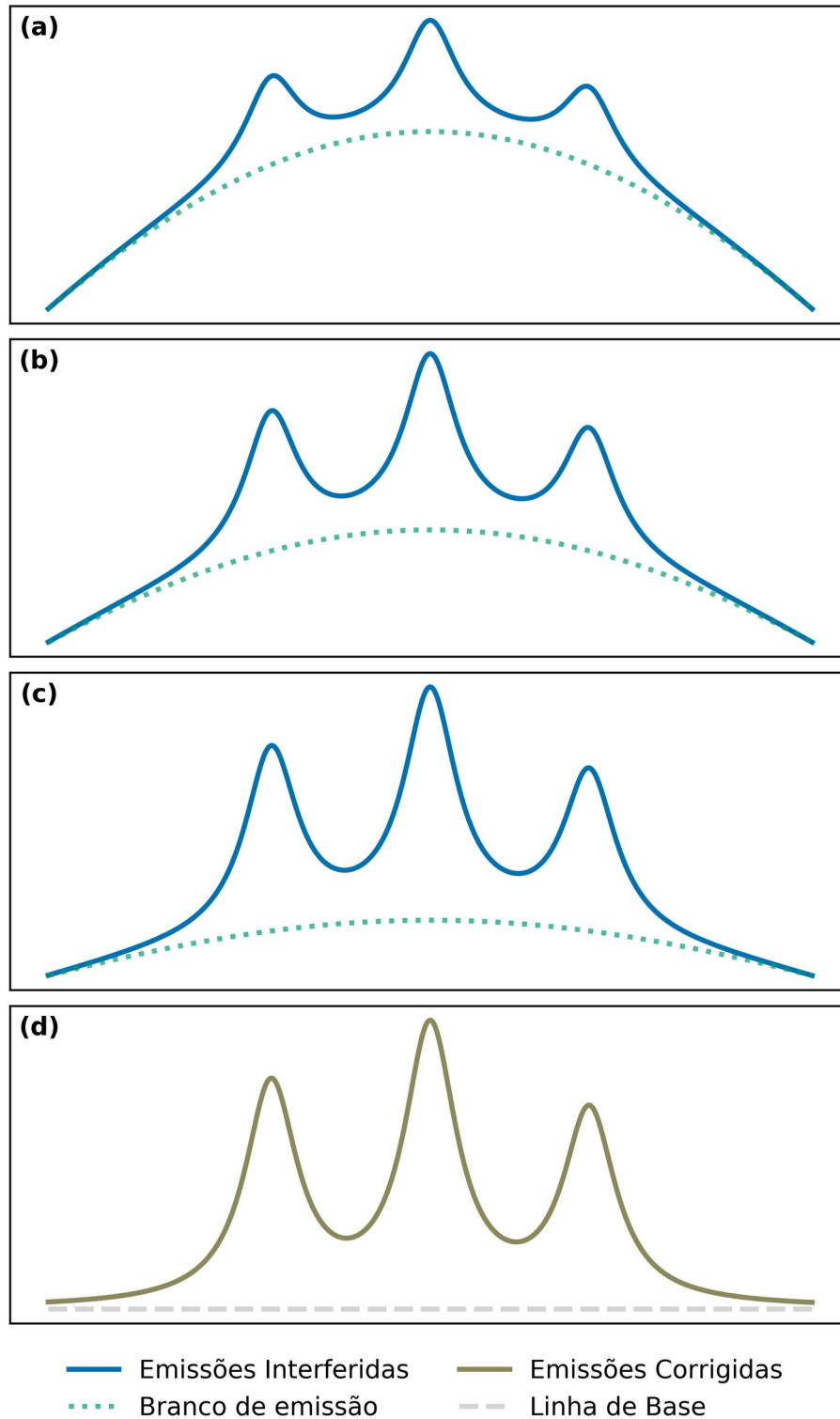
Diferentemente dos tratamentos de sinal de espectro completo, os tratamentos locais têm seu foco na realização de correções em uma região pequena do espectro, comumente em linhas de emissão. Os tratamentos de sinal local mais comuns são as correções de linha de base e os de convolução espectral.

7.2.1 Correções de linhas de base

Conforme vimos no Capítulo 2, as condições de medição podem afetar diretamente o sinal obtido, desde os parâmetros do equipamento (como DT, GW e ID), as especificidades da instrumentação (transmitância das fibras, tipos de lentes e espelhos, detector CCD ou ICCD) ou os problemas durante as medições (poeira, vibrações, perda de foco durante aferições, etc.).

Ao trabalharmos com as linhas de emissão, dependendo do tipo de condição de medida, podemos ter picos com grande ou pouca influência de um branco de emissão, conforme ilustrado na Figura 7.4.

Figura 7.4: Linhas de emissão com forte (a), média (b) e pouca (c) interferência de um branco contínuo de emissão, e emissão com linha de base corrigida (d)



Fonte: De autoria própria.

Podemos enunciar, então, que os tratamentos de correção de linha de base são modelos para corrigir linhas de emissão interferidas. Em outras palavras: transformar um sinal como ilustrado nas Figuras 7.4[a-c] em algo similar ao da Figura 7.4d. Existem diversos métodos para correção de linha de base (FRANCO, 2018), o mais simples deles a correção por meio de uma reta (linear).

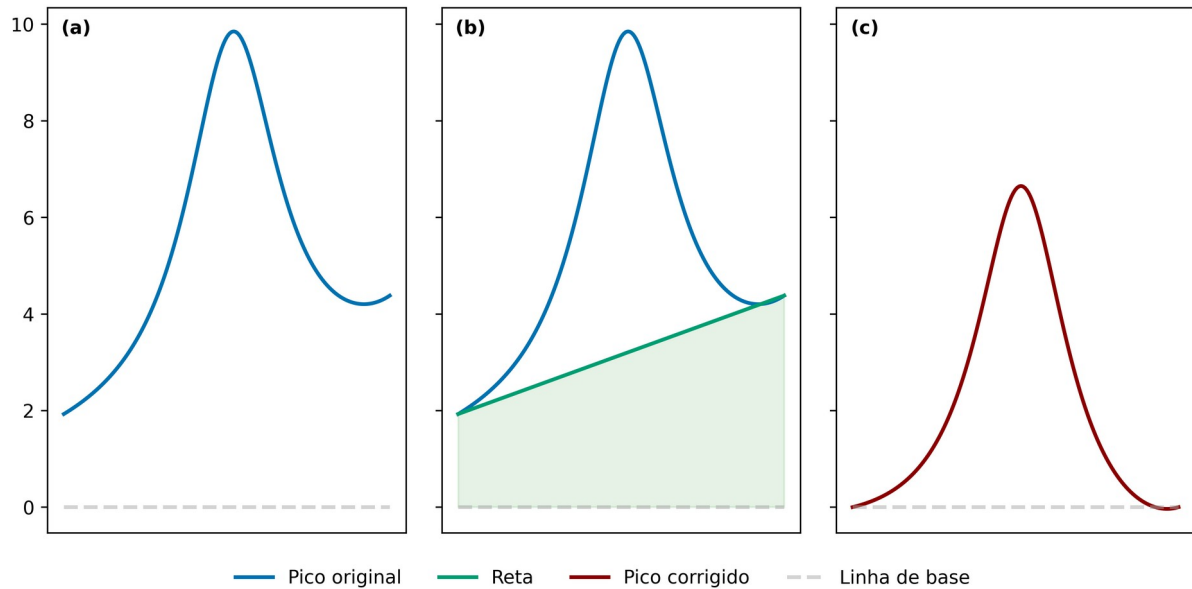
7.2.1.1 Correção linear de inclinação de linhas de emissão

A correção linear de linhas de emissão consiste no ajuste de uma reta começando no ponto inicial do pico, e terminando no ponto final dele. Esse tipo de correção já foi usada com sucesso para tratar linhas de emissão de P e C (MARANGONI, 2016; DE MORAIS, 2021; STENIO, 2022b), podendo ser empregada em praticamente qualquer tipo de linha de emissão passível de ser isolada.

Usando como exemplo o pico da esquerda da Figura 7.4c, foi possível gerar a Figura 7.5 seguindo os seguintes passos: isola-se a região de interesse, é traçada uma reta sob o pico e, finalmente, feita subtração do sinal original menos a reta ajustada. Dessa forma, não só a inclinação é corrigida, como também o pico é levado para a a linha de base em 0.

Por fim, além da subtração do sinal, pode-se também calcular a área da reta (região em verde na Figura 7.5) e utilizar esse valor para normalizar o pico; um tratamento efetivamente útil para melhorar modelos de quantificação de elementos usando LIBS (MARANGONI, 2016; SILVA, 2017).

Figura 7.5: Pico de interesse isolado (a), ajuste de reta de correção (b) e pico com correção de inclinação (c)



Fonte: De autoria própria.

A correção linear de linha de base pode ser aplicada em diversas condições mas, no geral, os melhores resultados são obtidos quando se tem pouca ou média interferência (Figura 7.4[b-c]).

7.2.2 Método de ajuste de múltiplas linhas para remoção de interferências

Outro tipo de tratamento muito comum em espectros que possuem linhas de emissão de formato gaussiano ou lorentziano é o ajuste de linhas para remoção de interferências. Utiliza-se esse tratamento quando se possui um espectro já com a linha de base corrigida, todavia existem linhas de emissão interferindo umas nas outras, similar ao visto na Figura 7.4d. Nesse caso, é possível modelar os dados para extrair apenas a informação relevante para as análises.

Tal ajuste pode ser realizado como uma generalização das equações Gaussiana (Equação 2.1), Lorentziana (Equação 2.2) e Voigt (Equação 2.3), onde o sinal observado pode

ser aproximado como a combinação de n picos em uma região espectral. Dessa forma, podemos reescrever as equações como:

$$G_{obs} = \sum_{i=1}^n H_i \cdot \exp \left[- (1/2) \left(\frac{\lambda - \lambda_{ci}}{w_i} \right)^2 \right] \quad (7.7)$$

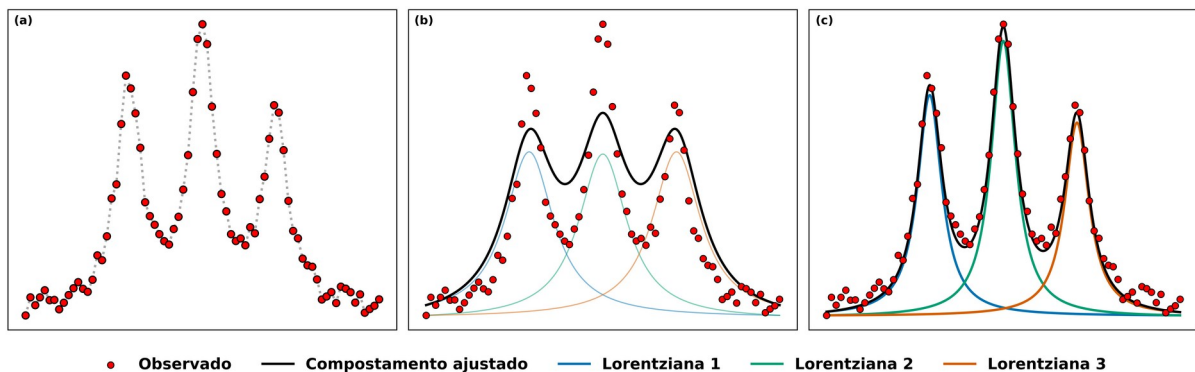
$$L_{obs} = \sum_{i=1}^n \frac{H_i}{1 + 4 \left(\frac{(\lambda - \lambda_{ci})}{w_i} \right)^2} \quad (7.8)$$

$$V_{obs} = \sum_{i=1}^n A_i \frac{\Re[W(z_i)]}{\sigma \sqrt{2 \ln 2}} \quad (7.9)$$

Sabendo então que nossos valores experimentais podem ser expressos por \mathbf{G}_{obs} (Equação 7.7), \mathbf{L}_{obs} (Equação 7.8) ou \mathbf{V}_{obs} (Equação 7.9), o ajuste de linhas acaba se tornando um problema de otimização, no qual os parâmetros de cada função individual (\mathbf{H}_i , \mathbf{w}_i , \mathbf{A}_i , \mathbf{z}_i , λ_{ci}) devem ser ajustados para que as equações se conformem aos pontos experimentais.

Esse tipo de ajuste é realizado com uma função de otimização, como, por exemplo, o *Least Squares*. A função é executada em um ciclo onde, em cada execução, é verificado se a distância entre os pontos experimentais e os modelados está diminuindo ou não. Conforme as interações vão sendo executadas, os parâmetros são todos ajustados até convergirem para um valor constante (situação de erro mínimo), ou divergirem (situação de erro expressivo). Um bom modo de minimizar divergências é informar ao algoritmo um chute inicial assertivo.

Figura 7.6: Processo de ajuste de linhas espectrais: (a) valores observados, (b) chute inicial do processo de otimização e (c) ajuste finalizado com erro mínimo



Fonte: De autoria própria.

A Figura 7.6 ilustra bem o processo de ajuste de múltiplas linhas espectrais. Em (7.6a) temos os valores observados, já com a correção da linha de base. É possível notar que o sinal observado é composto da soma de três linhas de emissão de formato lorentziano (Figura 2.7). Com essa informação, são estimados os chutes iniciais dos parâmetros ($\mathbf{H}^*_1, \mathbf{w}^*_1, \lambda^*_{c1}, \mathbf{H}^*_2, \mathbf{w}^*_2, \lambda^*_{c2}, \mathbf{H}^*_3, \mathbf{w}^*_3, \lambda^*_{c3}$) e é realizada uma primeira iteração (7.6b). Após diversas iterações, os parâmetros convergem para novos valores ($\mathbf{H}_1, \mathbf{w}_1, \lambda_{c1}, \mathbf{H}_2, \mathbf{w}_2, \lambda_{c2}, \mathbf{H}_3, \mathbf{w}_3, \lambda_{c3}$) que minimizam o erro (7.6c). De posse dos parâmetros estimados, é possível utilizar a Equação 2.2 e obter qualquer uma das três lorentzianas da Figura 7.6c.

8 ANÁLISE DE DADOS EM ESPECTROS LIBS

Até agora, abordamos diversos aspectos da técnica LIBS, desde os conceitos gerais (processo de formação do plasma, linhas de emissão, avaliações de LTE, temperatura do plasma e densidade de elétrons), passando pela instrumentação (descrição de lentes, espelhos, fibras ópticas e espectrômetros) até os tratamentos que podem ser realizados após a obtenção dos espectros (identificação de *outliers*, normalizações espectrais, ajuste de linha de base e remoção de interferência entre emissões por intermédio de ajuste de linhas). Resta, portanto, entender quais tipos de análises podem ser realizadas após o tratamento de sinal.

Da medição de uma única amostra com LIBS, em um equipamento não calibrado, pouco se pode concluir sobre o espectro. Em geral, é possível avaliar se as condições de medidas foram ruins (Figura 7.4[a-b]) ou boas (Figura 7.4[c-d]), por meio de uma inspeção visual da linha de base e de linhas de emissões; no entanto, além dessa inspeção, também é possível fazer uma análise qualitativa do espectro, ou seja, identificar a presença de elementos na amostra.

A partir do momento em que se mede um conjunto maior de amostras, é possível também fazer uma análise de agrupação das amostras, usando, por exemplo, a análise de componentes principais (PCA), que nos permitirá avaliar se existe informação espectral que distinga as amostras entre si. Possuindo-se valores de concentração de elementos na amostra, é possível investigar se existem informações espectrais que nos permitam correlacionar esses dados. Existindo, é possível então montar modelos de calibração do equipamento, para que possa ser feita uma análise quantitativa das amostras.

Finalmente, com um equipamento calibrado, é possível medir diversas amostras e usar uma curva de calibração para fazer predições. É nesse ponto, portanto, que o LIBS se sobressai pois, embora a criação de modelos de calibração seja um processo meticuloso, a partir de um modelo de calibração é possível predizer um alto número de amostras, a baixo custo e sem geração de resíduos químicos.

8.1 ANÁLISE QUALITATIVA DO ESPECTRO LIBS

Um primeiro tipo de análise que pode ser realizada a partir do espectro LIBS é a análise qualitativa do sinal. Conforme vimos no Capítulo 2, a técnica LIBS permite detectar emissões atômicas e iônicas (eventualmente moleculares) de praticamente qualquer elemento contido na tabela periódica. Como os níveis de energia dos orbitais atômicos são discretos e únicos para cada elemento, a frequência dos fótons emitidos pelos elétrons a cada decaimento é única também.

Desde meados do século XX até os dias atuais, diversos trabalhos foram publicados focando na identificação de linhas de emissão de elementos. Eventualmente, essas linhas foram todas condensadas pelo NIST em uma base de dados, a *Atomic Spectra Database* (ASD), atualmente em sua versão 5.10 (KRAMIDA, 2022). O acesso à ASD é gratuito e também online (Figura 8.1).

Figura 8.1: Página inicial da base de dados NIST: ASD

An official website of the United States government [Here's how you know](#)

NIST Search NIST Menu

PHYSICAL MEASUREMENT LABORATORY

About PML +
Divisions +
Products/Services +
News/Multimedia
Programs/Projects
Facilities +
Email Newsletter

Atomic Spectra Database

f in t e

NIST Standard Reference Database 78

Version 5.10

Last Update to Data Content: October 2022 | [Version History & Citation Information](#) | [Disclaimer](#) | DOI: <https://dx.doi.org/10.18434/T4W30F>

Welcome to the NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database #78. The spectroscopic data may be selected and displayed according to wavelengths or energy levels by choosing one of the following options:

LINES Spectral lines and associated energy levels displayed in wavelength order with all selected spectra intermixed or in multiplet order. Transition probabilities for the lines are also displayed where available.

LEVELS Energy levels of a particular atom or ion displayed in order of energy above the ground state.

GROUND STATES & IONIZATION ENERGIES Ground states and ionization energies of atoms and atomic ions.

LIBS ASD Interface for Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

CONNECT WITH US

Fonte: NIST (2022). Disponível em: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>.

A ASD possui 4 ferramentas distintas para acessar as informações contidas na base de dados, sendo elas:

1. **Lines**: permite a busca de linhas espectrais e seus níveis de energia associados, exibidos em ordem crescente de comprimento de onda. Quando há informação disponível, também exibe as probabilidades de transição (coeficiente A de Einstein) e degenerescência do estado excitado;
2. **Levels**: permite a busca de níveis de energia de um determinado átomo ou íon, exibindo os dados em ordem crescente de energia (partindo do estado fundamental).

Caso seja fornecida a Temperatura (em eV), também fornece o valor calculado da função de partição, $U(T)$;

3. **Ground states & Ionization Energies**: permite a busca de energia de ionização para os átomos e suas ionizações;
4. **LIBS**: uma ferramenta que utiliza as informações da ASD para modelar espectros LIBS. Permite que o usuário escolha elementos pertencentes à uma amostra, informe manualmente dados como intervalo espectral e resolução de espectrômetro, temperatura do plasma e densidade de elétrons, obtendo um espectro LIBS “ideal”. É uma ferramenta razoavelmente recente, surgindo na versão 5.5 da ASD (outubro de 2017).

Além das ferramentas da ASD, descritas acima, o NIST também possui o manual **BASD**²¹ (*Basic Atomic Spectroscopic Data*), que permite a visualização dos elementos, por meio de uma tabela periódica. O BASD tem algumas características úteis, como a identificação de linhas de emissão persistentes; no entanto, sua última atualização é de 2013; é recomendado, portanto, que os usuários façam uso da ADS, ao invés da BASD, em consultas sobre linhas de emissão.

A análise qualitativa consiste em investigar de quais elementos são algumas linhas de emissão detectadas na amostra. Geralmente, utiliza-se a ferramenta **Lines**, do NIST, buscando os elementos de interesse e verificando se as emissões descritas na base de dados estão presentes na amostra. Por exemplo, podemos fazer uma busca por linhas de C atômicas detectadas entre **180 a 320 nm**, com intensidade relativa mínima de **1,2E+05** u.a. (unidade arbitrária) e exatidão mínima da linha como **C+**. Dessa busca, obtemos o seguinte relatório (Figura 8.2):

21 **NIST Basic Atomic Spectroscopic Data**. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.18434/T4FW23>>

Figura 8.2: Relatório de busca de linhas de C usando a ferramenta Lines da ADS

ASD DATA INFORMATION
LINES LEVELS LIST OF SPECTRA GROUND STATES & IONIZATION ENERGIES Bibliography Help

NIST
National Institute of Standards and Technology
Physical Meas. Laboratory

NIST Atomic Spectra Database Lines Data

C I: 2 Lines of Data Found
Z = 6, C isoelectronic sequence

Example of how to reference these results:
Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2022). *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.10). [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2022, October 30]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
[BibTex Citation](#) (new window)

Wavelength range: 180 - 320 nm
Wavelength in: **vacuum below 185.01 nm, air above that** (Disclaimer: the Peck & Reeder five-parameter formula for vacuum-to-air conversion (JOSA 62, 958 (1972)) used in ASD is known to provide the best accuracy between 185 nm and 1700 nm. Its usage for lower or higher wavelengths may result in significant errors.)
Highest relative intensity: 20000000000
Some data for neutral and singly-charged ions are available in the [Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data](#)

Primary data sources				Query NIST Bibliographic Databases for			
Energy Levels:	Haris & Kramida 2017			C I (new window)			
Lines:	Haris & Kramida 2017			C I Energy Levels			
Transition Probabilities:	Wiese et al. 1996 , Wiese & Fuhr 2007 , Haris & Kramida 2017			C I Line Wavelengths and Classification			
				C I Transition Probabilities			

Observed Wavelength Air (nm)	Unc. (nm)	Rel. Int. (%)	$g_k A_{ki}$ (s ⁻¹)	Acc.	E_i (cm ⁻¹)	E_k (cm ⁻¹)	Lower Level Conf., Term, J	Upper Level Conf., Term, J	$g_i - g_k$	Type	TP Ref.	Line Ref.
193.026874	0.000014	200000000000	1.02e+09	A	10 192.657	61 981.83211	2s ² 2p ² 1D 2	2s ² 2p3s 1P° 1	5 - 3		T7851	L20057c182
247.85612	0.00010	6400000000	8.4e+07	C+	21 648.030	61 981.83211	2s ² 2p ² 1S 0	2s ² 2p3s 1P° 1	1 - 3		T7851	L20057c182

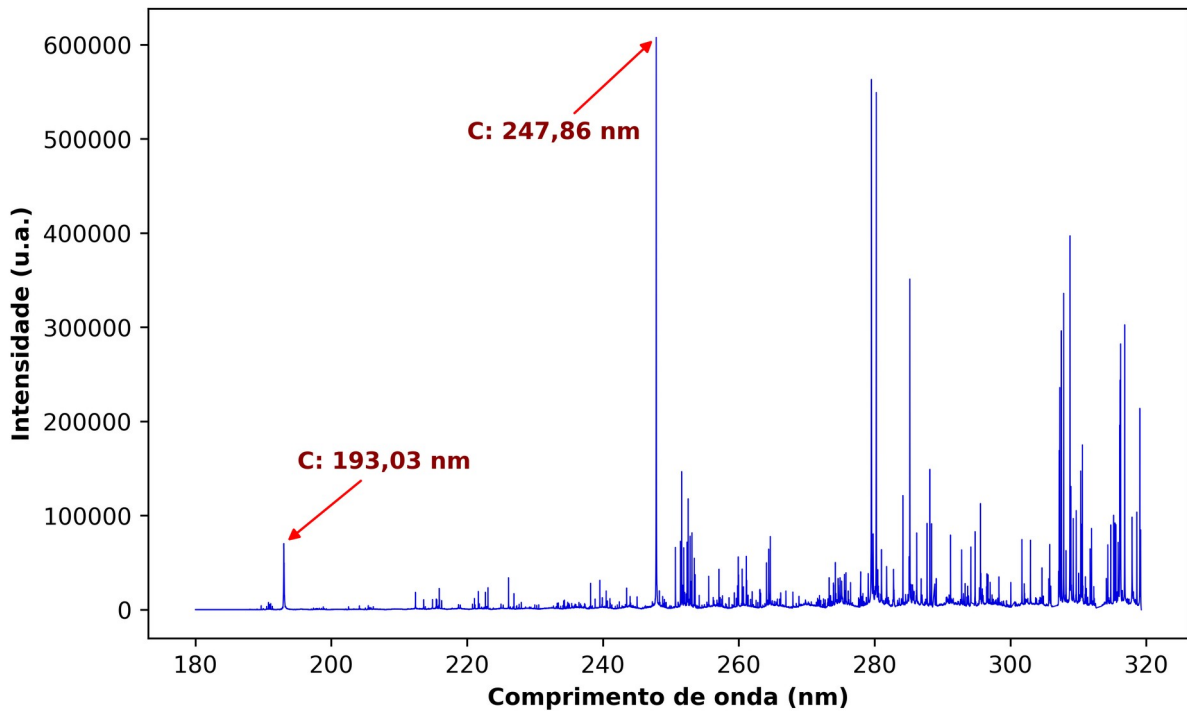
If you did not find the data you need, please [inform the ASD Team](#).

Fonte: NIST (2022). Elaborado pelo autor.

Dos dados obtidos pela busca, podemos ver que foram encontradas duas linhas de emissão de C que atendem aos critérios de busca: uma em **193,03 nm** e outra em **247,86 nm**. O relatório também fornece outros dados, como a intensidade relativa das linhas, a degenerescência e o coeficiente A de Einstein ($g_k A_{ki}$), a exatidão da linha, as energias dos estados base e excitado, as conformações dos estados e até mesmo a referência original da detecção dessas linhas: neste caso, o trabalho *Critically Evaluated Spectral Data for Neutral Carbon*, de K. Haris e A. Kramida, publicado em 2017.

Após a busca pelas linhas do elemento de interesse, o próximo passo é avaliar se essas linhas podem ser observadas em uma amostra. Usando como exemplo o espectro da amostra CN01 do Conjunto 1, podemos constatar que as linhas descritas no NIST constam na amostra e, portanto, que existe C na amostra CN01 (Figura 8.3). A análise qualitativa do espectro LIBS consiste, então, em fazer esse mesmo procedimento de busca e verificação para **todos os elementos de interesse**.

Figura 8.3: Espectro médio da amostra CN01 do Conjunto 1, com a identificação de linhas de C em 193,03 e 247,86 nm



Fonte: De autoria própria.

8.2 CLASSIFICAÇÃO NÃO SUPERVISIONADA DE AMOSTRAS UTILIZANDO PCA

Podemos simplificar a definição de um espectro LIBS como uma “impressão digital” de uma amostra, onde são observadas diversas linhas de emissão, com distintas intensidades, em uma região espectral. Ao medirmos diversas amostras, a impressão digital não é idêntica, mas certamente seria possível encontrar secções de altíssima similaridade entre elas.

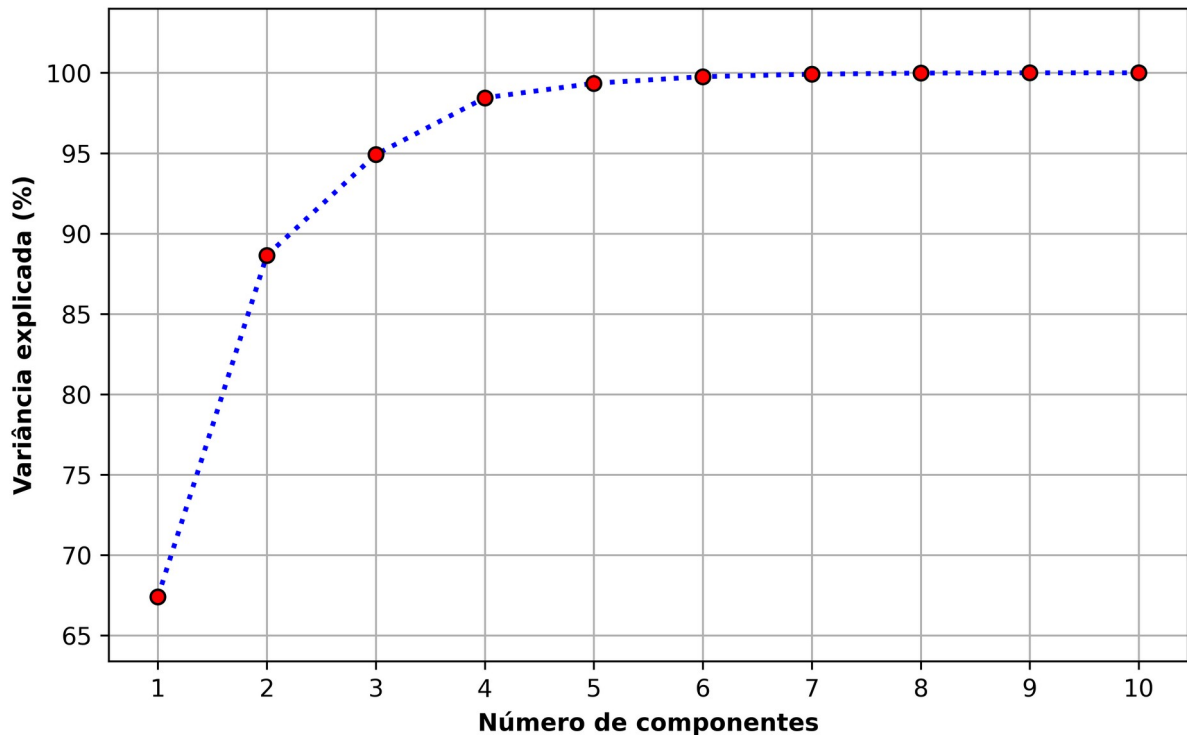
A análise de componentes principais, ou simplesmente PCA (PEARSON, 1901), é uma técnica de redução de dimensão de entidades (componentes) definidas por suas características (atributos). De acordo com todos os atributos definidos para um conjunto amostral, é possível delinear qual o mínimo de componentes necessárias para explicar as diferenças entre as amostras. Depois, são geradas novas componentes, agora chamadas de Componentes Principais (PC), ortonormais entre si, apontando para a direção de maior variância do conjunto.

Em álgebra linear, a PCA tem forte correlação com a decomposição em autovalores (EVD), mas principalmente com a decomposição em valores singulares (SVD) de uma matriz de atributos \mathbf{M} , onde nas linhas estão os observáveis (amostras), e nas colunas os seus atributos (RAO, 1955; COMON e CARDOSO, 1990). Usualmente, em LIBS, utiliza-se o espectro completo para a criação da matriz de atributos, sendo geralmente da forma \mathbf{M}_{ai} , com a sendo o número de amostras e i as intensidades. Vale ressaltar que, se foram dados diversos tiros por amostra, usa-se o espectro médio ou o espectro acumulado (soma) de todos os tiros. Diversos trabalhos já mostraram que é possível utilizar a PCA em espectros LIBS para a classificação de amostras, desde matrizes sintéticas até orgânicas, incluindo folhas, grãos e solos (UNNIKRISHNAN, 2013; RANULFI, 2018; NICOLODELLI, 2018; RIBEIRO, 2020; STENIO, 2022b).

Um algoritmo de computação de PCA geralmente fornece 3 tipos de informações: a variância explicada (EV), os *scores* e os *loadings*. A EV está relacionada com a matriz de covariância de \mathbf{M}_{ai} , e ela nos dá uma informação de quantas componentes são necessárias para explicar o conjunto amostral (parte dele ou todo). Os *scores* são pontos que representam a amostra em um espaço vetorial ortonormal definido pelas componentes principais, e os *loadings* nos permitem avaliar quais atributos (ou intensidades em nossa matriz \mathbf{M}_{ai}) mais contribuem com cada uma das componentes principais.

Para ilustrar o funcionamento do PCA com espectros LIBS, foi escolhido um subconjunto de 10 amostras de café do **Conjunto 2** de acordo com os dados da Tabela 6.3: 5 com as menores concentrações de Ca (CF-091, CF-089, CF-088, CF-015 e CF-090) e 5 com as maiores concentrações de Ca (CF-002, CF-120, CF-016, CF-018 e CF-034). Utilizando o espectro médio como atributos de entrada no algoritmo, primeiro obtém-se os valores da variância explicada em função das componentes (Figura 8.4).

Figura 8.4: Variância explicada cumulativa em função do número de componentes

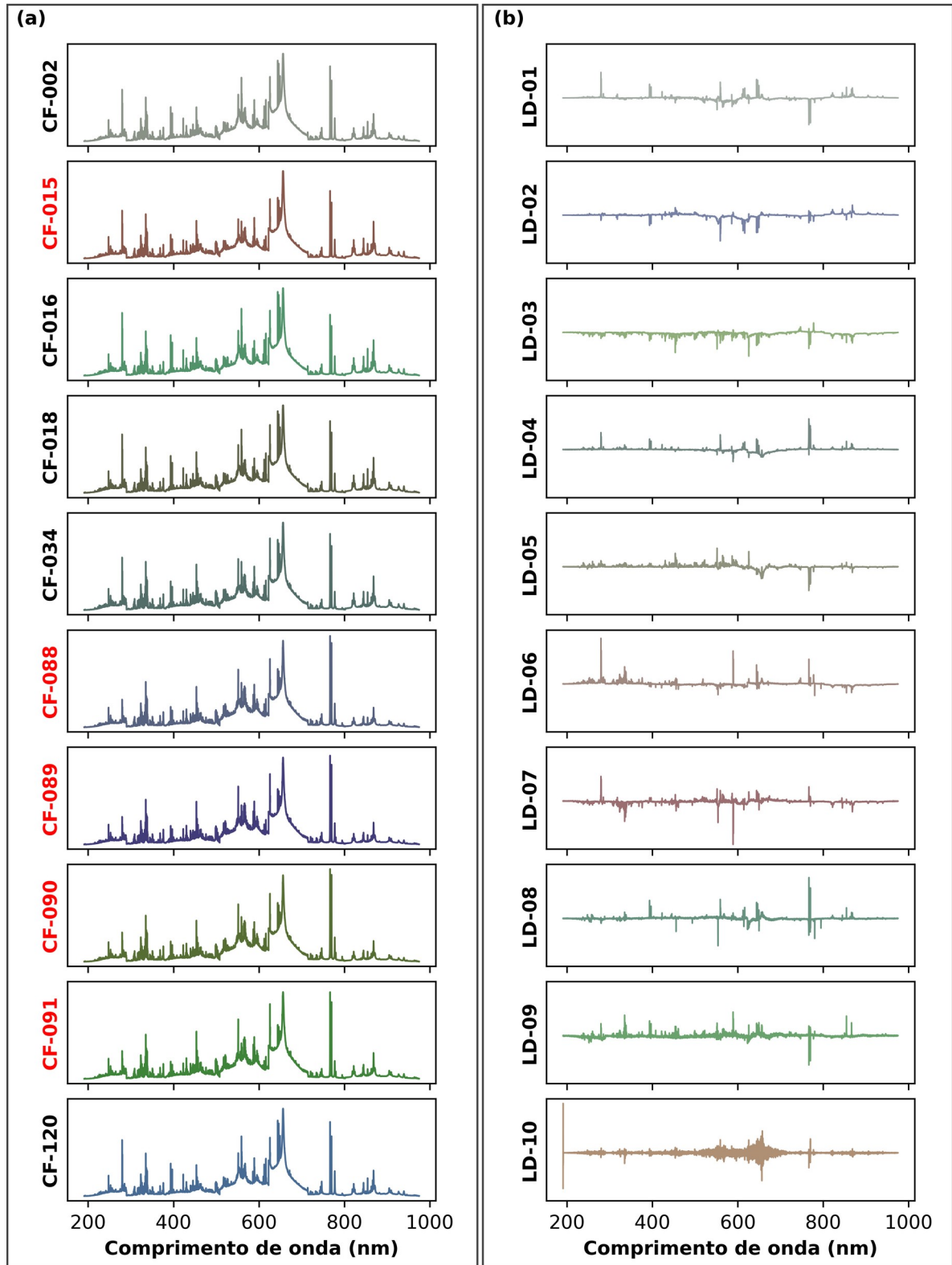


Fonte: De autoria própria.

Da Figura 8.4, é possível concluir que, com apenas 3 componentes, já seria possível explicar 95% da variância dos dados; além, ela também nos mostra que a partir da componente 8, 100% da variância é explicada, ou seja, existe informação espectral redundante na matriz \mathbf{M}_{ai} .

Junto da avaliação da EV, podemos, também, avaliar os loadings para cada componente. A Figura 8.5a mostra que a diferença no perfil espectral das amostras é mínimo, sendo praticamente imperceptível a olho nu, mesmo comparando amostras com baixas concentrações de Ca (aquelas onde o nome está em vermelho no eixo y) e altas; no entanto, os loadings (Figura 8.5b) nos mostram que há sim diversas informações em toda a região espectral que separam as amostras umas das outras.

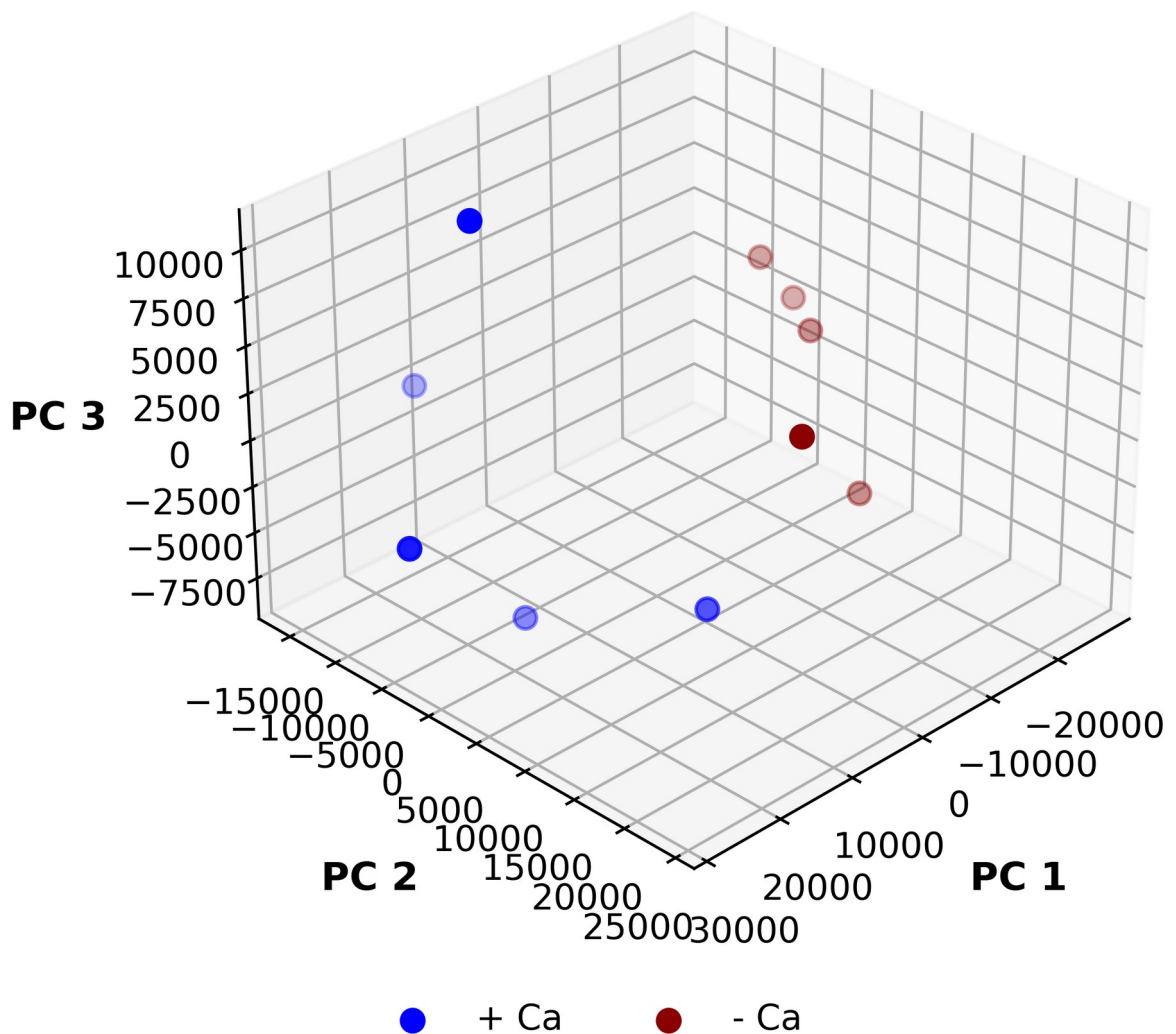
Figura 8.5: Média dos espectros (a) e loadings de cada componente (b), onde os gráficos estão na mesma escala nos eixos x e y para cada coluna [a/b]



Fonte: De autoria própria.

Se usarmos então 3 componentes (95% da EV) para fazer um gráfico dos scores no espaço delimitado pelas PC 1-2-3, é possível verificar que é possível sim separar as amostras que possuem alta e baixa concentração de Ca (Figura 8.6).

Figura 8.6: Gráfico 3D dos scores no espaço delimitado pelas PC 1-2-3 para amostras de café com baixa e alta concentração de Ca



Fonte: De autoria própria.

A PCA é uma ferramenta significativa para a análise de espectros LIBS, conseguindo de forma simples expressar diferenças entre padrões espectrais, permitindo classificar as amostras em diferentes grupos, necessitando apenas que o analista possua algum tipo de informação adicional das amostras para poder identificar a formação de grupos de similaridade.

8.3 ANÁLISE QUANTITATIVA DO ESPECTRO LIBS

A análise quantitativa do espectro LIBS consiste em utilizar as informações espectrais, como linhas de emissão ou regiões do espectro para poder inferir a concentração de um elemento em uma amostra.

Das estratégias para quantificação de elementos utilizando LIBS, a mais utilizada é a MMC (compatibilização de matriz) (COSTA, 2020). Ela consiste em obter referências para um conjunto de amostras de calibração, utilizando técnicas bem estabelecidas, e um modelo analítico para correlacionar as referências com informações espectrais, como áreas, alturas e larguras de linhas de emissão, podendo usar também diversos tipos de tratamento de sinal (como os descritos no Capítulo 7, por exemplo) para melhorar as predições. A partir dos modelos obtidos, tem-se uma curva de calibração do equipamento LIBS para um conjunto de amostras com características similares às do conjunto de calibração, permitindo agora fazer predições sem a necessidade de caracterização química.

Os tipos de modelos mais comuns utilizados em MMC são os lineares, por sua simplicidade de implementação e baixa demanda computacional. Os modelos lineares podem ser univariados (a resposta é modelada a partir de uma única variável) ou multivariados (a resposta é modelada a partir de duas ou mais variáveis).

8.3.1 Modelos de quantificação linear univariados

O modelo linear univariado consiste na otimização dos parâmetros SLOPE (coeficiente angular) e INTERCEPT (coeficiente linear) da Equação 8.1, de modo que os comportamentos do modelo (valores de y_{pred}), sejam os mais próximos possível dos valores observáveis (x_{ref}), ou seja: é um problema de minimização de erros.

$$y_{pred} = SLOPE \cdot x_{par} + INTERCEPT \quad (8.1)$$

Onde x_{par} é o parâmetro utilizado pelo modelo (variável independente), usualmente um parâmetro discreto do espectro LIBS, como área, altura ou largura de uma linha de emissão.

Além disso, como forma de melhorar as previsões, podem-se usar as diversas formas de tratamento de sinal descritas no Capítulo 7, como remoção de *outliers* e normalizações (FSN).

Embora sejam um tipo de modelo de muito simples, os modelos lineares univariados são muito utilizados na literatura, por serem fáceis de implementar (o maior desafio está em encontrar e adequar os parâmetros), de baixo custo computacional e pelo fato de sempre ser possível – dada uma região – modelar o comportamento entre duas variáveis por uma reta.

8.3.2 Modelos de quantificação linear multivariados

Dentre os modelos de quantificação linear multivariados, podemos destacar, dos mais utilizados, a Regressão Linear Múltipla (MLR) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR).

8.3.2.1 Regressão Linear Múltipla (MLR)

Os modelos MLR são muito similares aos modelos lineares univariados. A sua maior diferença está na quantidade de parâmetros para serem ajustados. Dessa forma, o modelo tem como entrada não somente uma informação (área de um pico), mas outras também, que podem ser largura, altura, ou até mesmo informações de outras linhas de emissão. Seu uso consiste no ajuste dos variados coeficientes angulares (**SLOPE_i**) para cada parâmetro x_i da Equação 8.2.

$$y_{pred} = INTERCEPT + \sum_{i=1}^n SLOPE_i \cdot x_i \quad (8.2)$$

8.3.2.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR)

O modelo PLSR consiste na otimização dos parâmetros β da Equação 8.3 (IZENMAN, 2008), de modo que o comportamento do modelo (valores de Y_{pred}) seja o mais

próximo possível dos valores observáveis; mas, diferentemente dos modelos lineares univariados, essa é uma equação matricial.

$$Y_{pred} = X_{(n \times k)}^T \cdot \beta, \text{ onde} \quad (8.3)$$

$$Y_{pred} \stackrel{\text{def}}{=} (y_1, y_2, \dots, y_n)^T$$

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n)$$

Onde Y_{pred} é o vetor coluna da variável dependente (resposta) e $X_{(n \times k)}$ é a matriz de atributos, sendo n o total de observáveis (amostras) e k o número de variáveis independentes (atributos). Outro parâmetro importante no modelo PLS é o número de componentes a serem utilizadas para a redução de dimensão dos dados por meio de uma PCA, normalmente um número entre $2 \leq (n/2 \text{ ou } k/2)$.

8.3.3 Figuras de mérito dos modelos de quantificação

No geral, todos os modelos apresentados nas seções 8.3.1 e 8.3.2 se resumem a um mesmo problema: minimização de erros. São realizados ajustes em coeficientes de tal forma que o erro entre os valores de referência (x_{ref}) e preditos (y_{pred}) sejam os mínimos.

Para comparar a eficiência entre os modelos, bem como para ter um padrão de comparação com outros resultados da literatura, é necessário também avaliar algumas figuras de mérito, que são indicativos do quão eficientes são os modelos em prever os valores de referência. Podemos separar as figuras de mérito em 3 classes:

1. Instrumentais: avaliam principalmente o equipamento de medida e qual a capacidade de identificação e quantificação de analitos. São eles os Limites de Detecção (**LoD**) e de Quantificação (**LoQ**);
2. De ajuste: avaliam quão bem as curvas de calibração se ajustam aos valores de referência. São eles os coeficientes de Determinação (**R²**) e Correlação (**R**);
3. De erro: avaliam se o erro de predição está dentro de um limite aceitável ou não. São eles a Raiz do Erro Quadrático Médio (**RMSE**), Erro Médio Percentual Absoluto (**MAPE**) e Recuperação Média (**REC**). Outro parâmetro comumente utilizado é a

Exatidão (**ACC**, do inglês *accuracy*), que avalia o percentual de acerto para recuperações individuais entre 80 e 120.

8.3.3.1 Figuras de mérito instrumentais

Os Limite de Detecção (LoD) e Quantificação (LoQ) podem ser definidos como “a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob condições experimentais declaradas”, e “a menor quantidade de analito em uma amostra, que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão adequadas”, respectivamente (SHRIVASTAVA, 2011). Eles podem ser obtidos de acordo com as Equações 8.4 e 8.5:

$$LoD = 3.3 \times \frac{\sigma_B}{SLOPE} \quad (8.4)$$

$$LoQ = 10 \times \frac{\sigma_B}{SLOPE} \quad (8.5)$$

Onde σ_B é o desvio padrão do branco, e **SLOPE** é o coeficiente da curva de calibração entre resposta analítica e referência. Para o caso do LIBS, em que é muitas vezes impossível obter uma amostra “branca” (ou seja, sem o elemento do modelo), pode-se utilizar a estratégia de obter o desvio padrão dos arredores do sinal da amostra de menor concentração do analito (BRAGA, 2010). Em casos de modelos multivariados, o SLOPE pode ser obtido também da curva de predição (ORTIZ, 2003).

8.3.3.2 Figuras de mérito de ajuste

O coeficiente de Determinação (R^2) pode ser definido como a proporção da variação da variável dependente (x_{ref}) que é predizível por intermédio da variável independente (x_{par}). Já o coeficiente de Correlação (R) é uma medida da correlação linear entre dois conjuntos de dados (y_{pred} com x_{par}/x_{ref}). Seus valores podem ser obtidos a partir das Equações 8.6 e 8.7.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (x_i^{ref} - y_i^{pred})^2}{\sum_i (x_i^{ref} - x_m)^2} \quad (8.6)$$

$$R = \sqrt{R^2} \text{ ou } \frac{\sum_{i=1}^n (x_i^{ref} - x_m)(y_i^{pred} - y_m)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i^{ref} - x_m)^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i^{pred} - y_m)^2}} \quad (8.7)$$

Onde x_i^{ref} são os valores individuais de referência/observáveis, x_m o valor médio, e y_i^{pred} os valores modelados/preditos.

8.3.3.3 Figuras de mérito de erro

As figuras de mérito RMSE, MAPE, REC e ACC podem ser obtidas a partir das Equações 8.8, 8.9, 8.10 e 8.11.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i^{ref} - y_i^{pred})^2}{n}} \quad (8.8)$$

$$MAPE = 100\% \times \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|x_i^{ref} - y_i^{pred}|}{x_i^{ref}} \quad (8.9)$$

$$REC = 100\% \times \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{y_i^{pred}}{x_i^{ref}} \quad (8.10)$$

$$ACC = 100\% \times \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Rec_i, \text{ onde } Rec_i \in (0; 1) \quad (8.11)$$

8.4 IDENTIFICAÇÃO E COMPORTAMENTO DE LINHAS DE EMISSÃO: O ESPECTRO DE CORRELAÇÃO

As análises descritas nas últimas duas seções (8.2 e 8.3) geram diretamente informações sobre a amostra, permitindo tanto a classificação das amostras quanto a efetiva predição de valores nutricionais. Entretanto, para isso, primeiro é necessário identificar quais

as linhas de emissão utilizar para tratar cada analito, seguindo geralmente os procedimentos delineados na seção 8.1.

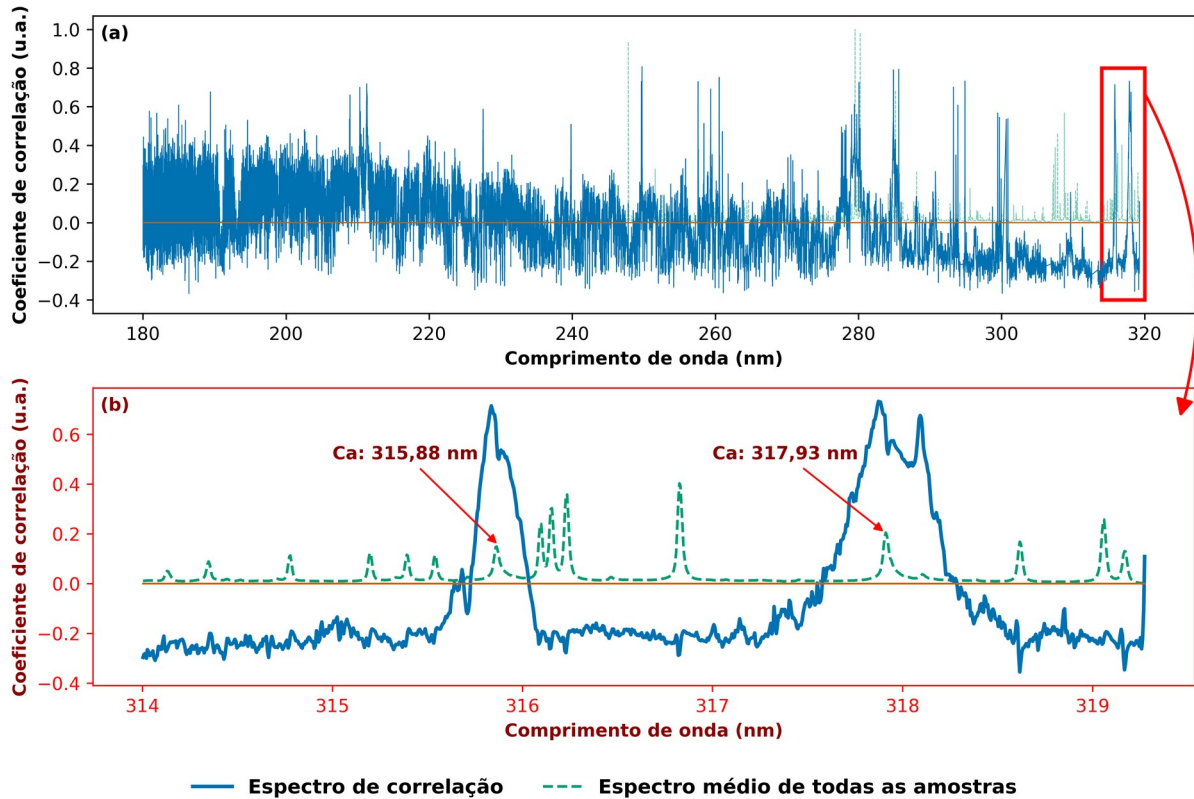
De um modo geral, a análise qualitativa não necessita de nenhum tipo de informação adicional da amostra para ser realizada, diferentemente da análise quantitativa. Porém, se o analista tiver esses dados à sua disposição, é possível utilizá-los para a geração de uma ferramenta muito útil, tanto na identificação de espectros e regiões de interesse quanto na avaliação da qualidade do sinal de linhas de emissão muito intensas: o espectro de correlação.

O espectro de correlação é uma ferramenta que permite avaliar, ponto-a-ponto (ou seja, a cada comprimento de onda de um espectro), se as intensidades detectadas para cada amostra possuem correlação com a concentração de um elemento ou propriedade específica que se queira avaliar. Ele tem sido empregado com sucesso em diversos trabalhos com LIBS, incluindo amostras de solos, sedimentos, fertilizantes e folhas (LABUTIN, 2013; CERVANTES, 2017; DE MORAIS, 2021; STENIO, 2022a). Para a criação do espectro de correlação, são necessários os seguintes passos:

1. Escolha do parâmetro o qual se deseja avaliar (por exemplo, *Ca*);
2. Calcular o espectro médio de todas as amostras (preferencialmente após uma verificação de *outliers*);
3. Montar uma matriz de médias, **MM**, onde cada coluna é um espectro médio de uma amostra e cada linha as intensidades detectadas pelo espectrômetro, para cada comprimento de onda;
4. Iterar nessa matriz, linha a linha, gerando um modelo linear univariado com as intensidades de cada amostra naquele comprimento de onda específico e o parâmetro avaliado; e
5. Calcular o valor de R (ou o ρ de Pearson) para cada uma das linhas de **MM**.

Após os passos 1 a 5, é possível obter o espectro de correlação para um conjunto de amostras. Como um exemplo, usando a região de 180 a 320 nm (a mesma da Figura 8.3), com todas as amostras de cana do Conjunto 1, é possível obter o seguinte espectro de correlação para o Ca (Figura 8.7).

Figura 8.7: Espectro de correlação para Ca usando todas as amostras de cana do Conjunto 1 (a) e apenas a região de 314 a 320 nm (b)



Fonte: De autoria própria.

Note-se que, na Figura 8.7a, existem picos e regiões nos quais a correlação (em azul) é consideravelmente alta (0,6+). Essas são regiões que, por definição, possuem alguma correlação com o parâmetro de avaliação (nesse caso, o Ca), podendo ser linhas de Ca ou, até mesmo, de outros elementos, de alguma forma complexados com o Ca na amostra. A Figura 8.7b mostra um recorte da região entre 314 a 320 nm, sendo possível observar que, conforme se chega próximo das linhas de emissão de Ca em 315,88 e 317,93 nm, existe um aumento da correlação, variando de valores negativos ($\cong -0,3$) até um pico ($\cong 0,7$).

Dessa forma, por meio da análise do espectro de correlação, é possível identificar diversas emissões “candidatas” à análise, utilizando-se outras estratégias citadas nas seções anteriores.

9 DESENVOLVIMENTO DE SOFTWARE PARA ANÁLISE DE ESPECTROS LIBS

Junto com a proposição de modelos para caracterização das amostras dos conjuntos 1 e 2 (Capítulo 6), o segundo objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um software que viabilize a análise de espectros LIBS em larga escala, seja simples em seu uso e, principalmente, que seja livre e gratuito, permitindo que toda a comunidade (científica e empresarial) possa se beneficiar de seu uso sem ônus.

Podemos definir cinco conceitos principais ao se iniciar o desenvolvimento de um SW:

- 1° **Para que serve o SW:** qual o foco do SW, e quais ferramentas deverão ser incorporadas nele, para que seja útil aos usuários;
- 2° **Para quem serve o SW:** quem é o usuário do SW e como ele pode utilizá-lo da melhor forma possível para concluir as suas tarefas;
- 3° **Qual o tipo de SW:** qual o regime de licenciamento em que o SW se encontra e quais tipos de direitos ele disponibiliza ou não aos usuários;
- 4° **Como o SW é desenvolvido:** qual o modo que o desenvolvedor escolheu para implementação do SW, incluindo a linguagem de programação, os *frameworks* (FW) e as bibliotecas;
- 5° **Como o SW interage com o usuário:** qual o tipo de interface(s) que o usuário tem à sua disposição para interagir com o SW.

Respondendo a essas perguntas, dá-se o primeiro passo no processo de construção de um SW, seja para que área for. Para o caso deste trabalho:

- **Para que servirá o SW:** análise de espectros LIBS de amostras de folhas;
- **Para quem servirá o SW:** acadêmicos que estejam estudando LIBS, técnicos de laboratório e empresas que queiram implementar LIBS para a análise foliar;
- **Qual será o tipo de SW:** para garantir o maior alcance possível do SW, e para permitir seu desenvolvimento contínuo, deseja-se que o SW seja livre (o que não exclui a possibilidade de registro ou patente);

- **Como o SW será desenvolvido:** em linguagem de programação Python, uma das mais utilizadas e difundidas no mundo, e que, além disso, possui uma vasta gama de bibliotecas livres para uso;
- **Como o SW interagirá com o usuário:** por meio de uma interface gráfica.

Este capítulo visa, portanto, ilustrar todo o processo de criação dessa aplicação, intitulada *Laser Induced Breakdown Spectroscopy Spectra Analyser*, ou simplesmente **LIBSsa**. Serão apresentados os conceitos de licenciamento de software, o delineamento de ferramentas de desenvolvimento, bem como os algoritmos que possibilitarão cumprirmos os objetivos específicos (c), (d) e (g) deste trabalho (seção 3.2.2).

9.1 FERRAMENTAS E CONCEITOS BÁSICOS

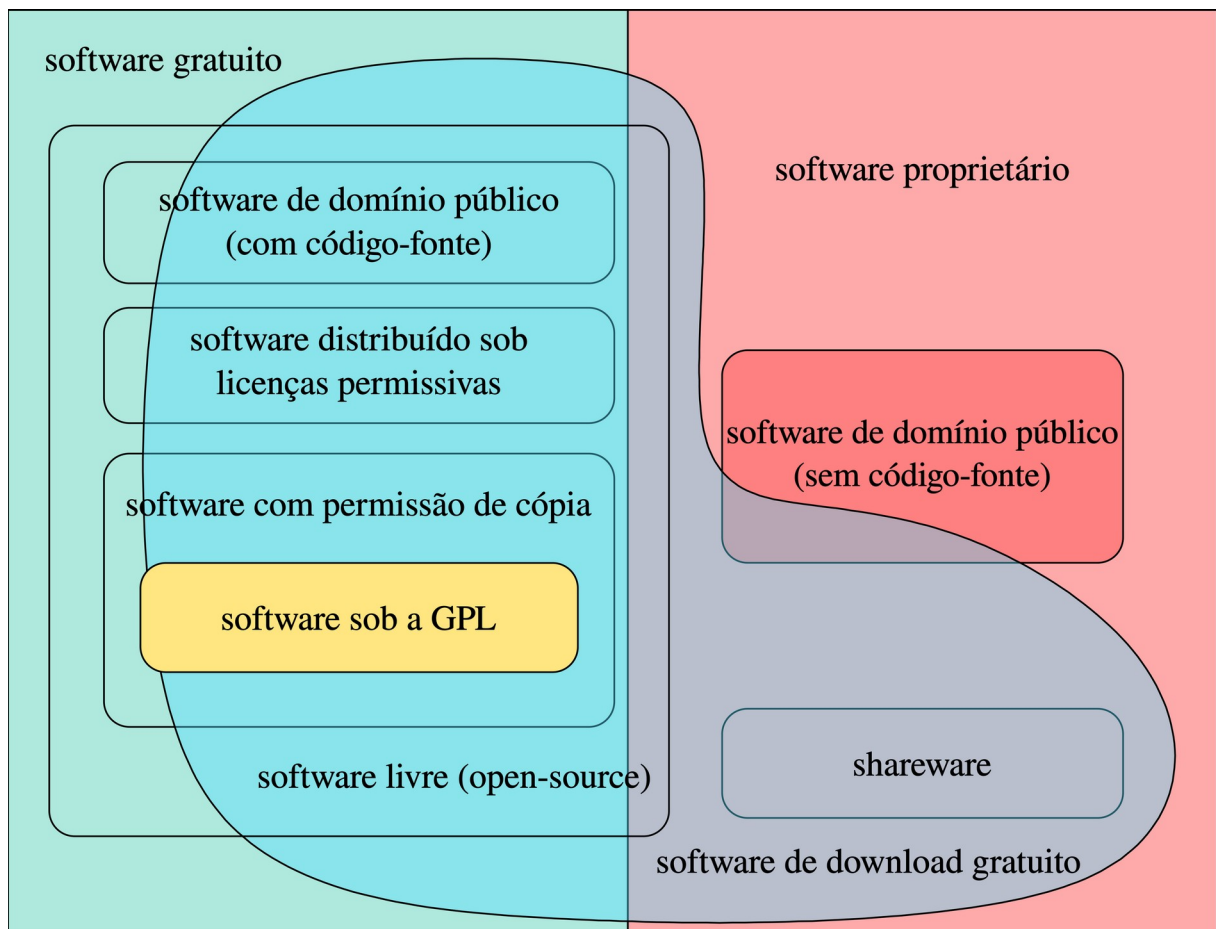
9.1.1 Software livre

Pode-se dizer de forma simplificada que software livre é aquele com permissão para que qualquer pessoa possa copiar, utilizar e distribuir (tal distribuição pode ser com ou sem modificação, grátis ou precificada). Uma característica particular é a disponibilidade do código-fonte do programa.

Dizer que um SW é livre é uma questão de liberdade, não de custo. Muitas empresas e desenvolvedores de software vendem a ideia de que um SW é livre de custo, “*free software*” ou melhor traduzido para “software gratuito”. Entretanto, mesmo sem gerar custo em espécie para os usuários, o preço da sua utilização pode ser em dados telemétricos, como por exemplo: localização do usuário, o horário que usa, quais dias, com que frequência, textos foram digitados, concessão de direito de fotos tiradas e áudios gravados. Esse tipo de informação geralmente está nas políticas de privacidade – as quais muitos usuários deixam de ler – e descrevem as permissões dadas pelo usuário ao desenvolvedor, para que este possa fazer uso “gratuitamente” de um SW em particular.

A ideia de software gratuito é totalmente diferente do software livre. O diagrama mostrado na Figura 9.1 explicita melhor essa diferença entre os tipos de software.

Figura 9.1: Diferenças entre tipos de software



Fonte: GNU (2022). Elaborado pelo autor.

Podemos dizer, portanto, que um SW é livre se — e somente se — o usuário tiver acesso a essas quatro liberdades²² (GNU, 2022):

- **Liberdade nº 0:** a liberdade de executar o programa, para qualquer propósito;
- **Liberdade nº 1:** a liberdade de estudar como o programa funciona e adaptá-lo para as suas necessidades*;
- **Liberdade nº 2:** a liberdade de redistribuir cópias de modo que possa ajudar ao seu próximo;

22 * Fica a nota que, para que sejam respeitadas as liberdades 1 e 3, um pré-requisito é a disponibilização do código-fonte do SW.

- **Liberdade nº 3:** a liberdade de aperfeiçoar o programa e liberar os seus aperfeiçoamentos, de modo que toda a comunidade se beneficie deles*.

9.1.1.1 A licença GPL

A Licença Pública Geral (GNU GPL ou simplesmente GPL) é uma licença que garante um conjunto específico de termos para assegurar que a distribuição de um programa tenha *copyleft*.

Um SW com *copyleft* é um software livre, mas que possui termos de distribuição com o intuito de garantir que as suas cópias (e modificações) tenham termos de distribuição similares ao original. Em outros termos, isso quer dizer que a licença *copyleft* em geral proíbe que outros programadores adicionem requisitos ao SW modificado. Tal mecanismo blinda o programa e suas subsequentes versões de se tornar um software proprietário.

A GNU GPL está atualmente em sua versão 3, de 29 de junho de 2007 (GNU, 2007). Ela é uma das licenças mais restritivas em termos de *copyleft*, sendo associada como a licença base para projetos *open-source* que desejam que trabalhos derivados do código original se mantenham livres.

9.1.1.2 Outras licenças de software livre

Além da GPL, existem outras licenças que podem ser interessantes, tanto do ponto de vista do desenvolvedor quanto do usuário. Entre elas, podemos citar:

9.1.1.2.1 GNU Affero General Public License (AGPL v3.0)²³

Esta licença possui uma forte política de *copyleft*. Define que seja distribuído o código-fonte completo dos softwares licenciados, bem como quaisquer modificações sejam distribuídas nos termos da mesma licença. Os avisos de direitos autorais e notas devem ser

23 Licença AGPL. Disponível em: <<https://www.gnu.org/licenses/agpl-3.0.en.html>>

preservados na redistribuição. Os contribuintes fornecem uma concessão expressa de direitos de patente.

9.1.1.2.2 Mozilla Public License 2.0²⁴

Esta licença possui uma fraca política de *copyleft*. Define que o código-fonte de arquivos licenciados devem ser disponibilizados, e modificações devem ser sob a mesma licença ou, em alguns casos, algumas das licenças GNU. Os avisos de direitos autorais e licenças devem ser preservados. Os contribuintes fornecem uma concessão expressa de direitos de patente. No entanto, um trabalho maior usando o trabalho licenciado pode ser distribuído sob diferentes termos e sem código fonte para os arquivos adicionados no trabalho maior.

9.1.1.2.3 Apache License 2.0²⁵

Uma licença altamente permissiva, cujas principais condições exigem a preservação dos direitos autorais e avisos de licença. Os contribuintes fornecem uma concessão expressa de direitos de patente. Trabalhos licenciados, modificações e trabalhos maiores podem ser distribuídos sob diferentes termos, inclusive sem código fonte.

9.1.1.2.4 MIT License²⁶

Uma licença curta e simples, muito permissiva, com condições que apenas exigem a preservação de direitos autorais e notas contidas na licença. Trabalhos licenciados, modificações e trabalhos maiores podem ser distribuídos sob diferentes termos e sem código fonte.

24 **Licença Mozilla**. Disponível em: <<https://www.mozilla.org/en-US/MPL/2.0/>>

25 **Licença Apache**. Disponível em: <<https://www.apache.org/licenses/LICENSE-2.0.html>>

26 **Licença MIT**. Disponível em: <<https://opensource.org/licenses/MIT>>

9.1.2 A linguagem de programação Python

Python é uma linguagem de programação consideravelmente nova, criada em 1991, na Holanda, por Guido van Rossum (versão 0.9.0). Ele enfatiza a legibilidade de código, com uma elegante sintaxe que permite escrever programas sofisticados, todavia mantendo razoável simplicidade, se comparada com linguagens como Java ou C++. Atualmente, o Python está na versão 3.11.0²⁷, lançada em 24 de outubro de 2022. Dentre as vantagens em se trabalhar com Python, podemos citar:

- a) é um software livre;
- b) multiplataforma (funciona em diversos sistemas operacionais);
- c) o modo de escrever o código é simples, elegante e de fácil leitura;
- d) permite tanto programação sequencial quanto orientada a objeto (OOP – Oriented Object Programming);
- e) possui um robusto sistema de detecção de erros e exceções;
- f) eficiente gerenciamento de memória e coletor de informações desnecessárias (garbage collector);
- g) permite ao usuário utilizar um modo interativo, semelhante ao MATLAB e Octave; e
- h) tem uma gigantesca quantidade de bibliotecas, expandindo muito suas funcionalidades base.

O fato de o Python ser um software livre (por intermédio de uma licença própria²⁸, delineada pela *Python Software Foundation*, entretanto compatível com a GPL) é muito importante para o projeto, pois permitirá que o SW desenvolvido seja livremente distribuído (e sem custos adicionais aos usuários), facilitando, dessa forma, o acesso à ferramenta de análise de espectros LIBS para toda a comunidade científica. Ainda assim, é possível que o SW seja registrado e patenteado dentro de uma licença com forte copyleft, como a AGPL.

27 **Python Versão 3.11.0.** Disponível em: <<https://www.python.org/downloads/release/python-3110/>>

28 **Licença PSF para Python.** Mais informações em: <<https://docs.python.org/3/license.html>>

9.1.2.1 Bibliotecas

Além das funções nativas ao Python, existe uma série de recursos adicionais que podem ser implementados por meio de bibliotecas. O conceito por trás do uso de bibliotecas é o de não “reinventar a roda”, ou seja, focar no que realmente se almeja, que é a criação dos algoritmos de análise para LIBS. No desenvolvimento do LIBSsa, serão utilizadas diversas bibliotecas, sendo as principais:

- I. **NumPy**: também conhecida como “*Numerical Python*”, é uma biblioteca que expande drasticamente as funcionalidades de cálculo com Python. Além de funções matemáticas e de álgebra linear, possui toda uma gama de estruturas de dados, principalmente os seus *arrays*, que permite a implementação de matrizes n-dimensionais;
- II. **SciPy**: assim como o NumPy, o SciPy fornece funções e ferramentas científicas para as aplicações desenvolvidas;
- III. **Scikit-Learn**: uma biblioteca focada em algoritmos para aprendizado de máquina (*machine learning*) e muito utilizada em ciência de dados (*data science*). Ela engloba desde algoritmos de regressão, a classificação e redução de dimensionalidade;
- IV. **Pandas**: quase uma extensão dos *arrays* do NumPy, no entanto com um novo tipo de estrutura de dados chamada de *DataFrame*, adicionando diversas funções para tratamento de dados em larga escala. Pode também exportar os seus dados em diversas formas estruturadas, como arquivos de texto ou planilhas (com a instalação de uma biblioteca adicional);
- V. **OpenPyXL**: permite que o Python possa ler e gravar arquivos em formatos XLSX (planilhas do Microsoft Excel). Em conjunto com o Pandas, habilita a exportação de DataFrames diretamente em arquivos XLSX; e
- VI. **PyQtGraph**: por último, mas não menos importante, essa é uma biblioteca que permite de modo simples e fácil a inserção e exibição de gráficos em uma aplicação, permitindo a visualização de gráficos de dispersão, barras, boxplot e outros tipos.

9.1.3 Interfaces de usuário

Nem todos os programas são destinados à interação com um usuário. Existem muitos SW que são apenas *scripts*, ou seja, executam uma tarefa específica e, após concluírem, se encerram; programas de segundo plano (como os processos ou serviços executados pelo sistema operacional de um computador); e, até mesmo, programas autônomos, que executam tarefas baseados em parâmetros obtidos automaticamente (por exemplo, softwares de cálculo de risco em transações monetárias). No entanto, muitos programas necessitam da interação com o usuário, desde um site programado em PHP²⁹ ou HTML5³⁰, até ferramentas de escritório como o Microsoft Office³¹ e LibreOffice³². O modo como é feita essa interação é por intermédio de uma interface de usuário (UI).

Geralmente, separamos as UI entre CLI (*Command Line Interface*, ou interface de linha de comando) e GUI (*Graphical User Interface*, ou interface gráfica de usuário), com cada tipo possuindo suas especificidades, vantagens e desvantagens (FELLMANN, 2007), tais como:

1. CLI

- a) comumente possuem sintaxe e ordem de execução bem definidas;
- b) mais simples de serem implementadas e programadas;
- c) linhas de comando precisam ser decoradas, sendo necessário ao usuário olhar frequentemente em um manual do SW, caso esqueça ou não conheça uma funcionalidade;
- d) consomem (em geral) poucos recursos do sistema, focados apenas na tarefa em execução;

2. GUI

- a) geralmente possui um menu complexo com hierarquias e vastas janelas de diálogo para interação com o usuário;

29 **PHP: Hypertext Preprocessor**. Disponível em: <<https://www.php.net/>>

30 **Tutorial HTML 5**. Disponível em: <<https://www.w3schools.com/html/default.asp>>

31 **Microsoft 365**. Disponível em: <<https://www.office.com/>>

32 **LibreOffice**. Disponível em: <<https://www.libreoffice.org/>>

- b) permite que o usuário interaja com o processo sendo executado, por meio de ferramentas visuais como botões, caixas de textos, box de checagem e gráficos ou ilustrações;
- c) utiliza mais recursos do sistema para exibição de elementos gráficos e, por isso, geralmente são mais lentas para executar uma operação do que uma interface CLI;
- d) precisa que o desenvolvedor tanto crie o layout (ou desenho) do programa, idealizando o modo como o usuário vai interagir com o SW, quanto a funcionalidade do programa em si. Por esse motivo, são bem mais difíceis de implementar do que uma CLI.

Um exemplo de dois softwares que fazem a mesma função – gerenciamento de arquivos – mas que foram programados com os dois modos distintos de UI: o *Midnight Commander*³³ (Figura 9.1), feito em CLI em 1994 e tendo como principal uso antigas distribuições Linux como Debian e Red Hat; e o *FileZilla*³⁴ (Figura 9.3), software mais recente, de 2001, que possui uma GUI.

Figura 9.2: Janela do SW Midnight Commander (CLI)

```

Left      File      Command  Options  Right
<- /      .n         Name     Size    Modify time
..         ..         UP--DIR  Aug 9 08:50
/bin       -bin      7        Aug 9 08:49
/boot     /boot     4096    Nov 4 09:36
/cdrom    /cdrom    4096    Aug 9 08:50
/dev      /dev      4660    Nov 4 14:48
/dropbox  /dropbox  4096    Nov 4 09:34
/etc      /etc      12288   Nov 4 09:36
/home     /home     4096    Aug 9 10:03
~lib      ~lib      7        Aug 9 08:49
~lib32    ~lib32    9        Aug 9 08:49
~lib64    ~lib64    9        Aug 9 08:49
~libx32   ~libx32   10       Aug 9 08:49
/lost+found
/media    /media    4096    Aug 9 05:52
/mnt      /mnt      4096    Jul 26 11:30
/opt      /opt      4096    Nov 4 09:55
/proc     /proc     0        Nov 4 14:48
/root     /root     4096    Oct 17 08:11
/run      /run      980     Nov 4 14:48
~sbin     ~sbin     8        Aug 9 08:49
/srv      /srv      4096    Jul 26 11:30
/sys      /sys      0        Nov 4 14:48
/tmp      /tmp      4096    Nov 4 15:07
/usr      /usr      4096    Aug 10 20:51
/var      /var      4096    Jul 26 12:14

-> usr/bin

126/24G (48%)

Right
<- /boot .n         Name     Size    Modify time
..         ..         UP--DIR  Aug 9 08:50
/..        /..        1024    Dec 31 1969
/efi       /efi       4096    Oct 19 20:06
/grub      /grub      4096    Oct 19 20:06
System.map-5.17.0-1019-oem
6323433   Sep 27 09:12
System.map-5.17.0-1020-oem
6323433   Oct 14 06:12
config-5.17.0-1019-oem
264461    Sep 27 09:12
config-5.17.0-1020-oem
264461    Oct 14 06:12
@initrd.img
26        Oct 19 20:06
initrd.img-5.17.0-1019-oem
121578K   Oct 26 20:06
initrd.img-5.17.0-1020-oem
121576K   Nov 4 09:36
@initrd.img.old
26        Oct 17 08:12
@vmlinuz
23        Oct 19 20:06
vmlinuz-5.17.0-1019-oem
11004K    Sep 27 09:21
vmlinuz-5.17.0-1020-oem
11004K    Oct 14 06:15
@vmlinuz.old
23        Oct 17 08:12

UP--DIR

126/24G (48%)

Hint: Selecting directories: add a slash to the end of the matching pattern.
1Help  2Menu  3View  4Edit  5Copy  6RenMov  7kmdir  8Delete  9PullDn  10Quit

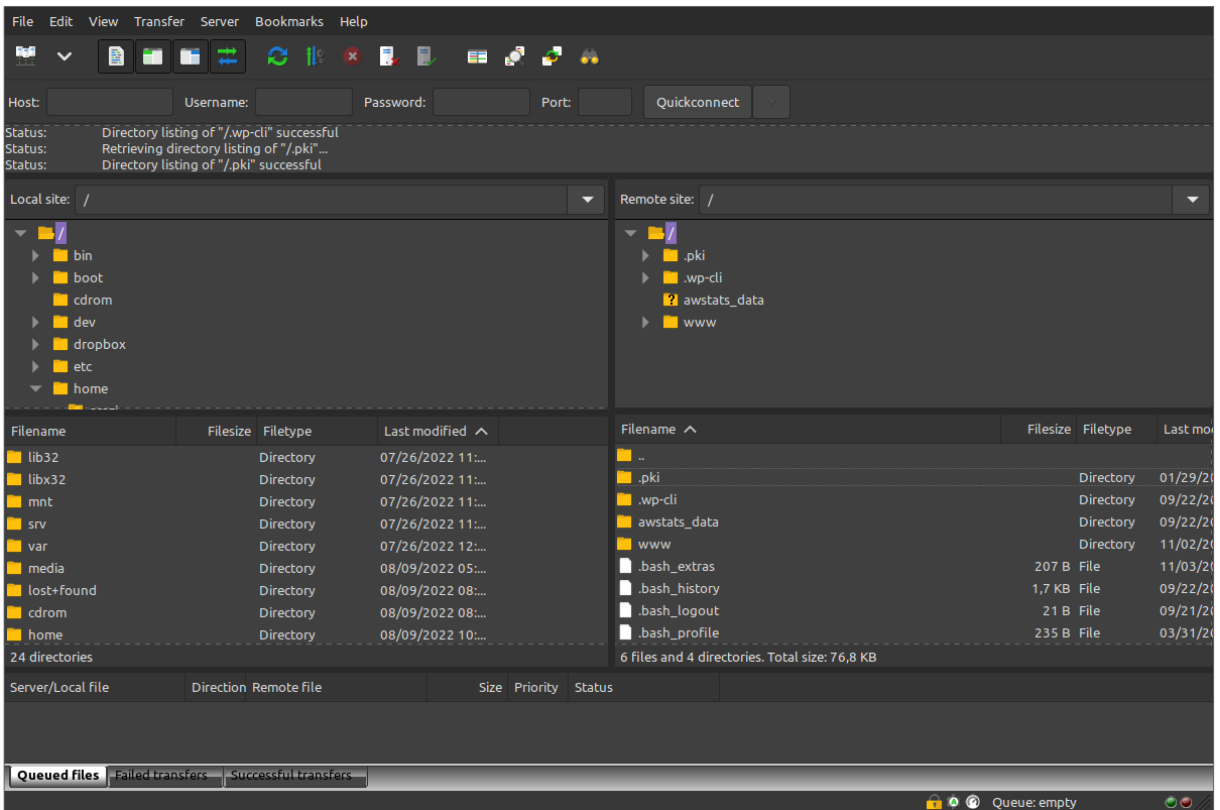
```

Fonte: De autoria própria.

33 **MC – Midnight Commander.** Disponível em: <<https://midnight-commander.org/>>

34 **FileZilla.** Disponível em: <<https://filezilla-project.org/>>

Figura 9.3: Janela do SW FileZilla (GUI)



Fonte: De autoria própria.

9.1.3.1 O Qt Framework

O **Qt** é um framework (FW), uma plataforma para desenvolvimento de aplicativos. Um FW fornece toda uma base para que os desenvolvedores possam desenvolver um SW para uma específica plataforma, definindo classes e funções para processar informações, gerenciamento de hardware e interação com o sistema operacional (OS). Assim, é possível focar mais no desenvolvimento da aplicação do que em especificidades de GUI ou do OS. Outra motivação para a escolha do Qt como ferramenta de desenvolvimento é que ele possui uma extensa documentação (COMPANY, 2022), contendo informações detalhadas de todas suas funcionalidades. Embora tenha sido escrito em C++ e focado nessa linguagem, o Qt possui *bindings* (implementações) para Python.

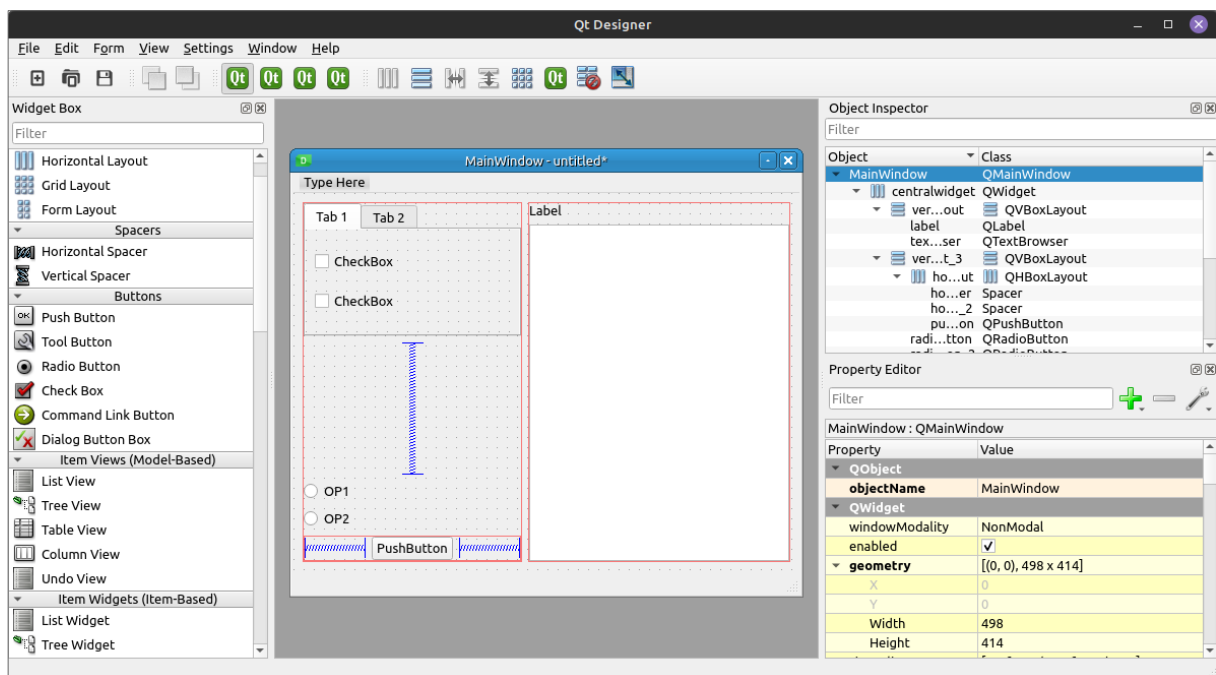
Além das já citadas, outras vantagens em se usar Qt são o fato de ele: ser multiplataforma, ou seja, funciona em variados OS (Windows, Linux, macOS, Android, iOS);

possuir uma licença de uso livre (GPL-v3), além de uma licença empresarial (caso o desenvolvedor queira comercializar um SW com o Qt encapsulado, o que não é o caso deste trabalho); contar com a ferramenta de desenho de GUI Qt Designer³⁵, incluso no FW.

9.1.3.1.1 O Qt Designer

Uma das diversas ferramentas inclusas no Qt FW é o Qt Designer: uma aplicação que permite a criação de desenhos e layouts de GUIs de modo fácil e intuitivo. Sua tela inicial pode ser vista na Figura 9.4.

Figura 9.4: O Qt Designer



Fonte: De autoria própria.

A interface do Qt Designer é separada em quatro secções:

- **Widget Box:** a esquerda, contém todos os *Widgets* (ou elementos) que podem ser adicionados ao programa. Esses widgets podem ser um botão (*QPushButton*), um

texto simples (*QLabel*), um campo para inserção de texto (*QLineEdit*, *QTextEdit*, *QTextBrowser*), entre outros;

- **Object Inspector**: no canto superior direito, exibe todos os widgets e sua estrutura hierárquica;
- **Property Editor**: no canto inferior direito, mostra e permite editar as propriedades do widget selecionado, como tamanho, fonte, cor, estilo, valores pré-selecionados etc.;
- **Área central**: onde é feito o design.

As interfaces criadas com o Qt Designer são salvas em formato de arquivo **UI**, que nada mais é do que um tipo de arquivo XML³⁶. Esse arquivo então pode ser lido pelos bindings do Qt para Python durante a execução de uma aplicação.

9.1.4 Versionamento

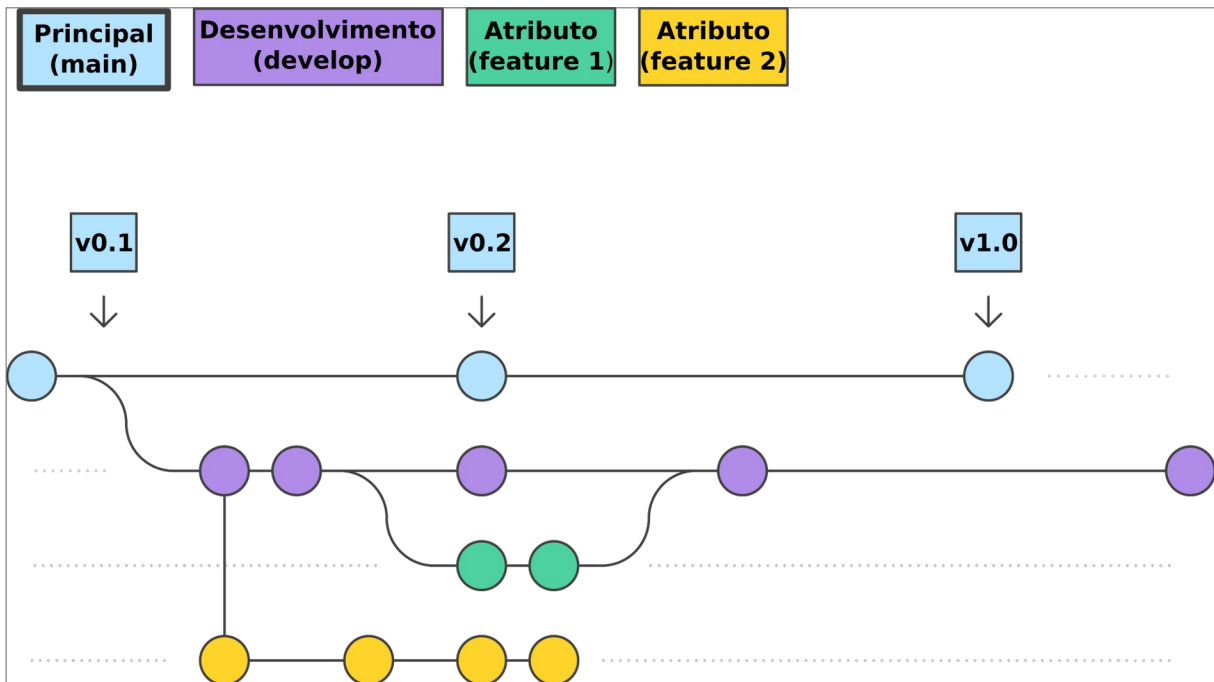
O processo de desenvolvimento de um software é muito complexo. No geral, é comum que diversos programadores/desenvolvedores trabalhem em um mesmo sistema de modo assíncrono e, para evitar perda de informações, foram desenvolvidas ferramentas destinadas a evitar situações de sobrescrita de código ou, até mesmo, a perda de dados. Algumas dessas ferramentas são só sistemas de controle de versão, ou VCS.

Os sistemas de controle de versão (VCS) são ferramentas que permitem aos desenvolvedores terem total controle entre diferentes versões de um programa. Por intermédio de um VCS, cada pequena modificação pode ser salva, permitindo que, em caso de problemas, seja possível restaurar o programa para uma versão estável.

Além de permitirem o desenvolvimento em uma única linha do tempo, o desenvolvedor pode também criar fluxos secundários, ou *branches* (ramos, ou bifurcações), focando em cada etapa do desenvolvimento do programa individualmente. Em grupos, o comum é que cada desenvolvedor trabalhe em uma *branch* ou *feature* (atributo ou funcionalidade) isoladamente. A Figura 9.5 ilustra o desenvolvimento de programas por meio de um conceito de VCS.

36 **Extensible Markup Language**. Maiores informações em: <<https://www.w3schools.com/xml/>>

Figura 9.5: Funcionamento de um VCS



Fonte: BITBUCKET (2022). Adaptado.

Na Figura 9.5, ilustramos a *branch* principal, *main*, que mostra as versões do programa que são consideradas estáveis para o usuário utilizar (v0.1, v0.2, v1.0). Uma segunda *branch*, de desenvolvimento, *develop*, é aquela na qual os desenvolvedores geralmente trabalham, em que o programa está funcionando, mas geralmente instável. Por fim, as branches de atributo/funcionalidades, *feature*, são criadas apenas para a criação de uma funcionalidade específica.

O sistema de versionamento mais usado hoje em dia é o **git**³⁷, desenvolvido inicialmente em 2005 por Linus Torvalds (o criador e principal mantenedor do *Kernel Linux*³⁸), licenciado nos termos da GPL v2³⁹ (logo, é uma ferramenta *open-source*). O git é utilizado por milhões de usuários e empresas ao redor do mundo, entre elas gigantes da tecnologia, como *Microsoft*, *Google* e *Netflix*.

Embora possa ser utilizado localmente, o mais comum é ter algum serviço git em nuvem, que permita a sincronização dos códigos em qualquer lugar. A maior plataforma de

37 **Git**. Disponível em: <<https://git.kernel.org/pub/scm/git/git.git/>>

38 **Kernel Linux**. Disponível em: <<https://www.kernel.org/>>

39 **GNU GPL v2**. Disponível em: <<https://www.gnu.org/licenses/old-licenses/gpl-2.0.en.html>>

sincronização e compartilhamento de projetos de software livre com git é o **GitHub**⁴⁰. Com o GitHub, é possível criar um repositório, escolher uma das variadas licenças *open-source* para o projeto, e começar a desenvolver. A cada marco de desenvolvimento, o programador vai fazendo *commits*, registrando a inserção de novos códigos (e remoção também) na plataforma. É possível também criar *releases* (versões) estáveis do programa, incluindo a distribuição de arquivos compilados (**exe**, **deb**, **rpm**, etc.).

9.2 DELINEAMENTO DE FUNCIONALIDADES DESEJADAS E FLUXOGRAMA DE EXECUÇÃO DE SOFTWARE

Antes de iniciar o desenvolvimento de qualquer software, é importante fazer um planejamento de quais funções se desejam obter dele. Essa prática é útil para evitar que o desenvolvedor acabe gastando tempo em funções não necessariamente essenciais, mas também permite que haja planejamento para implementação de funcionalidades futuras. Um ponto essencial nesse âmbito é o conhecimento da aplicação do software: devido ao fato de o autor ser usuário da técnica LIBS, é possível planejar recursos e funcionalidades baseados em desafios do dia a dia, resultantes do uso recorrente da técnica. Finalmente, os conteúdos necessários para o desenvolvimento são diversos, desde conhecimentos de programação, física computacional, matemática aplicada e sistemas LIBS em geral.

Dois ferramentas úteis nesse delineamento são a criação de uma tabela de funcionalidades necessárias ao usuário (com suas respectivas prioridades), e um fluxograma de execução do software. No primeiro, é possível identificar onde focar a maior parte dos esforços de desenvolvimento (Tabela 9.11) e, no segundo, qual o “caminho” percorrido pelos dados – nesse caso, os espectros de uma medida LIBS – durante a execução do programa.

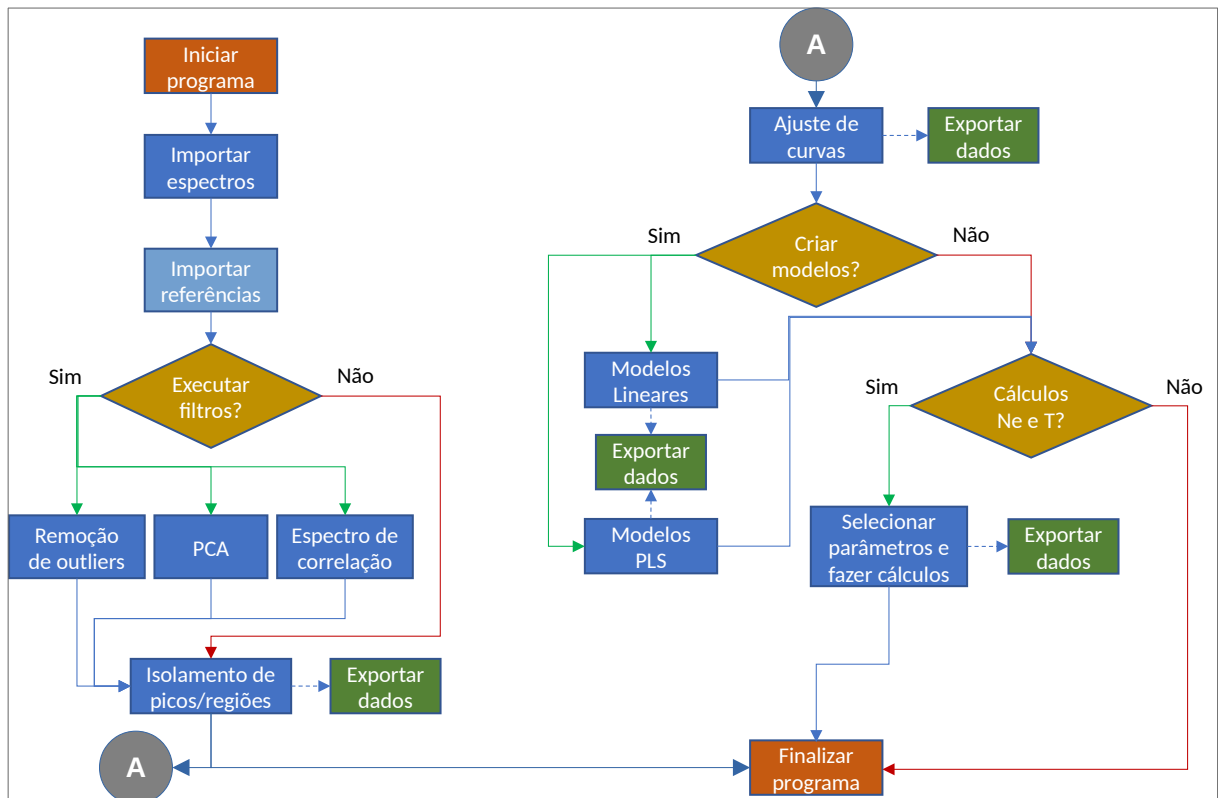
40 **GitHub**. Maiores informações em: <<https://github.com/>>

Tabela 9.1: Principais funcionalidades do programa e suas respectivas prioridades de desenvolvimento

Funcionalidade	Prioridade				
	Mínima	Pequena	Média	Alta	Máxima
Carregamento de espectros				•	
Algoritmos de remoção de <i>outliers</i>				•	
Geração de espectros de correlação ponto a ponto			•		
Isolamento de múltiplos picos de um espectro				•	
Ajuste de curvas (<i>fitting</i>) para os picos isolados				•	
Criação de modelos lineares de quantificação			•		
Implementação de PCA		•			
Criação de modelos PLS de quantificação	•				
Cálculo de densidade de elétrons		•			
Cálculo de Temperatura do plasma			•		
Exportação de dados				•	
Implementação de processamento em paralelo					•

A partir do estudo das funcionalidades dispostas na Tabela 9.1, montou-se então o fluxograma de execução, disposto na Figura 9.6.

Figura 9.6: Fluxograma de funcionamento do SW de análise de espectros LIBS



Fonte: De autoria própria.

9.3 PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DO LIBSSA (LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY SPECTRA ANALYSER)

9.3.1 Escolha da interface de usuário, linguagem de programação e bibliotecas

A partir das informações dispostas na Tabela 9.1 e Figura 9.6, foi necessário escolher como seria a GUI para o usuário interagir com o software e, a partir dessa escolha, definir qual linguagem de programação a utilizar – bem como suas bibliotecas e *frameworks* – para a implementação do LIBSSa. Também delineou-se que, para que o SW tivesse o máximo possível de alcance, toda a sua interface deveria ser escrita em **inglês**.

O desenvolvimento do LIBSSa envolve diversas áreas do conhecimento: física e química, para o entendimento dos processos envolvidos em uma medida LIBS; matemática, para criar modelos de quantificação; e programação, para desenvolvimento dos algoritmos e rotinas. A fim de auxiliar a resolução desses desafios, é de suma importância que a linguagem de programação usada possua os recursos que se pretendem aplicar na resolução do problema (implementação de GUI e ferramentas matemáticas) e, ao mesmo tempo, que seja simples de uso. Dessa forma, foi escolhida a linguagem de programação Python, em conjunto com todas as bibliotecas descritas na seção 9.1.2.1.

Com o objetivo de escrever um programa em Python com uma GUI, foi necessário escolher qual a melhor ferramenta para o desenvolvimento dessa interface. Foram feitos testes com as ferramentas Tk⁴¹ e GTK⁴², entretanto acabou-se por optar pelo **Qt**. A versão estável atual do Qt é a 6.4, de 29 de setembro de 2022. A implementação (*binding*) do Qt6 para Python utilizada será a **PySide6**, uma biblioteca muito bem documentada e que possui a mesma licença livre do Qt (LGPL).

41 **Tk**. Disponível em: <<https://www.tcl.tk/>>

42 **GTK**. Disponível em: <<https://www.gtk.org/>>

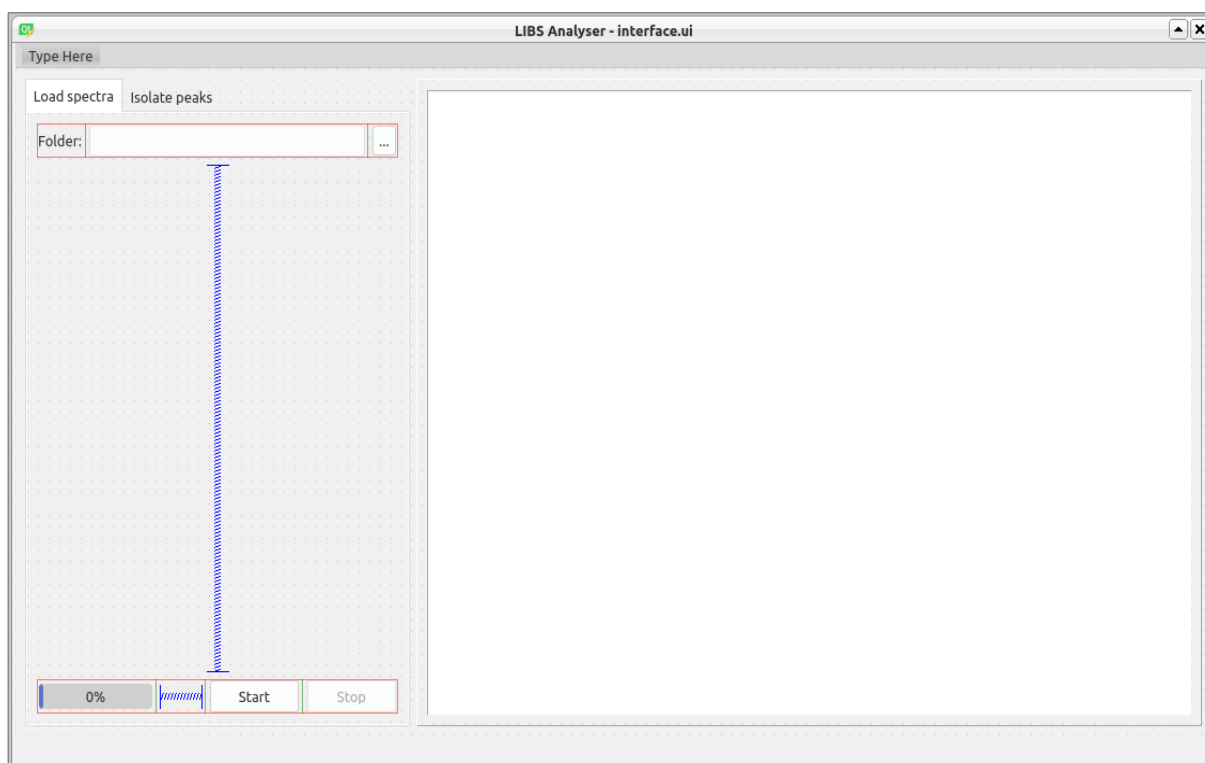
9.3.2 Desenho da interface gráfica

Ao se criar um SW com uma GUI, o primeiro passo do desenvolvimento é o desenho da interface. Como estamos trabalhando com o Qt FW, foi utilizada a aplicação **Qt Designer** para essa tarefa. No entanto, antes de fazer o desenho da GUI, é importante primeiro conhecer os conceitos de **sinais** e **eventos**.

O modo como a GUI interage com o usuário e as funções executadas em segundo plano é por intermédio de **sinais**. A GUI emite um sinal a partir de um **evento**, que pode ser o passar do mouse sobre um objeto, ou o clicar de um botão, e esse sinal deve ser então **conectado** com uma função (a ser implementada no código-fonte do SW) para que, de fato, haja alguma ação. Por isso, além de simplesmente desenhar o programa, o desenvolvedor deve já possuir em mente **quais sinais serão emitidos** e **quais funções serão executadas a partir desses sinais**.

O LIBSsa foi idealizado como uma aplicação em abas, em conjunto com um gráfico dinâmico, permitindo ver as diversas etapas da análise. Na Figura 9.7, é possível ver o design inicial da primeira versão da GUI do LIBSsa.

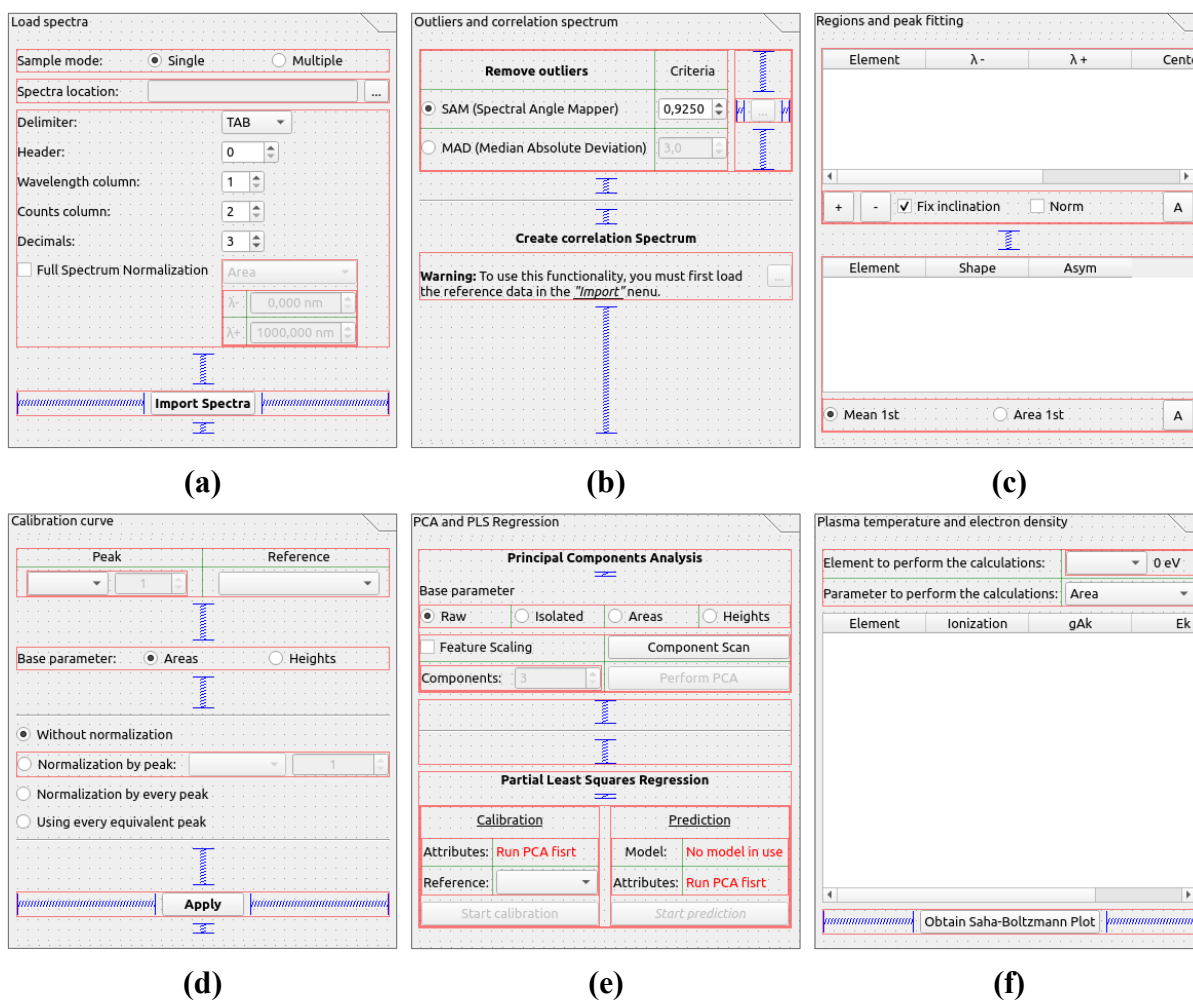
Figura 9.7: Protótipo da GUI do LIBSsa



Fonte: De autoria própria.

Conforme o desenvolvimento do programa e suas funcionalidades, diversas mudanças foram feitas na GUI até o estágio atual. Primeiro, substituiu-se o layout de abas horizontais para verticais, cada uma unificando uma parte da análise dos espectros LIBS, podendo ser visualizadas na Figura 9.8: Importação dos dados (9.8a), remoção de *outliers* e e espectro de correlação (9.8b), isolamento e ajuste de picos (9.8c), curvas de calibração (9.8d), PCA e PLSR (9.8e) e cálculo de temperatura do plasma e densidade de elétrons (9.8f).

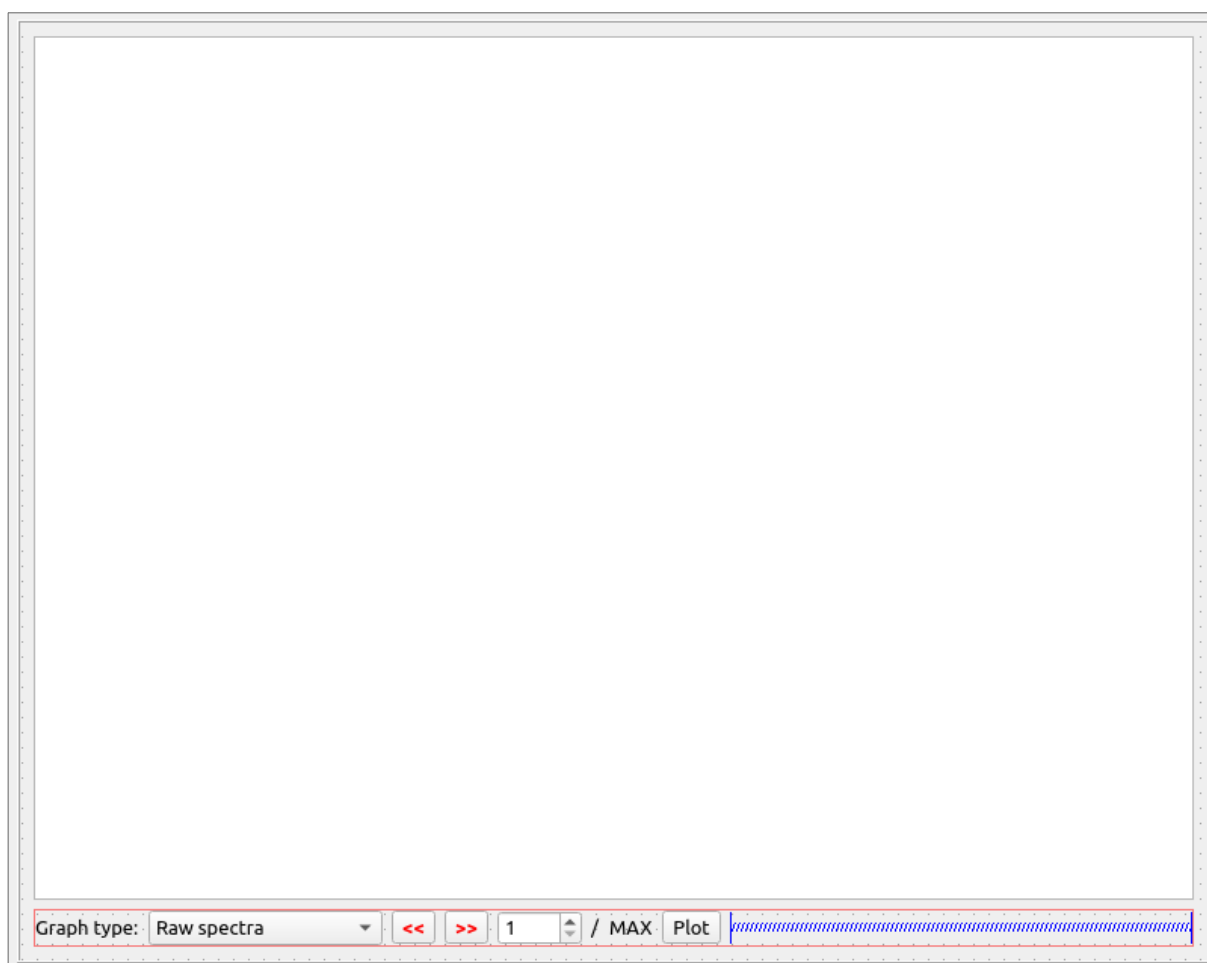
Figura 9.8: Diversas abas do LIBSsa



Fonte: De autoria própria.

Já o seletor de gráficos pode ser visualizado na Figura 9.9.

Figura 9.9: Área de exibição de espectros e seletor de gráfico



Fonte: De autoria própria.

Em ambas as figuras, bem como na Tabela 9.2, é possível observar os principais widgets utilizados, o principal sinal emitido e o evento associado a esse sinal. No entanto, cada widget possui muito mais sinais e eventos e a lista completa pode ser acessada diretamente na seção “classes” da documentação do Qt.

Tabela 9.2: Principais widgets utilizados na implementação do LIBSsa

Widget	Descrição	Principal sinal associado	Evento
<i>QLabel</i>	Texto simples	mouseOver	Passar com mouse sobre o widget
<i>QLineEdit</i>	Caixa de texto simples	textChanged	Escrever no widget
<i>QPushButton</i>	Botão simples	clicked	Botão clicado
<i>QRadioButton</i>	Botão de seleção única	toggled	Ligar ou desligar
<i>QCheckBox</i>	Caixa de seleção	stateChanged	Mudar estado do widget
<i>QComboBox</i>	Caixa de seleção múltipla	indexChanged	Alterar item selecionado no widget
<i>QSpinBox</i>	Caixa de seleção de inteiros	valueChanged	Alterar valor do widget
<i>QProgressBar</i>	Barra de progresso	valueChanged	Alterar valor do widget

Além desses, também foram utilizados os widgets de visualização *QtableWidget* e *QGraphicsView*, que fornecem um espaço para a inserção de tabelas e gráficos no SW. Também se criou uma estrutura de menus, para que o usuário pudesse ter mais controle da entrada e saída de dados. A estrutura do Menu é:

1. *File*
 - (a) *Load environment*
 - (b) *Save environment*
 - (c) *Quit LIBSsa*
2. *Import*
 - (a) *Reference spreadsheet*
 - (b) *Peaks spreadsheet*
 - (c) *Temperature and Ne spreadsheet*
3. *Export*
 - (a) *Full Spectra (ASCII)*
 - i. *RAW*
 - ii. *Without outliers*
 - (b) *Peaks*

- i. *Regions table*
- ii. *Isolated peaks*
- iii. *Peak fitting curves*
- iv. *Areas and intensities*
- (c) *Predictions*
 - i. *Linear model*
 - ii. *PLS Regression*
- (d) *Other data*
 - i. *PCA data*
 - ii. *Temperature and electron density*
 - iii. *Correlation spectra*
- 4. *Help*
 - (a) *About LIBSsa*

Por fim, foi criado um logotipo (Figura 9.10) para a aplicação, utilizando como base a fonte PT Sans⁴³, que é licenciada por meio da OFL⁴⁴, um tipo de licença muito permissível. O logo consiste no nome do programa, com cores variando de acordo com o espectro visível, e, ao fim do texto, tem-se uma ilustração de uma amostra durante o processo de ablação.

Figura 9.10: Logotipo do LIBSsa



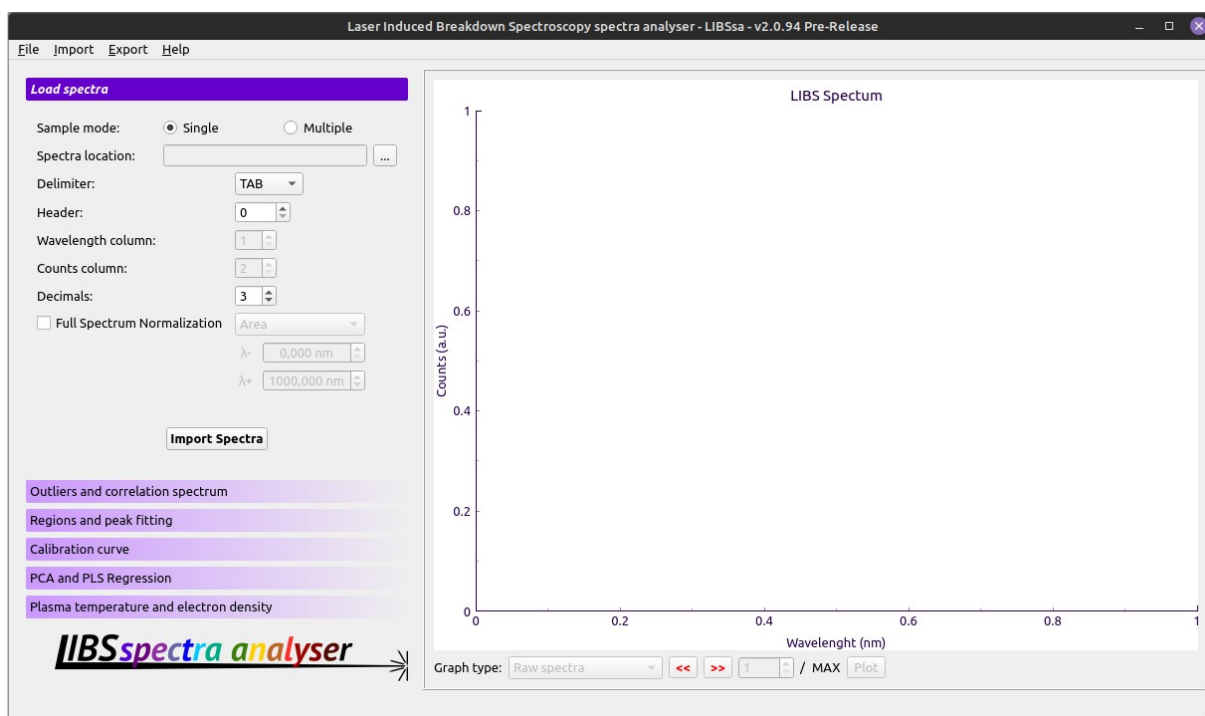
Fonte: De autoria própria.

Dessa forma, a tela inicial do LIBSsa, em sua versão final, pode ser visualizada na Figura 9.11. Cada uma de suas funcionalidades, relacionadas a cada aba do programa, bem como o funcionamento das entradas do menu serão explicitadas na próxima seção.

43 **Fonte PT Sans.** Disponível em: <<https://fonts.google.com/specimen/PT+Sans>>

44 **SIL Open Font Licence.** Disponível em: <<https://scripts.sil.org/OFL>>

Figura 9.11: Tela inicial do LIBSsa em sua versão 2.0.94



Fonte: De autoria própria.

9.3.3 Funções do LIBSsa

Após a finalização da escolha e nomeação dos widgets, e organização visual do programa (layout), iniciou-se o processo de programação dos elementos da GUI. De acordo com o guia definido na Tabela 9.1, a maior prioridade é a implementação do processamento em paralelo, seguindo depois por cada uma das abas descritas na Figura 9.8.

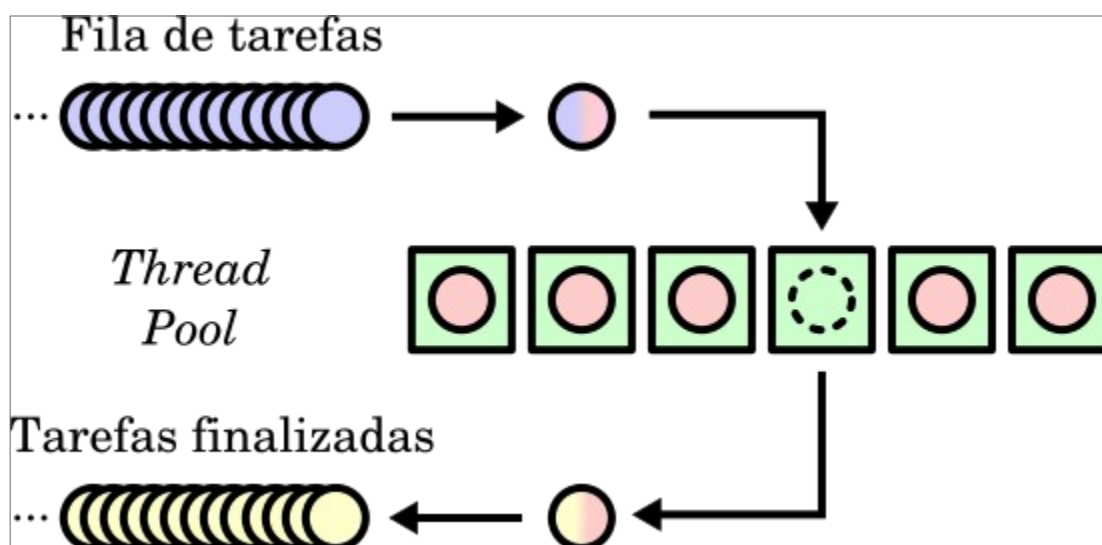
9.3.3.1 Processamento em paralelo

Este é um passo extremamente importante em programação nos dias de hoje. Primeiro porque praticamente todos os dispositivos computacionais possuem mais de um núcleo, e esse número vem aumentando consideravelmente nos últimos anos. Segundo, porque a implementação do processamento em paralelo – ou em múltiplos processos (MT, ou *multithreading*) – possui grande impacto na performance do SW, principalmente no nosso caso, em que é trabalhado com um grande número de vetores e matrizes, de ordem de

tamanho acima de 1.0e5. Felizmente, para GUIs desenvolvidas em Qt, já existem classes pré-definidas para a implementação MT. Elas são *QThread*, *QThreadStorage* e *QThreadPool*, esta última a implementação utilizada no LIBSsa.

O funcionamento de uma *Thread Pool*, de modo simplificado, é: uma fila de tarefas é passada para a *thread pool*, que aloca os recursos do sistema, de modo a otimizar a performance, e depois envia as tarefas para *workers* (trabalhadores ou instâncias da pool), que as executa em ordem não sequencial. Conforme as tarefas vão sendo finalizadas, é construído o resultado na mesma ordem da fila inicial, e, após a finalização, retornado para o programa (Figura 9.12).

Figura 9.12: Diagrama de funcionamento de uma Thread Pool



Fonte: <https://w.wiki/42nH>. Adaptado.

A classe *QThreadPool*, implementação do Qt de uma thread pool, funciona em conjunto com a subclasse *QRunnable*, que atua como *worker*. Primeiro, cria-se um objeto (ou variável) da classe *QRunnable*, que recebe uma função e seus parâmetros. Depois, cria-se um objeto da classe *QThreadPool* propriamente dita, que recebe como entrada o worker. A tarefa será executada, e após a finalização, o resultado retornado ao programa.

9.3.3.1.1 Utilizando sinais em MT

Apesar de já ser possível trabalhar com MT usando diretamente uma `QThreadPool`, seu uso direto possui um efeito indesejado: o programa (GUI) fica travado enquanto a tarefa não for finalizada. Esse tipo de comportamento é um problema, pois acaba fazendo com que seja indistinguível para o usuário se o programa está travado de fato (por exemplo, ocorreu um erro ou *bug*), ou se apenas está esperando a finalização de uma *thread*. Um modo de contornar isso é implementando o uso de sinais (brevemente descritos no fim da seção 9.3.2 e na Tabela 9.2).

Durante a execução de uma função em MT, não é possível diretamente obter o status da operação, pois ela é feita de modo assíncrono. No entanto, é possível inserir nela um sinal, que pode ser emitido quando uma operação em específico for finalizada, permitindo assim, que a GUI não trave durante a execução de uma thread pool, mas também que possamos conectar esse sinal com alguma função (por exemplo, que atualiza o valor de uma barra de progresso), e assim monitorar a execução da tarefa.

A inserção dessa funcionalidade é simples, mas depende de 3 passos:

- atualizar a função alvo, para que um dos parâmetros de entrada seja um sinal, que será emitido durante sua execução (por exemplo, dentro de um loop);
- atualizar o worker/objeto `QRunnable` para emitir e receber sinais; e
- conectar os sinais com funções específicas para atuar dependendo do tipo de mensagem recebida.

A partir desses pontos, ficou estabelecido que o worker teria 4 sinais distintos:

1. um sinal de progresso, emitido pela função em execução em modo MT;
2. um sinal de erro, emitido pelo worker quando ocorrer alguma inconsistência;
3. um sinal de resultado, emitido pelo worker quando a tarefa for finalizada sem problemas, devolvendo variáveis (quando houver) para a chamada do worker; e

4. um sinal de conclusão, emitido pelo worker independentemente de ter sido finalizado com erro ou não.

Esses sinais, então, devem ser conectados a funções específicas, no caso:

- a) sinal de progresso deve ser conectado com uma função que atualiza uma *QProgressBar*;
- b) sinal de erro deve ser conectado com uma função que avisa ao usuário qual o erro, por intermédio de uma *QMessageBox* (caixa de mensagem), e uma possível solução para o problema;
- c) Sinal de resultado (ou também de conclusão) deve ser conectado com uma função que salva o resultado da tarefa em uma variável de ambiente e informa ao usuário sobre a ocorrência de erros de execução.

Por fim, essa lógica foi implementada em todas as funções do programa que necessitariam de execução em MT, em geral, aquelas que atuam sobre uma grande quantidade de dados.

9.3.3.2 Importação de espectros

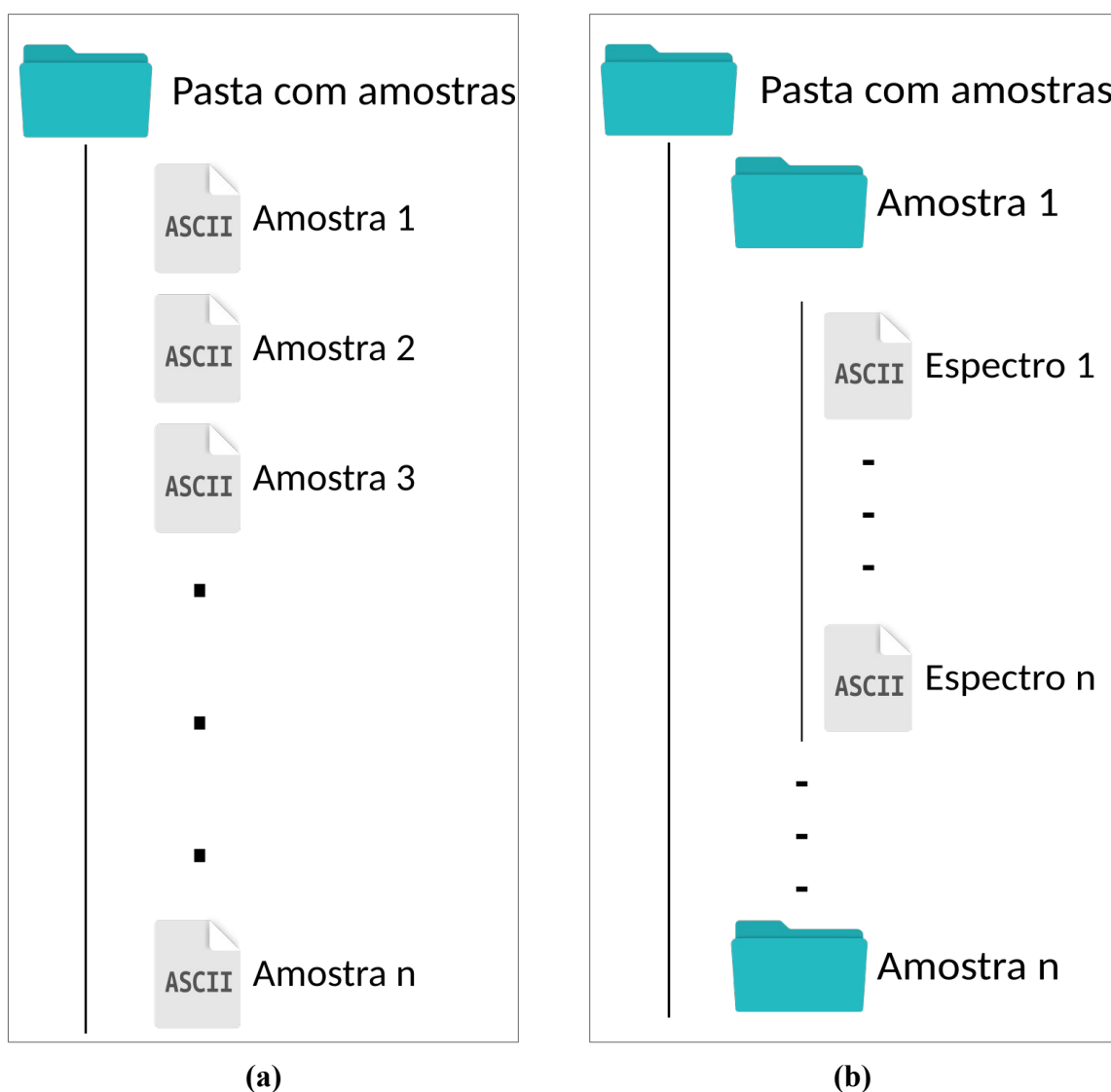
A primeira aba do LIBSsa é a “*Load spectra*”, responsável pela importação de espectros, o primeiro passo para a análise do sinal LIBS. De modo geral, os espectros LIBS são arquivos de texto (ASCII⁴⁵) organizados de algum modo estruturado, contendo, muitas vezes, cabeçalho, e com um delimitador (ou separador) de campos. Também, o modo como o SW de medição exporta os dados é importante: alguns salvam um espectro (arquivo) por disparo de laser, sendo feitos diversos disparos por amostra. Outros fazem todos os disparos e salvam apenas um arquivo por amostra, dentro do qual se encontram os valores das medições individuais.

Para o LIBSsa, definiu-se que o modo de **um arquivo por amostra** seria chamado de modo *Single*, enquanto o modo **vários arquivos por amostra** seria chamado de modo

45 HTML ASCII Reference. Informações em: <https://www.w3schools.com/charsets/ref_html_ascii.asp>

Multiple. Em modo Single, o programa recebe como entrada uma pasta contendo todos os espectros que se desejam importar (Figura 9.13a), enquanto que, em modo Multiple, a entrada é uma pasta (todas as medidas) com subpastas (as amostras), cada uma delas contendo os diversos espectros por amostra (Figura 9.13b).

Figura 9.13: Estrutura dos espectros para serem carregados no LIBSsa: modos Single (a) e Multiple (b)



Fonte: De autoria própria.

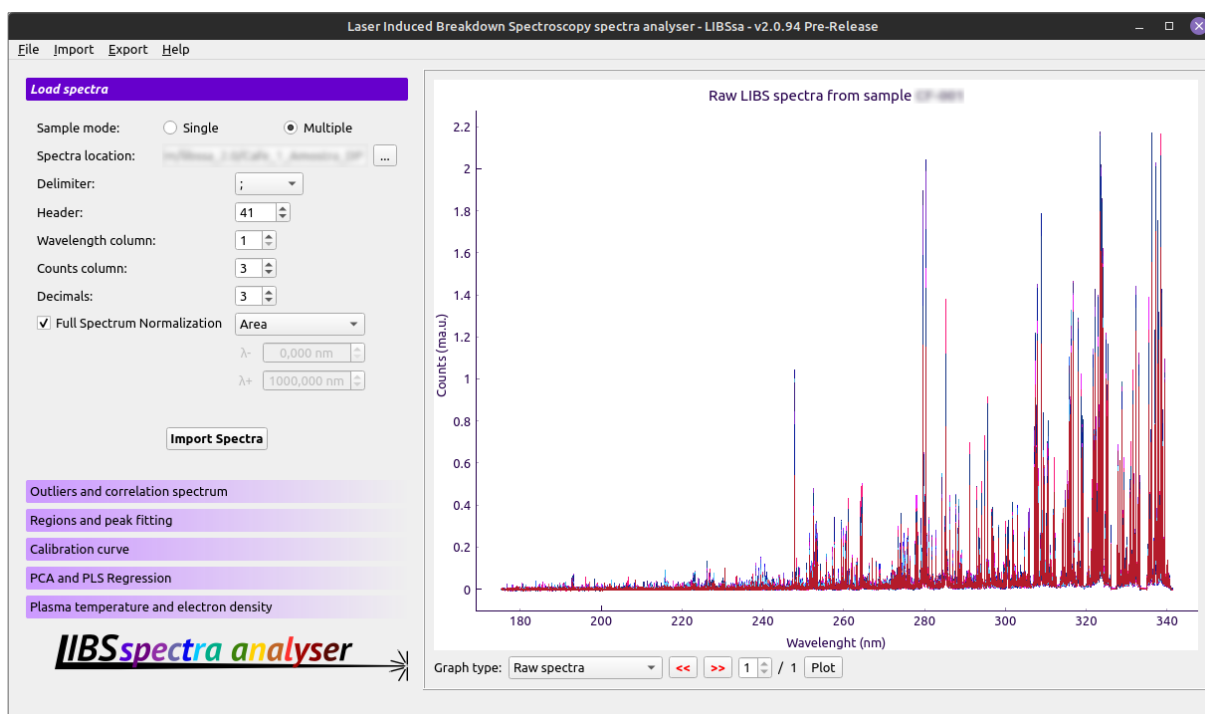
A escolha entre os modos se dá por meio de um QRadioButton. Além do tipo de modo, o usuário também precisa preencher outras informações antes de efetuar a importação:

1. tipo de delimitador entre os dados, podendo ser: espaço, vírgula, ponto e vírgula e tabulação;
2. quantidade de linhas no cabeçalho;
3. a coluna correspondente aos comprimentos de onda;
4. a coluna correspondente às contagens;
5. se ele quer arredondar os valores dos espectros originais, e, se sim, em quantos decimais;
6. se ele quer que seja realizada algum tipo de FSN (seção 7.1.2), podendo ser pela:
 - a) Área (Equação 7.4);
 - b) Norma (Equação 7.5);
 - c) Valor máximo (Equação 7.3);
 - d) Padrão interno (Equação 7.6), em que, nesse caso, também é necessário fornecer os limites superiores e inferiores de comprimento de onda da emissão utilizada como padrão.

Com essas informações e com o modo de leitura definido, o programa faz a chamada da função de importação tendo os parâmetros selecionados como entrada, em modo MT. Cada espectro é lido utilizando a função `read_csv`⁴⁶ da biblioteca Pandas, obtendo-se um *DataFrame* para cada uma das amostras. Esses *DataFrames* então são salvos como elementos de um array do NumPy, para que possam ser acessados internamente ao programa. O sinal de progresso é enviado para atualizar um *QProgressBar*, que exibe o progresso ao usuário. É possível visualizar o programa após a importação de um conjunto de amostras na Figura 9.14.

46 Pandas `read_csv`. Informações em: <https://pandas.pydata.org/docs/reference/api/pandas.read_csv.html>

Figura 9.14: Tela do LIBSsa após a importação de amostras com FSN = Área



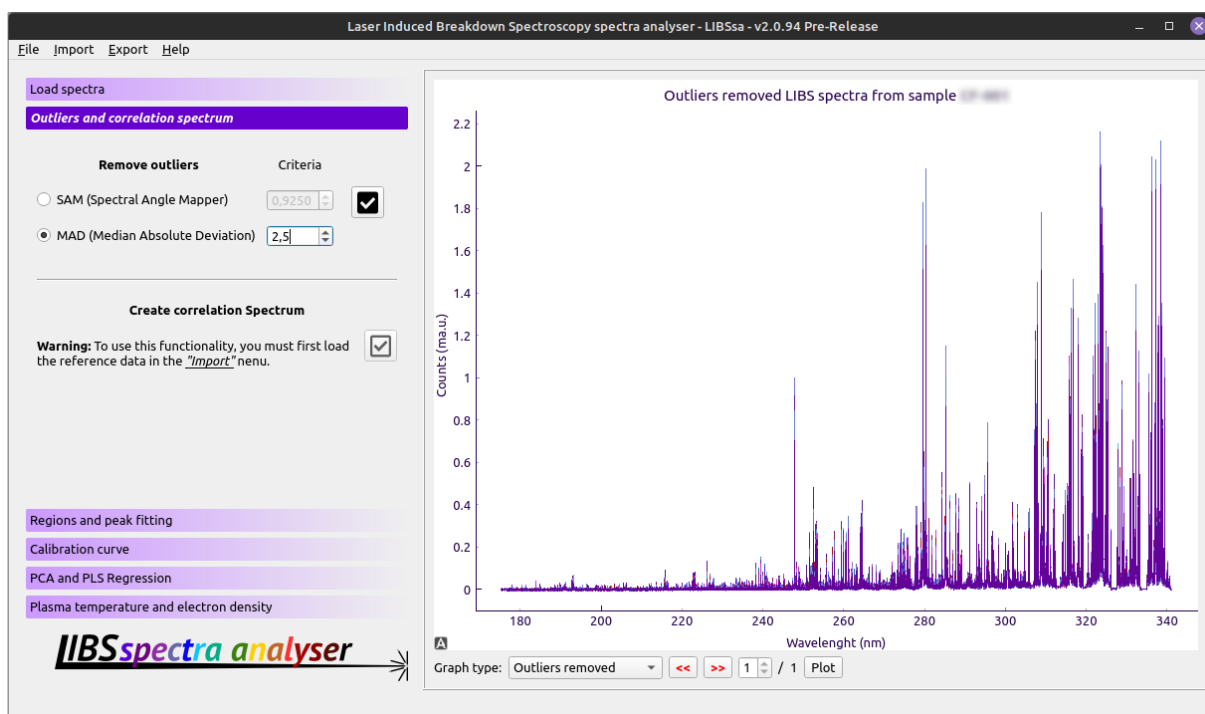
Fonte: De autoria própria.

Após a importação, caso o usuário deseje, é possível exportar os dados por intermédio da opção “*Menu / Export / Full Spectra (ASCII) / RAW*”.

9.3.3.3 Remoção de outliers

Após a importação, na próxima aba temos a possibilidade de fazer a remoção de *outliers* utilizando tanto o algoritmo SAM (Equação 7.1) quanto o MAD (Equação 7.2). Após escolher os parâmetros e iniciar a operação desejada, o programa faz a execução da função adequada em modo MT, similar à importação dos espectros. Os dados também são armazenados em um *array* do NumPy. Na Figura 9.15 é possível visualizar o mesmo espectro da Figura 9.14 após a remoção de *outliers* com $MAD = 2,5$.

Figura 9.15: Espectro após a exclusão de *outliers* com MAD = 2,5



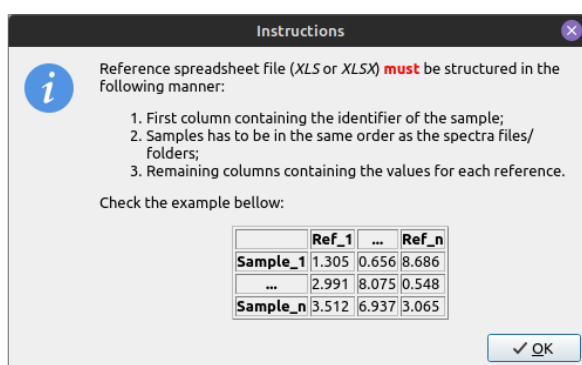
Fonte: De autoria própria.

Os espectros com *outliers* removidos podem ser exportados do programa utilizando a opção “*Menu / Export / Full Spectra (ASCII) / Without outliers*”.

9.3.3.4 Espectro de correlação

Para gerar o espectro de correlação, o usuário precisa entrar com a informação das concentrações do elemento ou parâmetro que deseja estudar. Essa informação deve estar em uma planilha no formato XLSX, cuja **primeira linha** é o **cabeçalho** (e cada coluna é o nome do **parâmetro** a ser calculado); a **primeira coluna** é o identificador ou **nome da amostra**; e as células são os valores de referência. Esse arquivo deve ser importado pelo “*Menu / Import / Reference spreadsheet*” (o programa sempre avisa ao usuário sobre o formato que a planilha deve ter, antes de carregá-la, como mostra a Figura 9.16).

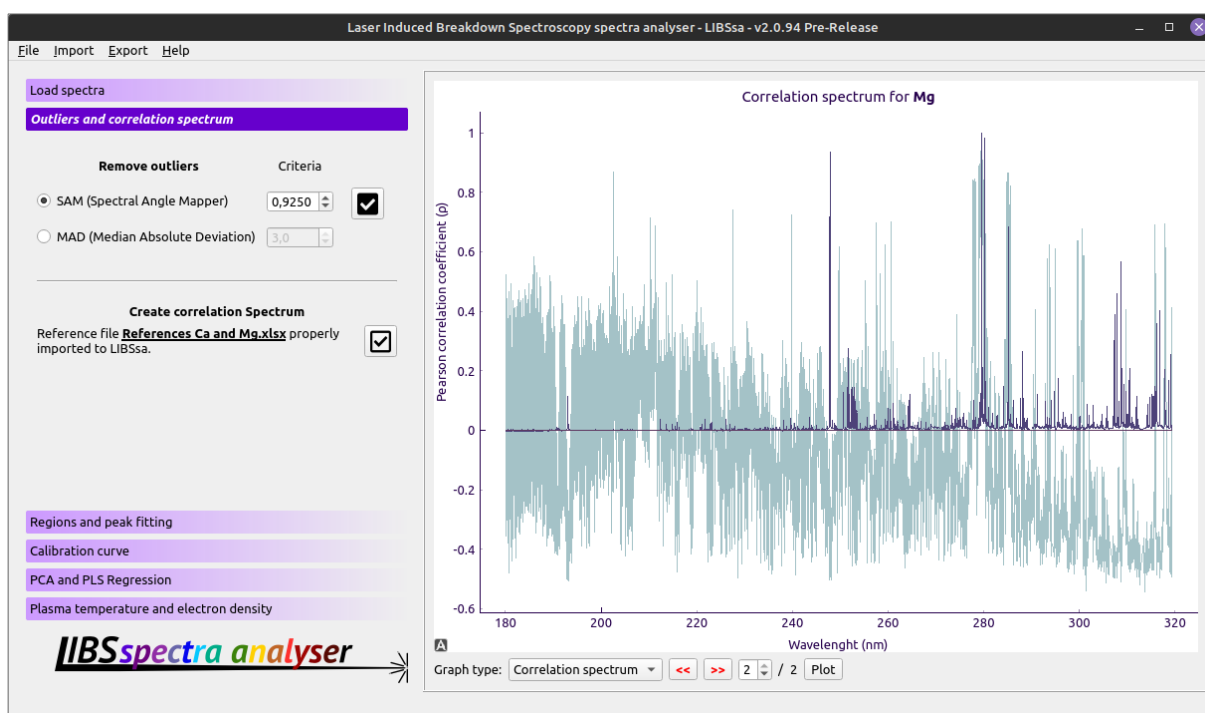
Figura 9.16: Aviso ao usuário antes de carregar a planilha de referências para o LIBSsa



Fonte: De autoria própria.

Caso os dados estejam corretos (formato da planilha, bem como o número de amostras igual ao número de linhas do arquivo), é então gerado o espectro de correlação (Figura 9.17), de acordo com o descrito na seção 8.4, e são feitos vários espectros de uma só vez (um para cada parâmetro/coluna no arquivo de referência). O usuário pode navegar entre cada um dos espectros, utilizando o navegador de gráficos (Figura 9.9).

Figura 9.17: Exibição do espectro de correlação no LIBSsa



Fonte: De autoria própria.

O gráfico de correlação exibido na Figura 9.17 possui duas informações: o coeficiente de correlação de Pearson em função do comprimento de onda (em cinza azulado), e a média geral normalizada do conjunto (uma média de todos os disparos de todas as amostras). Dessa forma, é mais fácil visualizar e identificar linhas de emissão de um elemento. Um relatório completo com os valores obtidos pode ser salvo utilizando a opção “*Menu / Export / Other data / Correlation spectra*”.

9.3.3.5 Regiões espectrais e ajuste de curvas

Provavelmente, uma das abas mais importantes do programa é a “*Regions and peak fitting*”, responsável pelo tratamento de picos. Nela temos duas partes: uma superior, contendo uma tabela que permite a inserção de diversos picos (ou uma região espectral) para isolamento, e uma inferior, que permite escolher o tipo de ajuste que se quer fazer para o pico.

9.3.3.5.1 Isolamento de picos

A parte superior da aba é composta basicamente por uma tabela (*QTableWidget*), que permite a inserção das informações dos picos que se deseja isolar (Figura 9.18). Essa tabela é composta pelas seguintes colunas:

1. Identificador do elemento ou pico que se quer isolar do espectro;
2. Limite inferior do pico (nm);
3. Limite superior do pico (nm);
4. Centro do pico (nm). Caso a região possua mais de um pico, deve-se inserir o centro de cada um separado por um ponto e vírgula (;), para que o ajuste de linhas (seção 7.2.2) seja realizado adequadamente;
5. Identificador do número de picos. Caso haja mais de um pico, verifica se a informação contida na terceira coluna é condizente com o valor selecionado.

Além dessas opções, também é possível selecionar o *QCheckBox* “*Fix Inclination*” para fazer ou não a correção de linha de base, traçando uma reta (seção 7.2.1), e o outro

QCheckBox “**Norm**” para normalizar ou não a linha de emissão pela área da reta da correção de inclinação.

Figura 9.18: Exemplo de preenchimento da tabela de isolamento de picos

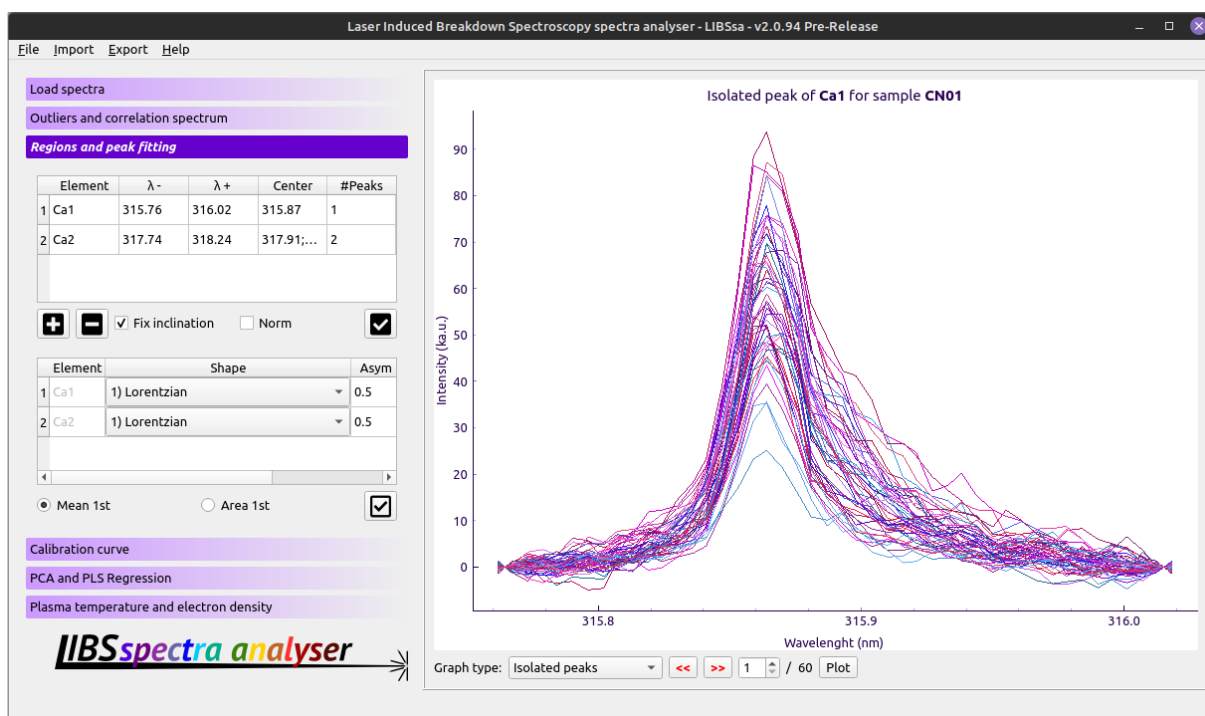
	Element	$\lambda -$	$\lambda +$	Center	#Peaks
1	Ca1	315.76	316.02	315.87	1
2	Ca2	317.74	318.24	317.91;3...	2

Fix inclination
 Norm

Fonte: De autoria própria.

É possível adicionar mais linhas, ao clicar no botão com o símbolo de soma, e remover uma linha selecionada, apertando o botão com o símbolo de subtração. O usuário pode isolar os picos clicando no botão com o ícone de “v”, e o processo se inicia por meio do MT. Finalizado o isolamento, o programa exibe o pico no gráfico (Figura 9.19). Dados do isolamento podem ser exportados por intermédio da opção “*Menu / Export / Peaks / Isolated peaks*”, já a tabela de isolamento pode ser salva por meio da opção “*Menu / Export / Peaks / Regions table*”.

Figura 9.19: Exemplo do isolamento de picos no LIBSsa



Fonte: De autoria própria.

9.3.3.5.2 Ajuste dos picos

A parte inferior, de ajuste de picos, também é composta por um *QTableWidget*, mas não é editável. É gerada a partir das informações inseridas para o isolamento dos picos (Figura 9.20). Seus campos/colunas são:

1. Elemento (copiado automaticamente da tabela de isolamento);
2. Forma da curva de ajuste. As opções são (*QComboBox*): Lorentziana, Lorentziana com pico fixo, Lorentziana assimétrica, Lorentziana assimétrica com pico fixo, Lorentziana assimétrica com pico e assimetria fixos, Gaussiana, Gaussiana com pico fixo, Voigt, Voigt com pico fixo, e Regra trapezoidal;
3. Parâmetro extra, usado apenas na forma lorentziana assimétrica com pico e assimetria fixos, para a porcentagem da assimetria antes do centro do pico.

Figura 9.20: Tabela com opções para o ajuste de picos

Element	Shape	Asym
1 Ca1	1) Lorentzian	0.5
2 Ca2	4) Asym. Lorentzian [center fixed]	0.5

Mean 1st Area 1st

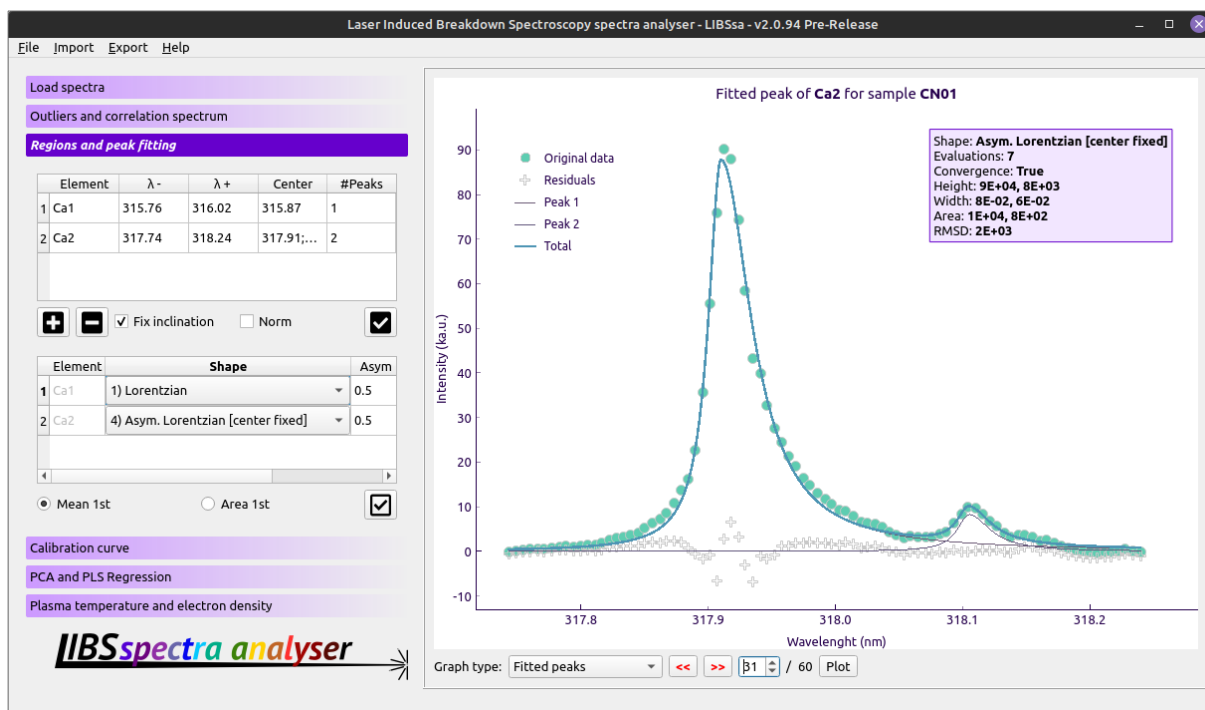
Fonte: De autoria própria.

Após escolher os parâmetros, o usuário pode escolher como quer que seja feito o ajuste, que pode ser de dois modos:

- **Média primeiro:** é calculado o pico médio a partir de todos os tiros e, depois, feito o ajuste. Geralmente esse modo é o mais indicado quando há variabilidade entre os valores, além de ser mais rápido;
- **Área primeiro:** é realizado o ajuste e calculada a área para cada um dos tiros do laser e, depois, é obtida a área média. A vantagem desse modo é que o programa salva também o desvio padrão da área. No entanto, calcular a área primeiro pode ser fonte de muitos erros, caso haja alta variabilidade nas intensidades dos tiros, além de demandar mais recursos do computador.

Após a escolha do modo, o usuário pode clicar no botão com o ícone de “v” para iniciar o ajuste via MT. Quando concluído, é exibido o gráfico (Figura 9.21) na tela, com os pontos originais, a curva ajustada (podendo haver mais de uma, caso hajam múltiplas linhas para o ajuste espectral), o resíduo do ajuste, além de um quadro com diversas métricas: tipo de ajuste, número de tentativas, se houve ou não convergência, altura, largura, área e RMSD (*Root Mean Square Deviation*, um parâmetro de erro calculado da mesma forma que o RMSE).

Figura 9.21: Exemplo do ajuste de picos no LIBSsa



Fonte: De autoria própria.

Dados do ajuste podem ser exportados por meio da opção “*Menu / Export / Peaks / Peak fitting curves*”, já os valores de áreas e outras métricas do ajuste podem ser salvos por intermédio da opção “*Menu / Export / Peaks / Areas and intensities*”.

9.3.3.6 Curva de calibração

A aba de curva de calibração permite que o usuário gere modelos lineares univariados (seção 8.3.1), a partir dos dados da planilha de referências e das áreas/alturas dos picos isolados (Figura 9.22).

Figura 9.22: Opções da aba de curva de calibração

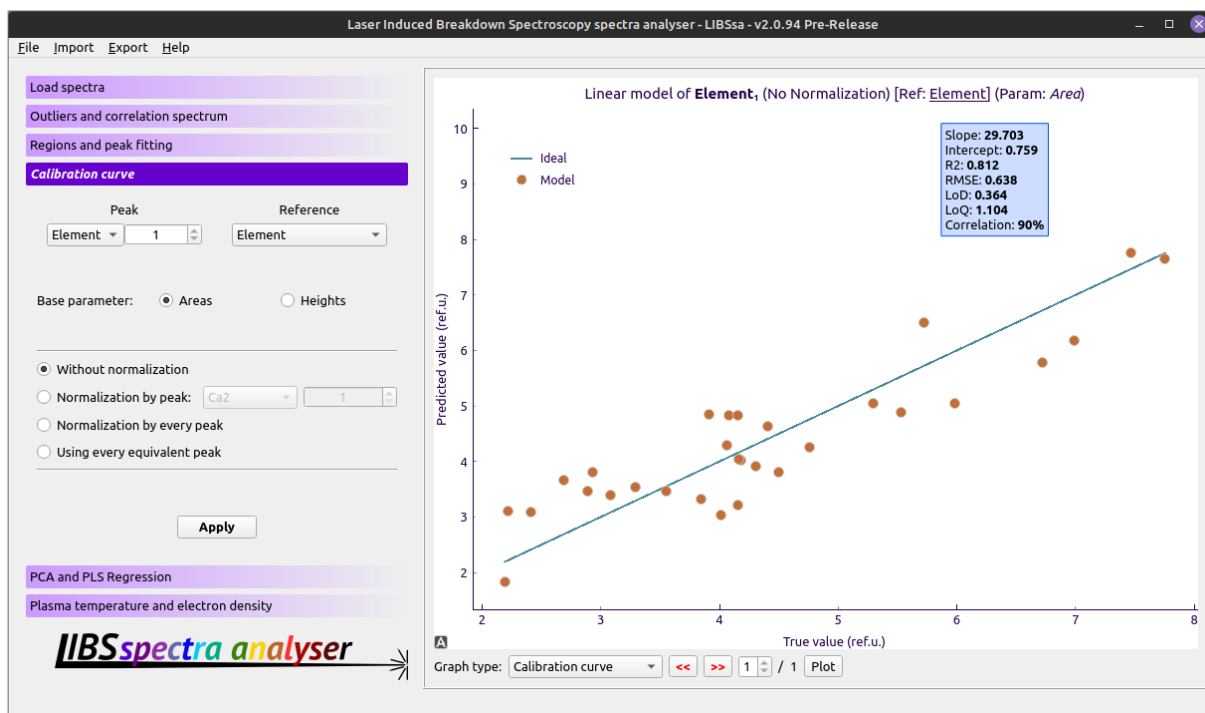
Fonte: De autoria própria.

A primeira parte da aba consiste na escolha dos parâmetros para o modelo, permitindo escolher qual pico será utilizado no modelo (“*Peak*”, no canto superior esquerdo), e qual referência a ser utilizada (“*Reference*”, no canto superior direito). Também é possível delinear que tipo de parâmetro será usado a partir do ajuste dos picos: áreas ou alturas.

A segunda parte da aba permite que sejam tratados localmente os picos, por meio de diversas estratégias: puro (sem normalizações locais), normalizando por um pico específico, normalizando por todos os picos disponíveis (isolados anteriormente) e pelo pico equivalente (que usa o produto pela soma de dois de picos).

Um gráfico de predição pelo LIBSsa pode ser visualizado na Figura 9.23, em que, assim como para o ajuste de picos, é possível visualizar diversas métricas no gráfico: SLOPE, INTERCEPT, R², RMSE, LoD, LoQ e R (em que as métricas são obtidas de acordo com as estratégias delineadas na seção 8.3.3). Tanto os valores dos pontos modelados quanto as métricas podem ser exportados por intermédio da opção “*Menu / Export / Predictions / Linear model*”.

Figura 9.23: Curva de calibração obtida com o LIBSsa



Fonte: De autoria própria.

9.3.3.7 Análise de Componentes Principais (PCA)

O LIBSsa permite, de modo muito simples, fazer uma PCA com os dados espectrais, necessitando apenas que o usuário delinear as informações a serem usadas para compor a matriz de atributos de entrada no modelo (Figura 9.24).

Figura 9.24: Opções do LIBSsa para a PCA

The screenshot shows the 'Principal Components Analysis' dialog box. It has a title bar 'Principal Components Analysis'. Under 'Base parameter', there are four radio buttons: 'Raw' (selected), 'Isolated', 'Areas', and 'Heights'. There is a 'Feature Scaling' checkbox which is currently unchecked. Below these are two buttons: 'Component Scan' and 'Perform PCA'. At the bottom, there is a 'Components' label followed by a text box containing the number '3' and a small up/down arrow icon.

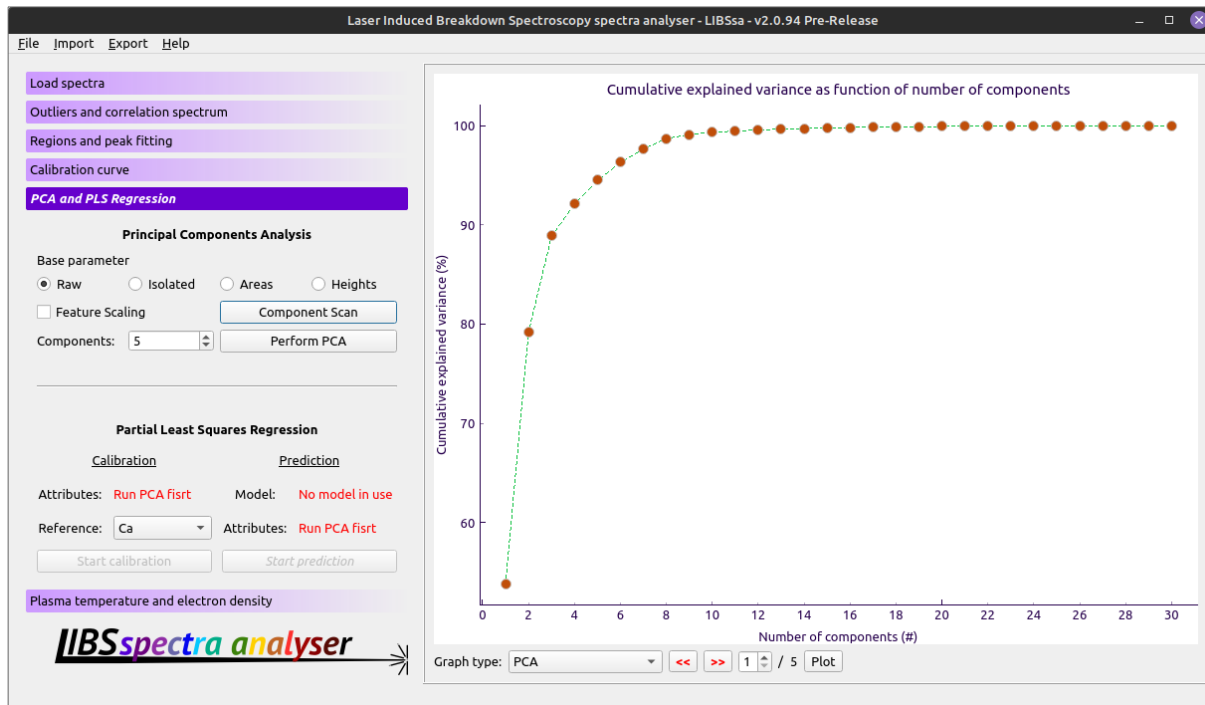
Fonte: De autoria própria.

As opções que o programa permite são:

- **RAW**: espectro completo ;
- **Isolated**: um conjunto de todas as regiões isoladas previamente pelo usuário;
- **Areas**: áreas calculadas após o ajuste de curvas;
- **Heights**: alturas obtidas após o ajuste de curvas;
- **Feature Scalling (FS)**: uma opção que pode ser ligada ou desligada, indicando se será realizada uma normalização da matriz de atributos centrada na média.

A partir da escolha dos parâmetros, é possível executar a rotina de busca de componentes do PCA. No primeiro momento, será gerado apenas o gráfico da variância explicada conforme o número de componentes (Figura 9.25).

Figura 9.25: Gráfico da variância explicada como função do número de componentes no LIBSsa

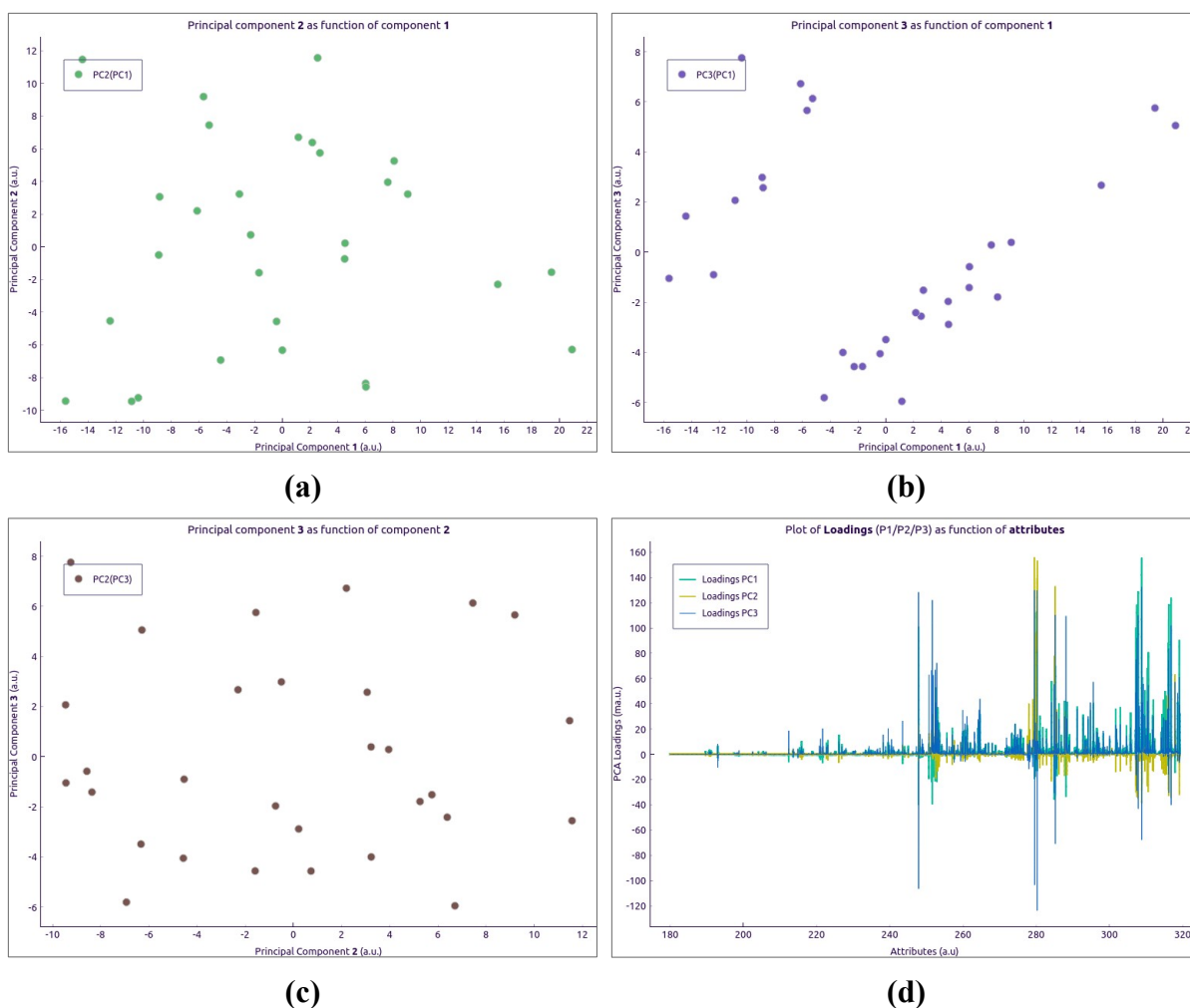


Fonte: De autoria própria.

Esse passo é importante, pois permite delinear quantas componentes são necessárias para, minimamente, explicar o conjunto amostral carregado no programa. Assim, ele

automaticamente seleciona um número que garanta que ao menos 95% da variância seja explicada. Ao fim, o usuário pode clicar na opção “*Perform PCA*” para obter os dados da análise. Devido à natureza do *PlotWidget* da biblioteca *PyQtGraph* (a utilizada para exibir os gráficos dentro do *LIBSsa*), não é possível fazer um gráfico em 3 dimensões como o da Figura 8.6. No entanto é possível gerar os gráficos separados: **PC2 x PC1**, **PC3 x PC1** e **PC3 x PC2**. Além desses gráficos, é possível também obter o gráfico de *loadings* das primeiras 3 componentes. Todos esses gráficos estão ilustrados na Figura 9.26.

Figura 9.26: Gráficos resultantes da PCA gerada no *LIBSsa*: PC2 x PC1 (a), PC3 x PC1 (b), PC3 x PC2 (c) e *loadings* x comprimento de onda (d)



Fonte: De autoria própria.

Embora nos gráficos exibidos dentro do programa só seja possível visualizar 3 componentes concomitantemente, ao se salvar o relatório da análise, na opção “*Menu /*

Export / Other data / PCA data” são salvos os valores para todas as componentes requisitadas pelo usuário para análise.

9.3.3.8 Modelos de regressão PLS

Os modelos de regressão linear multivariada utilizando PLS também foram implementados nativamente no LIBSsa (de acordo com o delineado na seção 8.3.2.2). Devido ao fato do PLS utilizar a mesma estrutura de dados matricial que o PCA, eles estão na mesma aba no programa, e a geração de atributos para o PLS obriga o usuário a primeiro fazer uma PCA nos dados. Isso foi delineado propositalmente (*by design*), pois força o usuário a, minimamente, entender conceitos de redução de dimensão, bem como a avaliar a variância explicada, antes fazer uma regressão PLS. As opções disponíveis para gerar modelos com PLSR estão dispostas na Figura 9.27.

Figura 9.27: Opções do LIBSsa para a PLSR

Partial Least Squares Regression

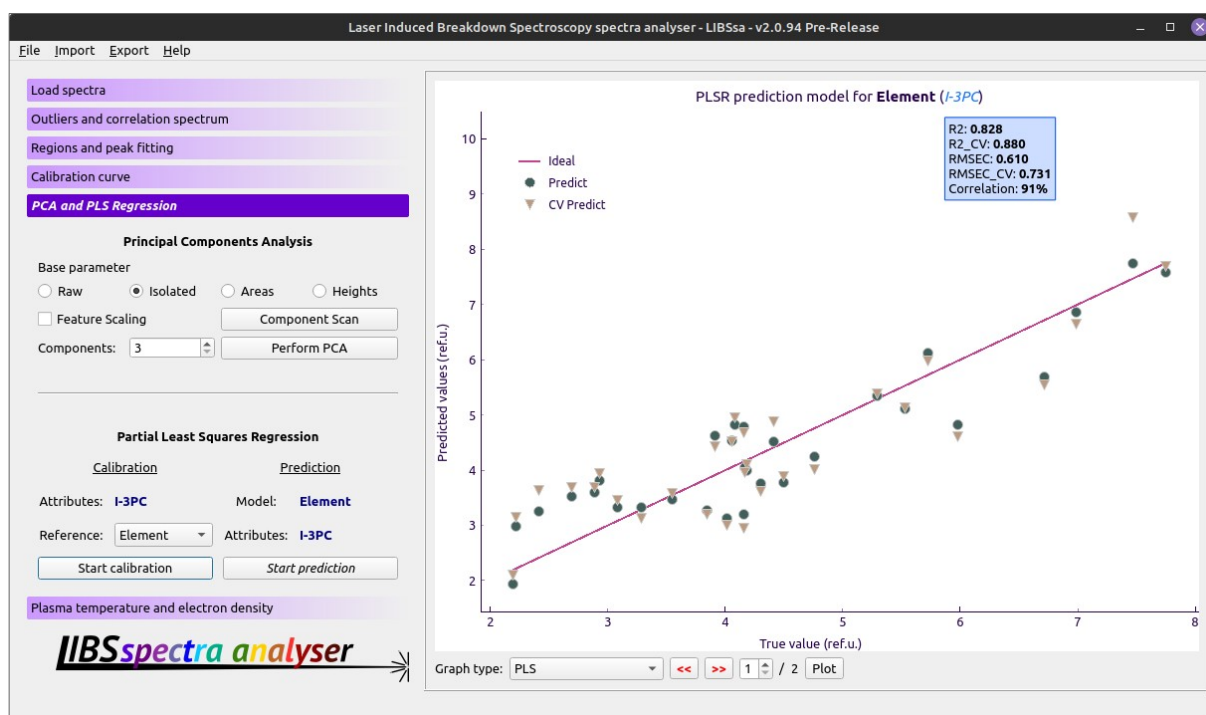
<u>Calibration</u>	<u>Prediction</u>
Attributes: I-3PC	Model: Element
Reference: <input type="text" value="Element"/>	Attributes: I-3PC
<input type="button" value="Start calibration"/>	<input type="button" value="Start prediction"/>

Fonte: De autoria própria.

Note-se que na Figura 9.27 as opções estão divididas em 2 grupos: calibração e predição. Dessa forma, o usuário pode primeiro carregar um conjunto de amostras de calibração, gerar os modelos e, estando eles dentro da qualidade necessária, carregar um novo conjunto de amostras e usar esse modelo para a predição “cega”. Os atributos de entrada são os mesmos da PCA, e no caso da Figura 9.27, **I-3PC**, onde: **I** significa que foi usada, como entrada na matriz de atributos, a região isolada; **3PC** significa que foram usadas 3 componentes para a geração do modelo, sem normalização de atributos (FS). Por fim, o

usuário seleciona qual a referência a ser utilizada na geração do modelo, obtendo assim uma curva de predição (Figura 9.28).

Figura 9.28: Gráfico de predição obtido usando PLSR no LIBSsa



Fonte: De autoria própria.

Junto ao gráfico de predição, é possível visualizar também algumas métricas, como R^2 , R e RMSE (RMSEC para calibração, e RMSEP para predição), tanto para a calibração direta quanto para a validação cruzada (*Cross Validation*, CV, com separação em 5 grupos por padrão). O relatório da análise pode ser validado na opção “*Menu / Export / Predictions / PLS Regression*”.

9.3.3.9 Temperatura do plasma e densidade de elétrons

A última aba do programa é a responsável por fazer o cálculo de temperatura do plasma e da densidade de elétrons, utilizando a equação de Saha-Boltzmann, seguindo a estratégia delineada na seção 2.1.4.2. Para que o cálculo seja realizado de modo adequado, é necessário que o usuário faça uma busca de linhas atômicas e iônicas de um elemento comum e invariante em todas as amostras. O usuário, então, deve isolar os picos desse elemento e

fazer o seu ajuste, antes de iniciar a análise nessa aba. Na Figura 9.29 estão ilustradas as opções para a obtenção do gráfico de SB.

Figura 9.29: Opções do LIBSsa para cálculo de T e N_e

Element to perform the calculations: Ti **6.83 eV**

Parameter to perform the calculations: Area

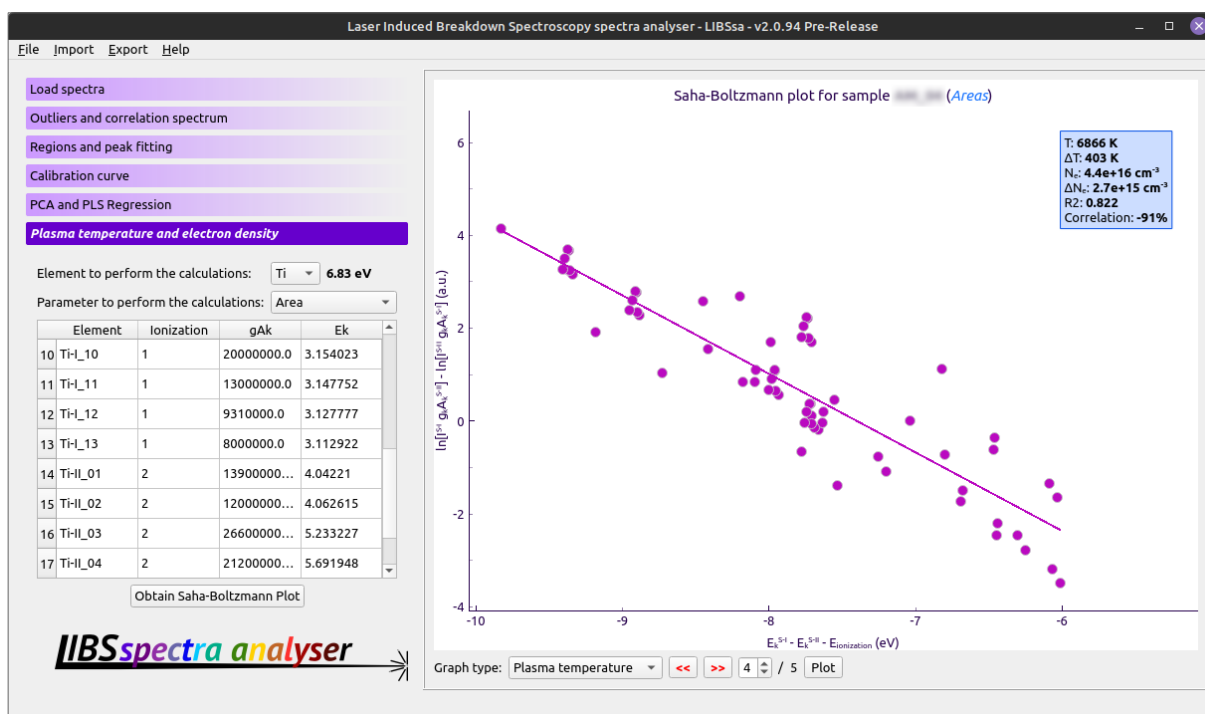
	Element	Ionization	$g_k A_k$	E_k
10	Ti-I_10	1	20000000.0	3.154023
11	Ti-I_11	1	13000000.0	3.147752
12	Ti-I_12	1	9310000.0	3.127777
13	Ti-I_13	1	8000000.0	3.112922
14	Ti-II_01	2	13900000...	4.04221
15	Ti-II_02	2	12000000...	4.062615
16	Ti-II_03	2	26600000...	5.233227
17	Ti-II_04	2	21200000...	5.691948

Obtain Saha-Boltzmann Plot

Fonte: De autoria própria.

O programa gera, de acordo com os dados do isolamento, uma tabela (*QTableWidget*) onde cada linha é um pico e as colunas são: elemento, ionização (1 para atômico, 2 para iônico), degenerescência e o coeficiente A de Einstein ($g_k A_k$) e energia do estado excitado (E_k). Caso o programa não encontre automaticamente o valor de E_{ion} (dependendo do modo como a tabela de isolamento tiver sido preenchida), é necessário selecionar o elemento que está sendo usado, para que o programa use adequadamente a energia de ionização desse elemento (internamente, no LIBSsa já estão salvos os valores de E_{ion} para todos os elementos da tabela periódica). Com todos os dados preenchidos adequadamente, basta clicar no botão “*Obtain Saha-Boltzmann Plot*” para calcular concomitantemente os dois parâmetros (Figura 9.30).

Figura 9.30: Gráfico de Saha-Boltzmann obtido no LIBSsa



Fonte: De autoria própria.

Quanto melhor ajustado o gráfico de SB, mais assertivos serão os valores de T e N_e estimados, o que demanda cautela por parte dos usuários na hora de escolher os parâmetros para o ajuste (BOUSQUET, 2023). Indica-se, também, que o usuário teste as mais diferentes configurações do programa, para melhorar o valor do R^2 da Figura 9.30. Finalmente, os valores de T e N_e para cada amostra, bem como o restante das métricas geradas podem ser salvos na opção “*Menu / Export / Other data / Temperature and electron density*”.

9.3.3.10 Salvamento de ambiente de trabalho

Um dos últimos recursos/funcionalidades do LIBSsa é a possibilidade de salvar todo o ambiente de trabalho em um único arquivo. Dessa forma, em atividades recorrentes, não há necessidade de o usuário importar para o programa arquivos de texto, otimizando seu uso. Para entender, todavia, como os dados são salvos, primeiro é necessário entender como eles estão estruturados dentro do programa.

Todas as informações espectrais do LIBSsa são salvas dentro de uma única pseudo-classe⁴⁷ do Python, *Spectra*. Essa classe é, basicamente, um condensado de diversos dicionários (um tipo de estrutura de dados chave-valor) que, quase sempre, armazena um array do NumPy (1D, 2D ou 3D), mas também pode armazenar DataFrames, tuplas, listas, números e texto. As informações que essa classe armazena dentro do programa são:

- ***Samples*** (dados relacionados às amostras e suas propriedades):
 - ***Count***: número de amostras;
 - ***Name***: lista com os nomes das amostras (mesmo nome dos arquivos carregados); e
 - ***Path***: lista com os caminhos completos dos arquivos (local de leitura dos dados);
- ***Wavelength*** (dados relacionados aos comprimentos de onda das amostras):
 - ***Raw***: array 1D contendo o comprimento de onda das amostras; e
 - ***Isolated***: array 2D contendo os comprimentos de onda de cada região após o isolamento dos picos;
- ***Intensities*** (dados relacionados às intensidades/contagens das amostras):
 - ***Count***: número de amostras;
 - ***Raw***: array 3D contendo todas as contagens, de todos os tiros, de todas as amostras;
 - ***Outliers***: similar a Raw, mas apenas para os espectros que passaram pelo critério de exclusão de *outliers*;
 - ***Removed***: total de tiros removidos por amostra; e
 - ***Isolated***: array 4D contendo, para cada região/pico isolado, todas as contagens, de todos os tiros, de todas as amostras;
- ***Ref***: DataFrame da planilha de referências;
- ***Pearson*** (dados relacionados ao espectro de correlação):
 - ***Data***: array 2D contendo os valores dos espectros de correlação para cada parâmetro avaliado;
 - ***Full-Mean***: array 1D do espectro médio de todas as amostras normalizado; e
 - ***Zeros***: array 1D de zeros;
- ***Isolated*** (dados relacionados aos picos isolados):
 - ***Count***: número de picos isolados;

⁴⁷ Pseudo-classe devido ao fato de não possuir as características gerais de uma classe (como métodos e herança), resumindo-se a condensar em uma única variável todas as informações espectrais.

- *NSamples*: número de amostras;
- *Element*: lista com todos os elementos de isolamento;
- *Center*: lista com todos os centros dos picos de isolamento (pode ser 2D para mais de um pico por região);
- *Upper*: lista com todos os intervalos superiores da região de isolamento;
- *Lower*: lista com todos os intervalos inferiores da região de isolamento;
- *Noise*: valor do ruído ao redor do pico/região de isolamento; e
- *Table*: DataFrame contendo a tabela completa de isolamento;
- *Fit* (dados relacionados aos picos ajustados):
 - *Area*: array 2D contendo todas as áreas estimadas para cada pico (3D se tiver sido feito ajuste de múltiplas linhas);
 - *AreaSTD*: idem Area, porém salva o desvio das áreas;
 - *Width*: idem Area, porém com os valores das larguras dos picos;
 - *Height*: idem Area, porém com os valores das alturas dos picos;
 - *Shape*: lista com os nomes das curvas utilizadas para ajustar os picos/regiões;
 - *NFev*: lista com o número de chamadas/cálculo das funções de ajuste;
 - *Convergence*: lista informando se houve convergência nos dados para o ajuste de uma determinada linha;
 - *Data*: array 3D contendo os valores dos ajustes; e
 - *Total*: array 3D contendo os valores dos observáveis, somas e resíduos;
- *Linear* (dados relacionados aos modelos lineares):
 - *Reference*: referência do modelo ajustado;
 - *Predict*: valores preditos pelo modelo;
 - *R2*: valor do coeficiente de determinação;
 - *RMSE*: valor da raiz do erro quadrático médio;
 - *Slope*: valor estimado do coeficiente angular;
 - *Intercept*: valor estimado do coeficiente linear;
 - *LoD*: valor estimado do limite de detecção;
 - *LoQ*: valor estimado do limite de quantificação; e
 - *Element*: qual o elemento/parâmetro do modelo;
- *PCA* (dados relacionados aos modelos de PCA):

- **Mode**: diz se a PCA foi feita com as áreas, alturas, espectro completo (Raw) ou regiões isoladas;
- **OptComp**: número otimizado de componentes;
- **ExpVar**: vetor com a variância explicada em função do número de componentes;
- **Attributes**: matriz de atributos;
- **Transformed**: valores obtidos dos scores; e
- **Loadings**: valores obtidos dos loadings;
- **PLS** (dados relacionados aos modelos PLSR):
 - **Element**: qual o elemento do modelo;
 - **Model**: o modelo em si;
 - **NComps**: número de componentes do modelo;
 - **Samples**: lista com o nome das amostras;
 - **Reference**: DataFrame com os valores de referência do modelo;
 - **Predict**: valores preditos pelo modelo;
 - **Residual**: resíduo da predição;
 - **Att**: matriz de atributos;
 - **PredictR2**: coeficiente de determinação para a predição;
 - **PredictRMSE**: raiz do erro quadrático médio para a predição;
 - **CrossValPredict**: valores preditos para a validação cruzada;
 - **CrossValR2**: coeficiente de determinação para a validação cruzada;
 - **CrossValRMSE**: raiz do erro quadrático médio para a validação cruzada; e
 - **BlindPredict**: valores preditos cegos, ou seja, de um conjunto de validação/predição/teste;
- **Plasma** (dados relacionados à informações do plasma):
 - **Ln**: array 2D com os valores dos logaritmos das intensidades para cada uma das amostras (eixo y do plot de SB);
 - **En**: array 2D com os valores das energias das emissões para cada uma das amostras (eixo x do plot de SB);
 - **Fit**: valores ajustados do plot de SB;
 - **Report**: DataFrame com as métricas dos plots;
 - **Tables**: DataFrame da tabela de informações para criação do plot de SB;
 - **Element**: elemento utilizado para fazer o plot de SB; e

- **Parameter**: qual o parâmetro utilizado no plot de SB, alturas ou áreas.

Além desses dados salvos dentro da classe Spectra, também há um único método, *clear*, que limpa/deleta todas as informações da classe.

Como todos os dados que são carregados pelos mais variados métodos do programa (importação, exportação, exibição de gráficos etc.) estão condensados em um único local, o salvamento do ambiente de trabalho consiste em salvar os dados dessa classe em um arquivo único. O Python possui nativamente o módulo *pickle*⁴⁸, que permite fazer esse salvamento e, em conjunto com outro módulo nativo, o *lzma*⁴⁹, é possível não apenas salvar a variável, como comprimir seus dados, permitindo que o arquivo de ambiente seja menor que os espectros originais. Em diversos testes, o arquivo salvo teve seu tamanho, em média, 60% menor que os dados originais.

Por fim, o arquivo de ambiente do LIBSsa foi nomeado como ***LIBSsa 2 Environment File***, e sua extensão foi chamada de ***lb2e***. O usuário pode salvar o seu ambiente de trabalho por meio da opção “***Menu / File / Save environment***” e pode carregar um arquivo lb2e salvo anteriormente, utilizando a opção “***Menu / File / Load environment***”.

9.3.4 Estrutura do LIBSsa

Para poder operar adequadamente, o LIBSsa foi delineado em uma estrutura razoavelmente complexa de arquivos, contendo códigos, funções, documentação e arquivos de suporte, descritos na Figura 9.31.

48 **Módulo pickle do Python**. Informações em: <<https://docs.python.org/3/library/pickle.html>>

49 **Módulo lzma do Python**. Informações em: <<https://docs.python.org/3/library/lzma.html>>

Figura 9.31: Estrutura de arquivos do LIBSsa

LIBSsa 2 - Directory Tree

```

[679K] .
├── [333K] pic
│   ├── [209K] fonts
│   │   └── [205K] PTSans-BoldItalic.ttf
│   └── [13K] icons
│       ├── [999] question-circle-regular.svg
│       ├── [832] file-excel-regular.svg
│       ├── [802] file-excel-solid.svg
│       ├── [712] times-circle-regular.svg
│       ├── [666] file-text-regular.svg
│       ├── [664] check-square-regular.svg
│       ├── [642] plus-square-regular.svg
│       ├── [623] check-square-solid.svg
│       ├── [612] file-import-solid.svg
│       ├── [608] file-export-solid.svg
│       ├── [551] plus-square-solid.svg
│       ├── [540] minus-square-regular.svg
│       ├── [448] minus-square-solid.svg
│       └── [433] table-solid.svg
├── [85K] libssa-repository-open-graph.png
├── [22K] libssa.svg
├── [215K] env
│   ├── [138K] gui
│   │   ├── [82K] libssagui.ui
│   │   ├── [52K] libssagui.py
│   │   └── [786] __init__.py
│   ├── [8.2K] config
│   │   ├── [3.4K] ion.py
│   │   └── [786] __init__.py
│   ├── [25K] functions.py
│   ├── [18K] export.py
│   ├── [8.9K] imports.py
│   ├── [7.3K] equations.py
│   ├── [4.5K] spectra.py
│   └── [786] __init__.py
├── [38K] doc
│   ├── [27K] open_source_licences
│   │   ├── [18K] Font_Awesome_Icons.txt
│   │   └── [4.4K] PT_Sans.txt
│   └── [6.9K] tree.html
├── [49K] libssa2.py
├── [34K] LICENSE.txt
├── [6.5K] README.md
└── [139] requirements.txt

```

679K used in 8 directories, 35 files

tree v2.0.2 © 1996 - 2022 by Steve Baker and Thomas Moore
 HTML output hacked and copyleft © 1998 by Francesc Rocher
 JSON output hacked and copyleft © 2014 by Florian Sesser
 Charsets / OS/2 support © 2001 by Kyosuke Tokoro

Fonte: De autoria própria.

O relatório da Figura 9.31 foi obtido por meio do programa `tree`⁵⁰ para Linux, no qual, em azul, estão explicitadas as pastas; em verde, os arquivos executáveis (programas); e em preto, o restante dos arquivos. Suas funcionalidades são:

- **libssa.py**: arquivo principal do projeto, o programa em si (1118 linhas de código);
- **LICENCE.txt**: licença do LIBSsa, a AGPLv3;
- **README.md**: arquivo em formato Markdown, com as instruções de uso do programa, bem como o procedimento de instalação (133 linhas de texto);
- **requirements.txt**: arquivo contendo uma descrição de todas as bibliotecas do programa. Útil para novas instalações do LIBSsa;
- **pasta pic**: contém todos os arquivos relacionados a imagens e fontes do LIBSsa:
 - **libssa-repository-open-graph.png**: arquivo do repositório do LIBSsa;
 - **libssa.svg**: logotipo do LIBSsa;
 - **pasta fonts**: contém a fonte base do LIBSsa:
 - ◆ **PTSans-BoldItalic.ttf**: fonte do logo do LIBSsa;
 - **pasta icons**: sintetiza todos os ícones do LIBSsa:
 - ◆ **variados arquivos de extensão svg**: ícones de uso livre, obtidos do projeto *Font Awesome*⁵¹;
- **pasta env**: contém todos os arquivos relacionados ao ambiente de desenvolvimento do LIBSsa:
 - **functions.py**: arquivo contendo todas as funções base do LIBSsa que não ficariam bem estruturalmente no programa principal (541 linhas de código);
 - **export.py**: arquivo que condensa todas as funções de exportação de dados via Menu (414 linhas de código);
 - **imports.py**: arquivo que condensa todas as funções de importação de dados via Menu (239 linhas de código);
 - **equations.py**: todas as implementações das equações usadas para ajuste de curvas no LIBSsa: Lorentziano, Gaussiano e Voigt, em suas diversas configurações (212 linhas de código);
 - **spectra.py**: estrutura de dados do programa, utilizada tanto para armazenar os dados dos espectros quanto de resultados de análise. É composta por uma classe

50 **tree**. Disponível em: <<https://mama.indstate.edu/users/ice/tree/>>

51 **Ícones do Font Awesome**. Disponível em: <<https://fontawesome.com/icons>>

simples, formada por diversos dicionários para acessar os elementos de análise no LIBSsa (127 linhas de código);

- **__init__.py**: arquivo estrutural, necessário para que a pasta **env** seja considerada um pacote Python;
- **pasta gui**: contém todas as informações sobre a GUI do LIBSsa:
 - ◆ **libssagui.ui**: arquivo UI do LIBSsa, gerado pelo Qt Designer;
 - ◆ **libssagui.py**: classe da GUI do LIBSsa, condensa a conexão dos elementos gráficos com nomes de classe e variáveis dentro do programa, permitindo o controle dos elementos a partir de sinais e eventos. Nessa classe também estão métodos que operam widgets que não necessitam diretamente de informações do programa principal (1350 linhas de código);
- **pasta config**: mantém salvas informações estáticas do programa:
 - ◆ **ion.py**: pequeno arquivo contendo todos os valores das energias de ionização para cada um dos elementos da tabela periódica, obtidos por intermédio de uma extração de dados da ferramenta *Ground states & Ionization Energies* do NIST (147 linhas de código);
 - ◆ **__init__.py**: arquivo estrutural;
- **pasta doc**: contém informações adicionais de arquivos e outras documentações:
 - **tree.html**: arquivo gerado após a execução do programa *tree*. Basicamente, é a Figura 9.31;
 - **pasta open_source_licences**: contém licenças *open-source* de outros arquivos que estão sendo distribuídos junto ao LIBSsa;
 - ◆ **Font_Awesome_Icons.txt**: licença do Font Awesome; e
 - ◆ **PT_Sans.txt**: licença da fonte PT Sans.

9.3.5 Repositório de desenvolvimento do LIBSsa

Devido ao LIBSsa ser um programa de alta complexidade, com mais de 4200 linhas de códigos em diversos arquivos, foi necessário utilizar uma ferramenta para controle de versionamento de software. A primeira versão do LIBSsa, 1.0, foi feita entre meados de 2017 até meados de 2020. Nela, delinear-se alguns dos algoritmos utilizados, parte da lógica do

fluxo de dados no programa, e o protótipo da interface gráfica. Essa primeira versão do programa foi apresentada durante o exame de Qualificação deste projeto, em 13/8/2020.

Entretanto, a versão antiga do programa carecia de melhorias de performance e estrutura, que apenas uma reconfiguração completa poderia atender. Assim, foi criado um repositório no GitHub para a versão 2.0 do LIBSSa, <https://github.com/kstenio/libssa>, utilizando o Git como VCS (por razão de segurança, até a realização de algum tipo de registro do software, o repositório permanece como privado, mas será disponibilizado publicamente o mais breve possível).

Ao todo, foram 66 *commits*, entre 29/9/2020 até 19/11/2022. A lista completa de *commits* do projeto — bem como todas as suas mensagens de desenvolvimento — pode ser visualizada no APÊNDICE C.

10 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos no trabalho, subdivididos em 2 grupos: resultados da análise do Conjunto 1 e do Conjunto 2. Também, é feita uma discussão do impacto do uso do LIBSsa no trabalho.

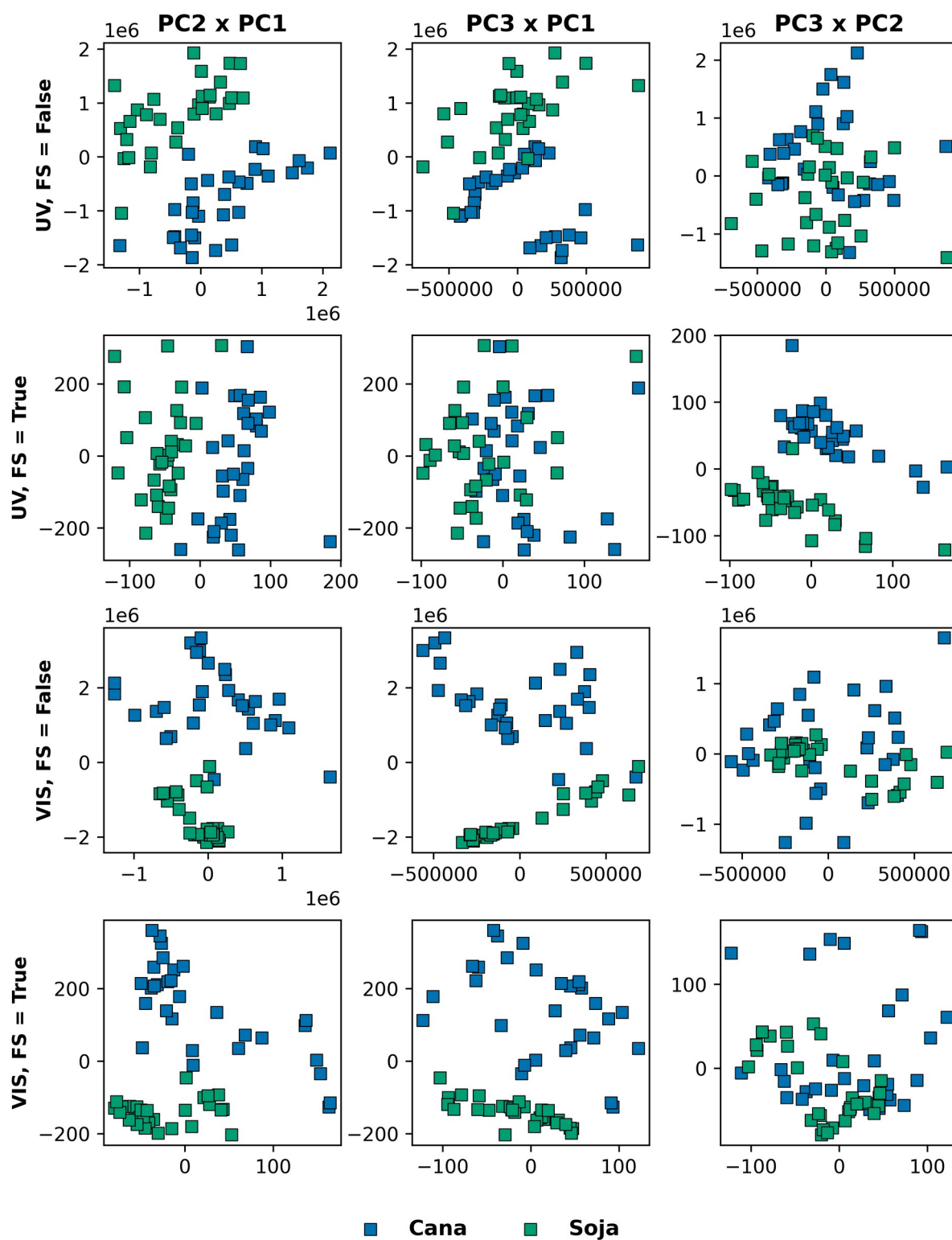
10.1 RESULTADOS DO CONJUNTO 1

10.1.1 Verificação de agrupamento de dados

Como queremos propor modelos de quantificação multiespécie e multicultivar para o Conjunto 1, ou seja, prever, com um mesmo modelo, as concentrações nutricionais tanto de folhas de cana quanto de soja, precisamos verificar primeiro se existe, nas amostras, informação espectral que separe esses dois grupos.

O LIBSsa possui implementado o algoritmo de PCA (seção 9.3.3.7), podendo de modo simples gerar os gráficos de scores para cada componente. Como um grau de liberdade a mais, também permite fazer a normalização de atributos (FS). Como temos espectros medidos nas regiões UV e VIS, usando o espectro completo após a remoção de *outliers* com $MAD = 3$ (seção 9.3.3.3), e ligando e desligando o FS, foi possível gerar a Figura 10.1, condensando os resultados da PCA.

Figura 10.1: Análise de PCA para o Conjunto 1 nas regiões UV e VIS com variação de FS



Fonte: De autoria própria.

Da Figura 10.1 é possível verificar que existe, sim, informação espectral que permite distinguir as amostras de cana das de soja, e, portanto, é um indício de que as matrizes dos dois tipos de folhas são efetivamente distintas. Essa informação já fica bem evidente ao verificar as componentes 1 e 2 (primeira coluna da Figura 10.1) da PCA (note-se também a pouca interferência do FS no resultado). Dessa forma, os modelos propostos para quantificação deverão, de alguma forma, aplicar algum tratamento no sinal espectral, para compatibilizar as matrizes e gerar boas predições.

10.1.2 Resultados de análise de parâmetros de do plasma: Temperatura e N_e

Conforme discutido na seção 2.1.4.2, é possível obter os parâmetros temperatura do plasma (T) e densidade de elétrons (N_e) por meio da equação de Saha-Boltzmann (equação 2.14), que também está implementada no LIBSsa (seção 9.3.3.9), o que torna a obtenção desses parâmetros razoavelmente simples, sendo necessário apenas escolher um elemento presente na amostra, com uma quantidade razoável de linhas de emissão atômicas e iônicas não interferidas.

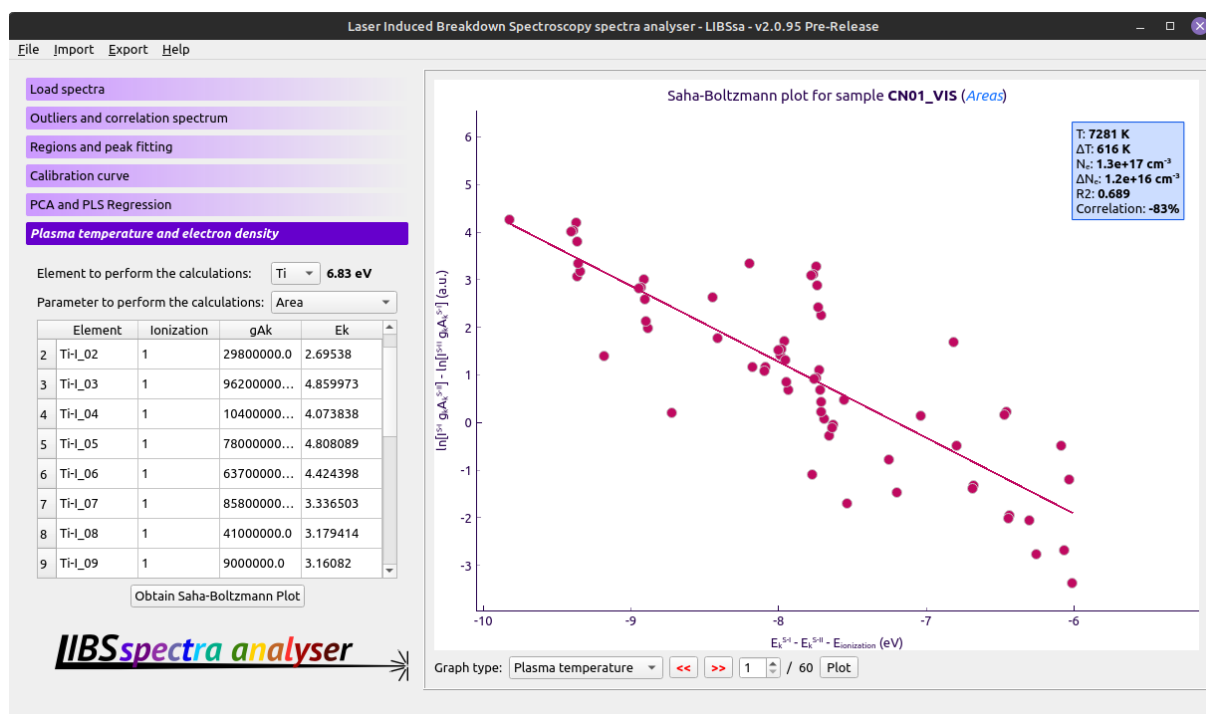
Sendo o Ti um IS, ou seja, um elemento comum e invariante a todas as amostras, optou-se por utilizá-lo para o cálculo de T e N_e . Dessa forma, o próximo passo foi encontrar um conjunto de linhas de emissão em forma atômica e primeira ionização. Para tal, utilizou-se a ASD do NIST. Foi selecionado um total de 18 picos de Ti, e obtidos os valores de $g_k A_{ki}$ e E_k para cada linha de emissão, dispostos na Tabela 10.1.

Tabela 10.1: Picos de Ti utilizados para cálculo de T e N_e para as amostras do Conjunto 1

Pico de Ti	Comprimento de onda (nm)	$g_k A_{ki}$ (s^{-1})	E_k (eV)
Ti-I_01	461,74	7,66E+08	4,43
Ti-I_02	468,21	2,98E+07	2,70
Ti-I_03	475,95	9,62E+08	4,86
Ti-I_04	482,06	1,04E+08	4,07
Ti-I_05	485,62	7,80E+08	4,81
Ti-I_06	488,53	6,37E+08	4,42
Ti-I_07	498,19	8,58E+08	3,34
Ti-I_08	720,97	4,10E+07	3,18
Ti-I_09	721,65	9,00E+06	3,16
Ti-I_10	724,5	2,00E+07	3,15
Ti-I_11	734,49	1,30E+07	3,15
Ti-I_12	735,8	9,31E+06	3,13
Ti-I_13	736,44	8,00E+06	3,11
Ti-II_01	306,64	1,39E+08	4,04
Ti-II_02	308,81	1,20E+09	4,06
Ti-II_03	309,73	2,66E+08	5,23
Ti-II_04	326,17	2,12E+09	5,69
Ti-II_05	457,22	1,54E+08	4,28

Após a inspeção das linhas, todas as amostras foram carregadas no LIBSsa, os 18 picos foram isolados e tiveram suas áreas calculadas por intermédio do ajuste Lorentziano assimétrico. Depois, utilizando os valores da Tabela 10.1, foi possível gerar os gráficos de Saha-Boltzmann (Figura 10.2) para cada uma das amostras, obtendo-se os valores de T e N_e para todo o Conjunto 1.

Figura 10.2: Gráfico de Saha-Boltzmann para a amostra CN01 do Conjunto 1



Fonte: De autoria própria.

Para o conjunto de amostras analisadas, o valor médio da temperatura do plasma ficou em **6772 K** e a densidade de elétrons em **$6,62 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$** . Os valores calculados para cada amostra podem ser visualizados na Tabela D.1 do APÊNDICE D.

10.1.2.1 Cálculo do critério de McWhirter para o Conjunto 1

Utilizando os dados da Tabela D.1 em conjunto com a Equação 2.5, bem como os valores das energias do primeiro nível do acima do fundamental (ΔE^{52}) para cada elemento de interesse (delineados na seção 6.1.1), foi possível calcular o limiar mínimo de densidade de elétrons para cada elemento, condensados na Tabela 10.2 (os valores do limiar para cada amostra encontram-se na Tabela E.1 do APÊNDICE E).

Tabela 10.2: Valores máximos do limiar de N_e para o Conjunto 1

Elemento	ΔE (eV)	N_e^{Min} (cm^{-3})
B	3,55	6,21E+15
Ca	1,87	9,08E+14
Cu	1,38	3,65E+14
Fe	0,85	8,53E+13
K	1,6	5,69E+14
Mg	2,7	2,73E+15
Mn	2,11	1,30E+15
N	2,38	1,87E+15
P	1,4	3,81E+14
S	1,14	2,06E+14
Zn	4	8,89E+15

O maior valor da Tabela 10.2 é **8,89E+15 cm^{-3}** , o que significa que, para podermos inferir a existência de LTE para os elementos de interesse, é necessário que a densidade de elétrons do conjunto seja, pelo menos, maior que esse valor. Como o menor valor obtido para para N_e do Conjunto 1 foi **1,17E+16 cm^{-3}** (Tabela D.1), podemos confirmar que para o Conjunto 1, e para todos os elementos de interesse de análise, o critério de McWhirter é satisfeito, o que significa que esses elementos apresentam uma condição favorável para que o LTE seja aplicável em suas análises.

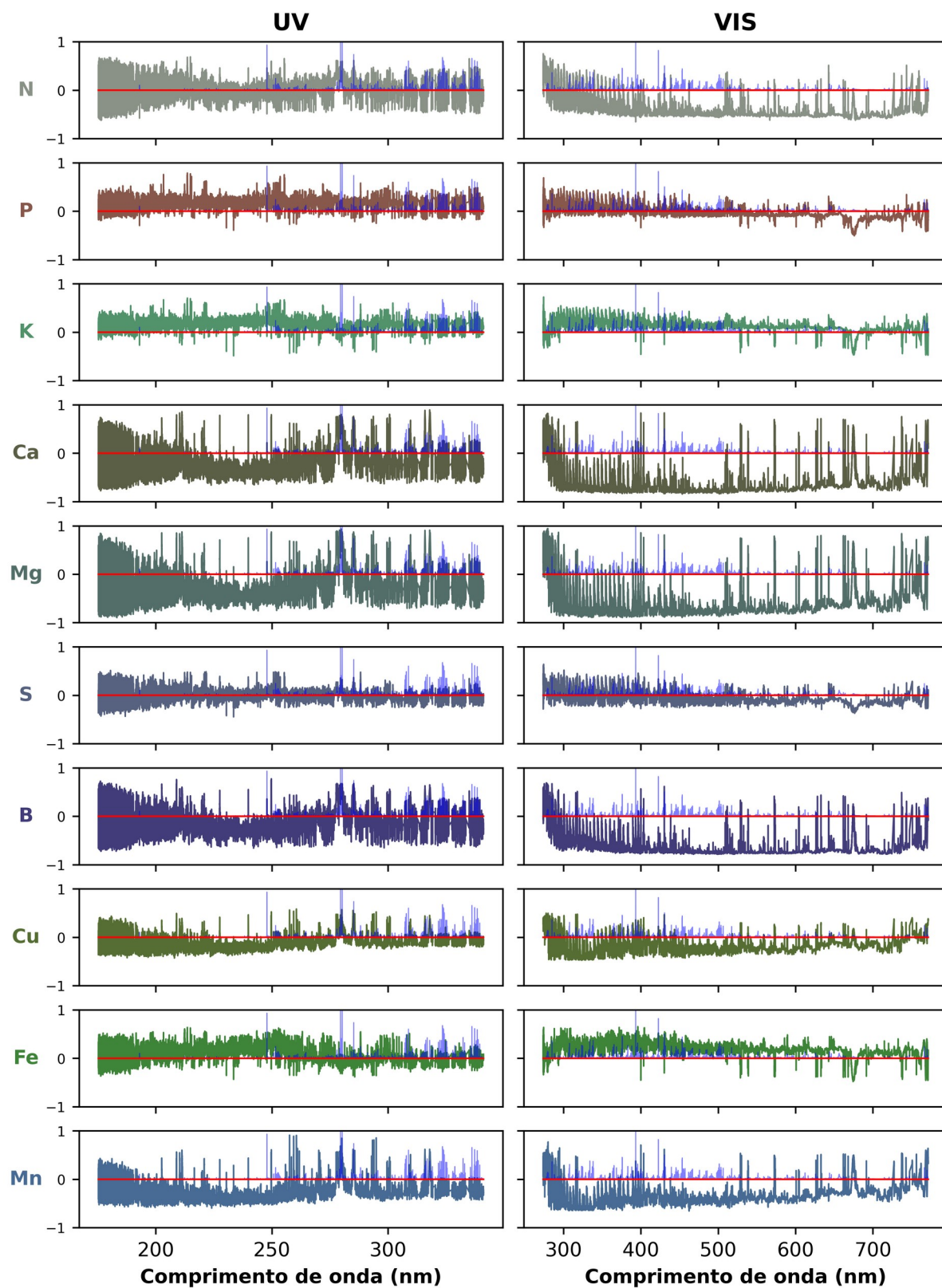
10.1.3 Elementos de análise do Conjunto 1

A partir dos resultados obtidos na seção anterior, podemos dar continuidade com a modelagem dos dados, pois para todos os elementos do Conjunto 1 que possuímos referências, o Critério de McWhirter é satisfeito (Tabela 10.2). Dessa forma, o próximo passo é a análise do espectro de correlação (como descrito na seção 8.4) para cada um dos 11 elementos.

O LIBSsa já possui implementada a análise do espectro de correlação (seção 9.3.3.4), sendo esta concomitante para todos os elementos, bastando ter como entrada uma planilha que condense as informações das referências nutricionais de todos os elementos, descritas nas

Tabelas 6.1 e 6.2. Como as amostras foram medidas no DP-LIBS, em duas regiões espectrais, UV e VIS, foram gerados 22 espectros de correlação para as amostras (Figura 10.3).

Figura 10.3: Espectros de correlação para todos os elementos caracterizados do Conjunto 1 e medidos nas regiões UV (esquerda) e VIS (direita)



Fonte: De autoria própria.

Após extensa análise do espectro de correlação, e com auxílio da ASD, foi montada a Tabela 10.3, contendo os elementos e linhas de emissão escolhidos para geração dos modelos de quantificação.

Tabela 10.3: Linhas de emissão escolhidas para a análise quantitativa de nutrientes para as amostras do Conjunto 1

Emissão	Comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa (u.a.)	$g_k A_{ki}$ (s^{-1})	ACC	E_i (eV)	E_k (eV)
Mg I	202,58	9	1,84E+08	B+	0	6,12
P I	213,61	400	1,13E+09	C	1,41	7,21
P I	214,91	400	6,36E+08	C	1,41	7,18
Mn II	257,61	10000	2,52E+09	A+	0	4,81
Mg I	277,67	18	6,60E+08	B+	2,71	7,18
Mg I	277,83	18	5,46E+08	C+	2,71	7,17
Mg I	278,14	18	5,43E+08	C+	2,71	7,17
Mg I	278,3	18	6,42E+08	B+	2,72	7,17
Mg II	279,79	10	2,87E+09	A	4,43	8,86
Mn II	294,92	5000	1,37E+09	A+	1,17	5,38
Ca II	315,88	170	1,20E+09	C	3,12	7,05
Ca II	317,93	180	2,20E+09	C	3,15	7,05
Ca II	318,13	150	2,30E+08	C	3,15	7,05
Mn I	403,31	19000	9,90E+07	C+	0	3,07
Mn I	403,45	11000	6,32E+07	C+	0	3,07

Feita a seleção das linhas, para todos os resultados a serem descritos a seguir, foi(foram): feita a remoção de *outliers* ($MAD = 3$); isolados os picos para todas as amostras; corrigida a inclinação por meio de uma reta; testadas normalizações (FSN e local); realizados os ajustes de curvas; obtidas áreas das linhas de emissão; e, finalmente, obtidos os modelos de calibração.

10.1.4 Modelos lineares univariados

Para a geração dos modelos lineares, o primeiro passo foi a criação de dois conjuntos de análise: um de **calibração** (também conhecido como conjunto de *treino*), utilizado para a criação dos modelos de quantificação; e um de **validação** (ou conjunto de *teste*), que é utilizado para testar a eficácia dos modelos gerados. Como o Conjunto 1 possui ao todo 60 amostras, foram utilizadas 45 (75 %) para a calibração (composto por 23 amostras de soja e 22 de cana), e 15 (25 %) para a validação (7 amostras de soja e 8 de cana).

Para cada uma das 15 linhas de emissão da Tabela 10.3, foram gerados modelos de calibração com o espectro original, sendo feita a normalização linear (como delineado na seção 7.2.1.1), e com três variações do FSN (valor máximo, norma e área). Dessa forma, foram gerados 75 modelos de calibração, bem como as suas validações. Os valores obtidos para o RMSE da calibração (RMSEC) e da validação (RMSEV) estão dispostos nas Tabelas 10.4 e 10.5, respectivamente. Destacamos que, para os modelos propostos, não foram obtidos os valores de LoD e LoQ, uma vez que o conjunto amostral apresenta concentrações elevadas para os analitos determinados. Além disso, é bem reportado na literatura (COSTA, 2020; CASTRO, J. P., 2022) que os valores de RMSEC e RMSEV descrevem satisfatoriamente os erros apresentados pelos modelos.

Tabela 10.4: Valores obtidos da raiz do erro quadrático médio da calibração, RMSEC, para as linhas de emissão analisadas do Conjunto 1

Elemento	Emissão (nm)	RMSEC				
		Espectro original	Normalização linear	FSN Máximo	FSN Norma	FSN Área
Mg	202,58	0,83 ^a	0,98 ^a	0,74 ^a	0,97 ^a	0,96 ^a
P	213,61	0,38 ^a	0,44 ^a	0,36 ^a	0,44 ^a	0,45 ^a
P	214,91	0,37 ^a	0,37 ^a	0,35 ^a	0,41 ^a	0,42 ^a
Mn	257,61	19,03 ^b	18,33 ^b	18,71 ^b	16,09 ^b	16,69 ^b
Mg	277,67	0,87 ^a	0,79 ^a	0,81 ^a	0,73 ^a	0,73 ^a
Mg	277,83	0,89 ^a	0,78 ^a	0,84 ^a	0,76 ^a	0,74 ^a
Mg	278,14	0,87 ^a	0,75 ^a	0,81 ^a	0,73 ^a	0,72 ^a
Mg	278,30	0,86 ^a	0,76 ^a	0,81 ^a	0,72 ^a	0,72 ^a
Mg	279,79	0,78 ^a	0,67 ^a	0,73 ^a	0,67 ^a	0,71 ^a
Mn	294,92	38,43 ^b	40,23 ^b	37,36 ^b	42,37 ^b	43,20 ^b
Ca	315,88	2,24 ^a	1,69 ^a	1,70 ^a	1,24 ^a	1,29 ^a
Ca	317,93	2,61 ^a	2,68 ^a	2,11 ^a	1,24 ^a	1,35 ^a
Ca	318,13	2,55 ^a	2,26 ^a	2,03 ^a	1,24 ^a	1,34 ^a
Mn	403,31	47,04 ^b	47,46 ^b	46,91 ^b	46,07 ^b	45,92 ^b
Mn	403,45	47,64 ^b	47,64 ^b	47,44 ^b	46,51 ^b	46,54 ^b

^a g/kg. ^b mg/kg

Tabela 10.5: Valores obtidos da raiz do erro quadrático médio da validação, RMSEV, para as linhas de emissão analisadas do Conjunto 1

Elemento	Emissão (nm)	RMSEV				
		Espectro Original	Normalização linear	FSN Máximo	FSN Norma	FSN Área
Mg	202,58	0,82 ^a	1,30 ^a	0,84 ^a	0,97 ^a	0,90 ^a
P	213,61	0,17 ^a	0,35 ^a	0,18 ^a	0,39 ^a	0,39 ^a
P	214,91	0,25 ^a	0,49 ^a	0,25 ^a	0,42 ^a	0,41 ^a
Mn	257,61	20,90 ^b	16,51 ^b	20,32 ^b	8,11 ^b	7,38 ^b
Mg	277,67	0,80 ^a	0,76 ^a	0,72 ^a	0,62 ^a	0,57 ^a
Mg	277,83	0,81 ^a	0,72 ^a	0,73 ^a	0,60 ^a	0,53 ^a
Mg	278,14	0,75 ^a	0,64 ^a	0,67 ^a	0,60 ^a	0,54 ^a
Mg	278,30	0,77 ^a	0,68 ^a	0,70 ^a	0,61 ^a	0,55 ^a
Mg	279,79	0,59 ^a	0,49 ^a	0,50 ^a	0,31 ^a	0,32 ^a
Mn	294,92 ^b	33,17 ^b	34,93 ^b	30,80 ^b	33,17 ^b	33,03 ^b
Ca	315,88	2,16 ^a	1,62 ^a	1,64 ^a	0,66 ^a	0,84 ^a
Ca	317,93	2,44 ^a	2,48 ^a	2,05 ^a	0,72 ^a	0,94 ^a
Ca	318,13	2,37 ^a	2,27 ^a	1,97 ^a	0,69 ^a	0,86 ^a
Mn	403,31	37,00 ^b	40,30 ^b	36,33 ^b	33,52 ^b	33,52 ^b
Mn	403,45	40,99 ^b	41,52 ^b	38,90 ^b	34,83 ^b	34,62 ^b

^a g/kg. ^b mg/kg

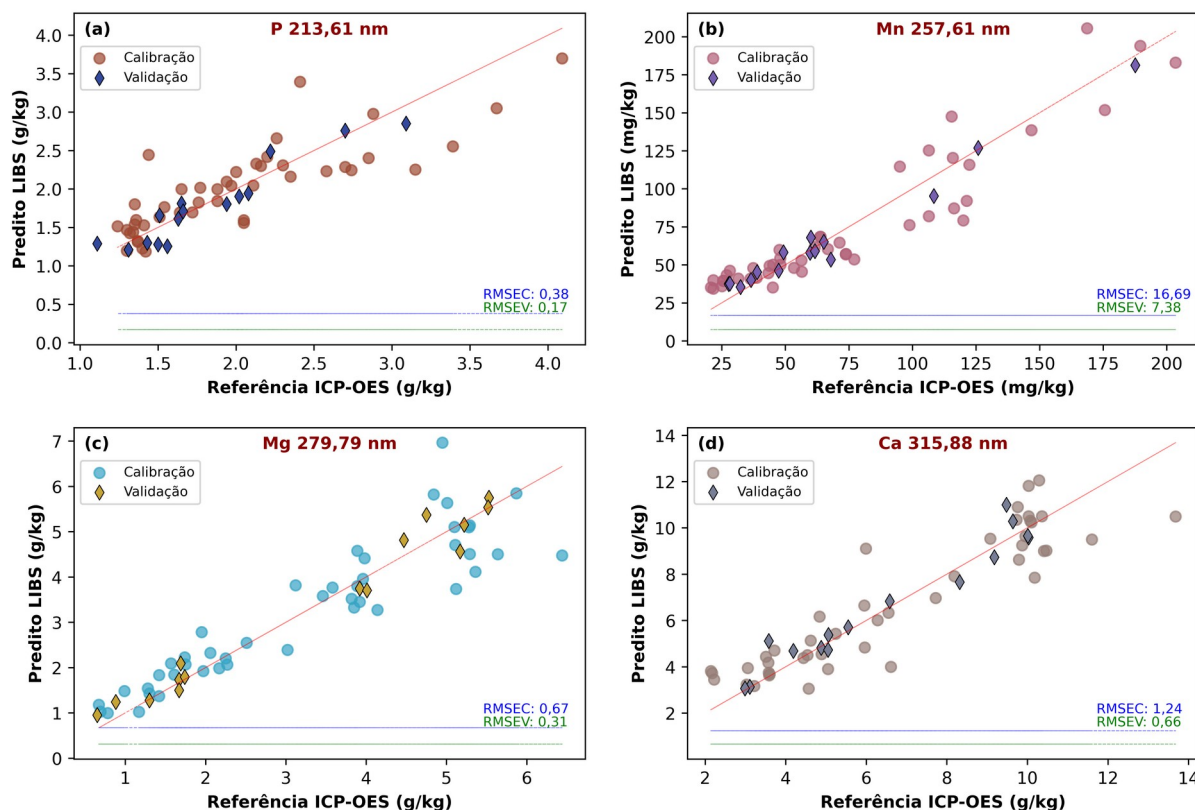
Finalmente, a partir dos valores com os menores erros de validação (RMSEV) para cada elemento, foi possível montar a Tabela 10.6 e a Figura 10.4, condensando os melhores resultados obtidos.

Tabela 10.6: Resultados da análise quantitativa do Conjunto 1 utilizando a regressão linear univariada

Linha de emissão (nm)	Melhor tratamento	RMSEC	R ² _{Cal}	ACC _{Cal}	RMSEV	R ² _{Val}	ACC _{Val}
P (213,61)	Espectro original	0,38 ^a	0,69	80%	0,17 ^a	0,89	100%
Mn (257,61)	FSN Área	16,69 ^b	0,88	49%	7,38 ^b	0,97	80%
Mg (279,79)	FSN Norma	0,67 ^a	0,84	60%	0,31 ^a	0,97	80%
Ca (315,88)	FSN Norma	1,24 ^a	0,84	71%	0,66 ^a	0,93	93%

^a g/kg. ^b mg/kg

Figura 10.4: Gráficos de predição para P (a), Mn (b), Mg (c) e Ca (d) utilizando regressão linear univariada para as amostras do Conjunto 1



Fonte: De autoria própria.

Parte dos resultados desta seção foi publicada na revista *Analytical Methods*, DOI: 10.1039/d1ay02101j (STENIO, 2022a).

10.1.5 Modelos PLSR

Para os modelos utilizando PLSR, foram escolhidos os mesmos conjuntos de calibração e validação delineados na seção anterior. Entretanto, ao invés de utilizar a informação de apenas uma linha de emissão, a matriz de atributos do PLS ($X_{(n \times k)}$, da equação 8.3) tem como entrada as informações das linhas escolhidas previamente (Tabela 10.3). Foram escolhidas todas as linhas de emissão para cada elemento, exceto as linhas do Mn em 403,31 e 403,45 nm, devido aos altos valores de RMSEV (Tabela 10.5). As linhas de emissão utilizadas para o PLS foram:

Tabela 10.7: Linhas para composição da matriz de atributos para modelos usando PLSR para as amostras do Conjunto 1

Elemento	Linhas de emissão para PLSR (nm)
P	213,61 e 214,91
Mn	257,61, 294,92
Mg	202,58, 277,67, 277,83, 278,14, 278,30 e 279,79
Ca	315,88, 317,93 e 318,13

Variando FSN, normalização local e número de componentes (ajustado automaticamente pelo LIBSsa para garantir pelo menos 95% da variância), foram gerados 20 modelos de calibração com PLSR, bem como suas respectivas validações. Os valores obtidos de RMSEC e RMSEV estão dispostos nas Tabelas 10.8 e 10.9, respectivamente.

Tabela 10.8: Valores obtidos de RMSEC para as predições do Conjunto 1 utilizando PLSR

Elemento	RMSEC				
	Espectro Original	Normalização linear	FSN Máximo	FSN Norma	FSN Área
P	0,36 ^a	0,36 ^a	0,33 ^a	0,33 ^a	0,36 ^a
Mn	19,00 ^b	17,94 ^b	18,67 ^b	15,73 ^b	15,95 ^b
Mg	0,48 ^a	0,70 ^a	0,42 ^a	0,53 ^a	0,59 ^a
Ca	1,62 ^a	1,18 ^a	1,47 ^a	1,18 ^a	1,24 ^a

^a g/kg. ^b mg/kg

Tabela 10.9: Valores obtidos de RMSEV para as predições do Conjunto 1 utilizando PLSR

Elemento	RMSEV				
	Espectro Original	Normalização linear	FSN Máximo	FSN Norma	FSN Área
P	0,23 ^a	0,50 ^a	0,26 ^a	0,37 ^a	0,37 ^a
Mn	78,14 ^b	21,27 ^b	75,92 ^b	20,07 ^b	22,98 ^b
Mg	0,82 ^a	4,11 ^a	0,63 ^a	0,36 ^a	0,34 ^a
Ca	2,81 ^a	4,38 ^a	1,55 ^a	0,70 ^a	0,91 ^a

^a g/kg. ^b mg/kg

Assim como na seção anterior, consideramos que o melhor modelo é aquele com o menor erro de validação, RMSEV. Portanto, a partir dos dados da Tabela 10.9, foi gerada a

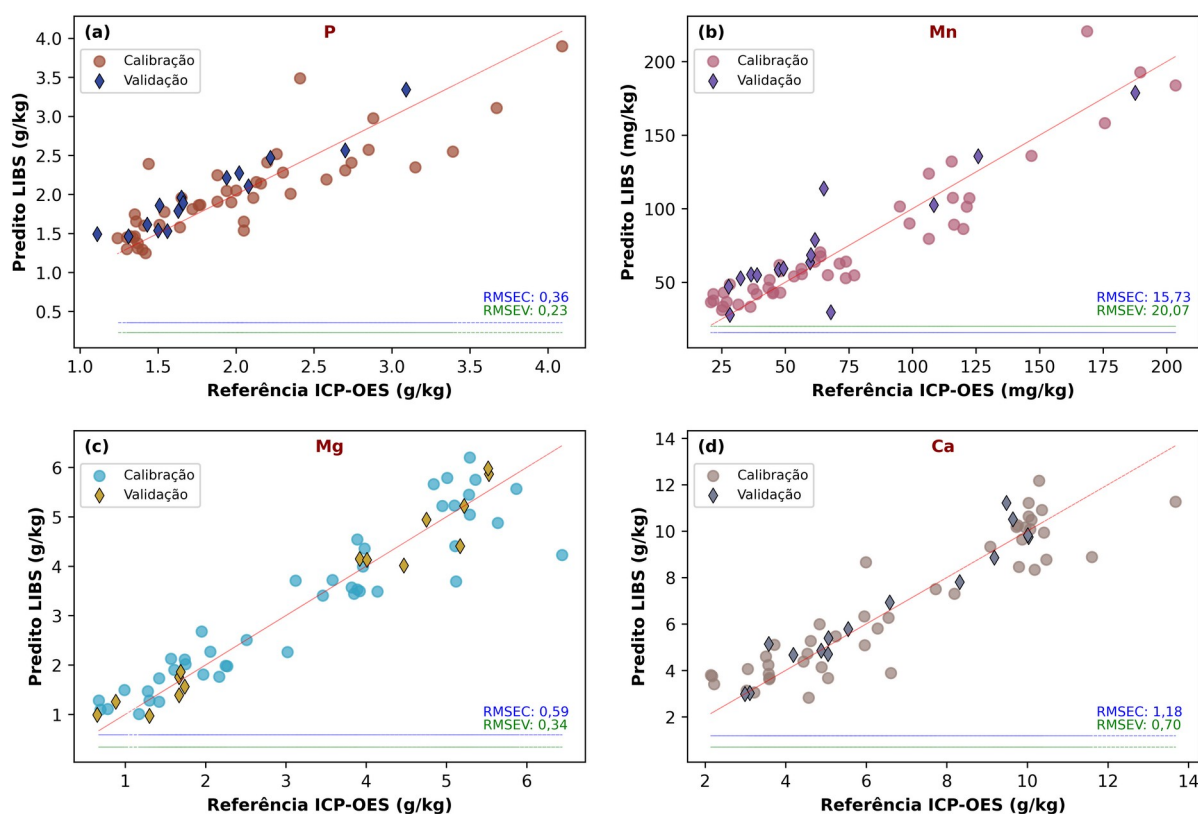
Tabela 10.10, condensando os melhores modelos/tratamentos para o PLS, bem como a Figura 10.5.

Tabela 10.10: Resultados da análise quantitativa do Conjunto 1 utilizando PLSR

Elemento	Melhor tratamento	RMSEC	R^2_{Cal}	ACC_{Cal}	RMSEV	R^2_{Val}	ACC_{Val}
P	Espectro Original	0,36 ^a	0,72	84%	0,23 ^a	0,80	87%
Mn	FSN Norma	15,73 ^b	0,89	62%	20,07 ^b	0,77	40%
Mg	FSN Área	0,59 ^a	0,87	76%	0,34 ^a	0,96	80%
Ca	FSN Norma	1,18 ^a	0,85	73%	0,70 ^a	0,93	93%

^a g/kg. ^b mg/kg

Figura 10.5: Gráficos de predição para P (a), Mn (b), Mg (c) e Ca (d) utilizando PLSR para as amostras do Conjunto 1



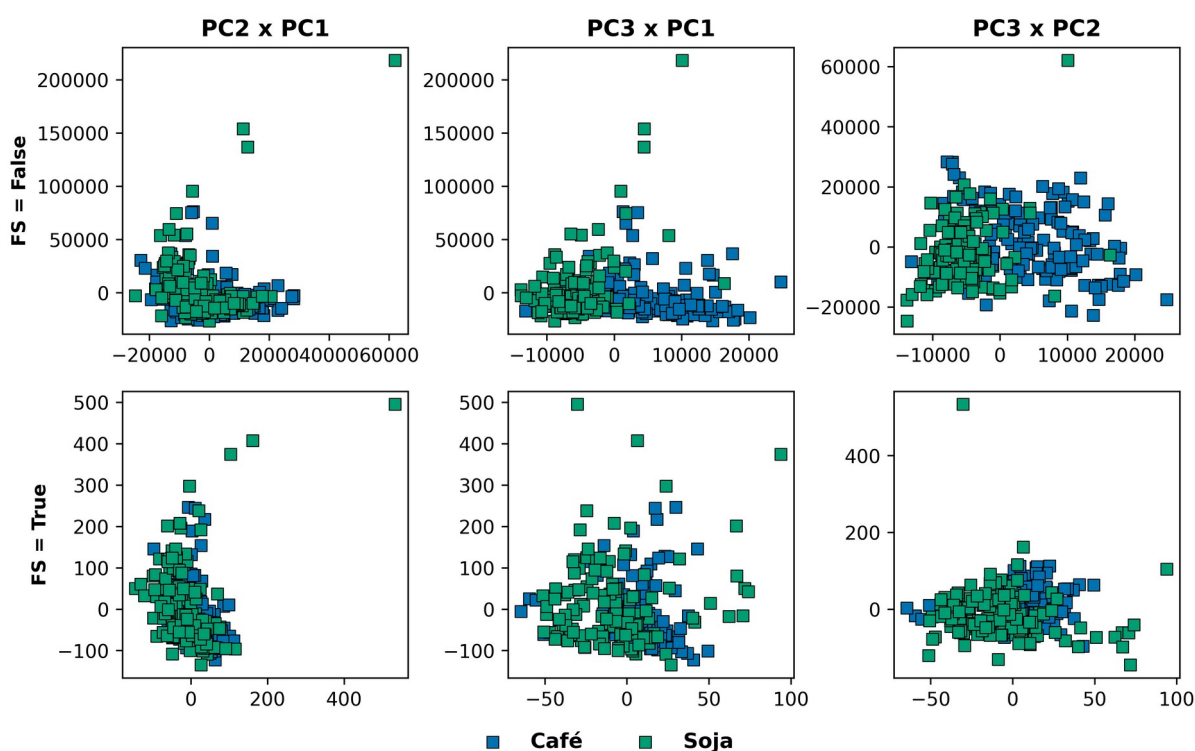
Fonte: De autoria própria.

10.2 RESULTADOS DO CONJUNTO 2

10.2.1 Verificação de agrupamento de dados

Assim como no Conjunto 1, também foram gerados dados de PCA com os espectros do Conjunto 2, a fim de verificar agrupamentos das amostras das duas espécies, café e soja. Os espectros do SP-LIBS possuem uma única (ampla) região. Dessa forma, foram obtidos os valores dos scores com o FS ligado e desligado, tornando possível gerar a Figura 10.6.

Figura 10.6: Análise de PCA para o Conjunto 2 com variação de FS



Fonte: De autoria própria.

Analisando a Figura 10.6 pode-se constatar que existe informação espectral capaz de distinguir os dois grupos de elementos, mas essa informação está mais relacionada com a componente 3 do que as duas primeiras. A separação é mais intensa quando o FS está

desligado, um indício de que a normalização de atributos pode auxiliar na compatibilização de matriz.

10.2.2 Resultados de análise de parâmetros de do plasma: Temperatura e N_e

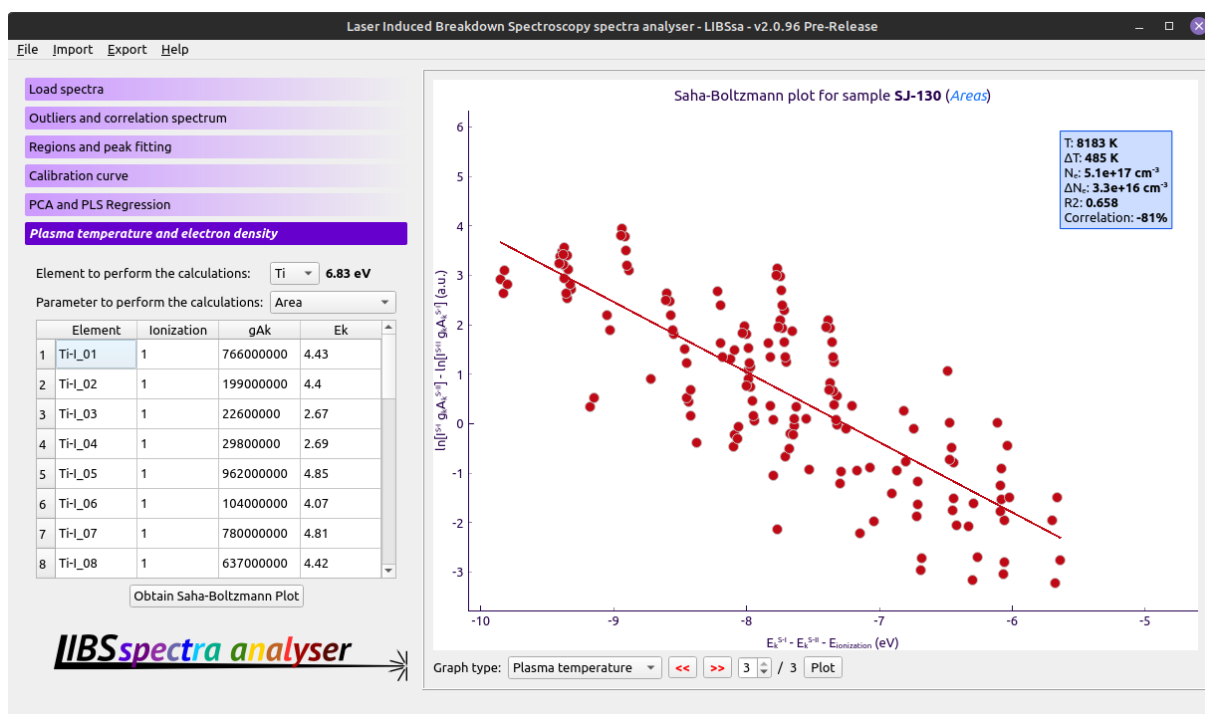
Assim como para o Conjunto 1, foi utilizado o Ti para o cálculo de T e N_e . Para isso, utilizaram-se as mesmas linhas de Ti do Conjunto 1 (Tabela 10.1). Entretanto, devido aos espectrômetros dos sistemas SP e DP LIBS serem diferentes, foi possível adicionar mais 7 linhas de emissão de Ti para o cálculo (Tabela 10.11).

Tabela 10.11: Picos de Ti utilizados para cálculo de T e N_e para as amostras do Conjunto 2

Pico de Ti	Comprimento de onda (nm)	$g_k A_{ki}$ (s^{-1})	E_k (eV)
Ti-I_01	461,76	7,66E+08	4,43
Ti-I_02	463,99	1,99E+08	4,4
Ti-I_03	466,76	2,26E+07	2,67
Ti-I_04	468,2	2,98E+07	2,69
Ti-I_05	475,93	9,62E+08	4,85
Ti-I_06	482,03	1,04E+08	4,07
Ti-I_07	485,62	7,80E+08	4,81
Ti-I_08	488,5	6,37E+08	4,42
Ti-I_09	498,17	8,58E+08	3,34
Ti-I_10	720,94	4,10E+07	3,17
Ti-I_11	721,62	9,00E+06	3,16
Ti-I_12	724,49	2,00E+07	3,15
Ti-I_13	734,47	1,30E+07	3,14
Ti-I_14	735,77	9,31E+06	3,12
Ti-I_15	736,41	8,00E+06	3,11
Ti-II_01	306,63	1,39E+08	4,04
Ti-II_02	308,8	1,20E+09	4,06
Ti-II_03	309,71	2,66E+08	5,23
Ti-II_04	326,15	2,12E+09	5,69
Ti-II_05	374,16	4,08E+08	4,89
Ti-II_06	457,19	1,54E+08	4,28
Ti-II_07	349,1	3,85E+07	3,66
Ti-II_08	328,76	1,76E+09	5,66
Ti-II_09	334,9	1,61E+09	4,31
Ti-II_10	337,27	1,13E+09	3,68

Isoladas e inspecionadas as linhas da Tabela 10.11, todas as amostras do Conjunto 2 foram carregadas no LIBSsa, foram isolados os 25 picos de Ti, e suas áreas foram calculadas por meio do ajuste Lorentziano assimétrico. Com os valores de $g_k A_{ki}$ e E_k da Tabela 10.11, foi possível gerar os gráficos de Saha-Boltzmann (Figura 10.7) para cada uma das amostras, obtendo-se os valores de T e N_e para o Conjunto 2.

Figura 10.7: Gráfico de Saha-Boltzmann para a amostra SJ-130 do Conjunto 2



Fonte: De autoria própria.

Para o Conjunto 2, o valor médio da temperatura do plasma ficou em **8366 K** e a densidade de elétrons em **7,32E+17 cm⁻³**. Os valores individuais por amostra podem ser visualizados na Tabela D.2 do APÊNDICE D.

10.2.2.1 Cálculo do critério de McWhirter para o Conjunto 2

A partir dos valores da Tabela D.2 foi possível calcular o limiar mínimo de densidade de elétrons, para cada elemento de análise do Conjunto 2 e para cada amostra. A Tabela 10.12 condensa os valores máximos obtidos para cada um dos elementos de interesse da análise, ao passo que os valores individuais obtidos podem ser visualizados na Tabela E.2 do APÊNDICE E. Para que o critério de McWhirter seja aceito, é necessário que o menor valor da Tabela D.2 seja maior que o maior valor da Tabela 10.12.

Tabela 10.12: Valores máximos do limiar de N_e para o Conjunto 2

Elemento	ΔE (eV)	N_e^{Min} (cm^{-3})
Ca	1,87	9,77E+14
K	1,6	6,12E+14
Mg	2,7	2,94E+15
P	1,4	4,10E+14
Al	3,14	4,63E+15
B	3,55	6,69E+15
Cu	1,38	3,93E+14
Fe	0,85	9,18E+13
Mn	2,11	1,40E+15
Zn	4	9,56E+15

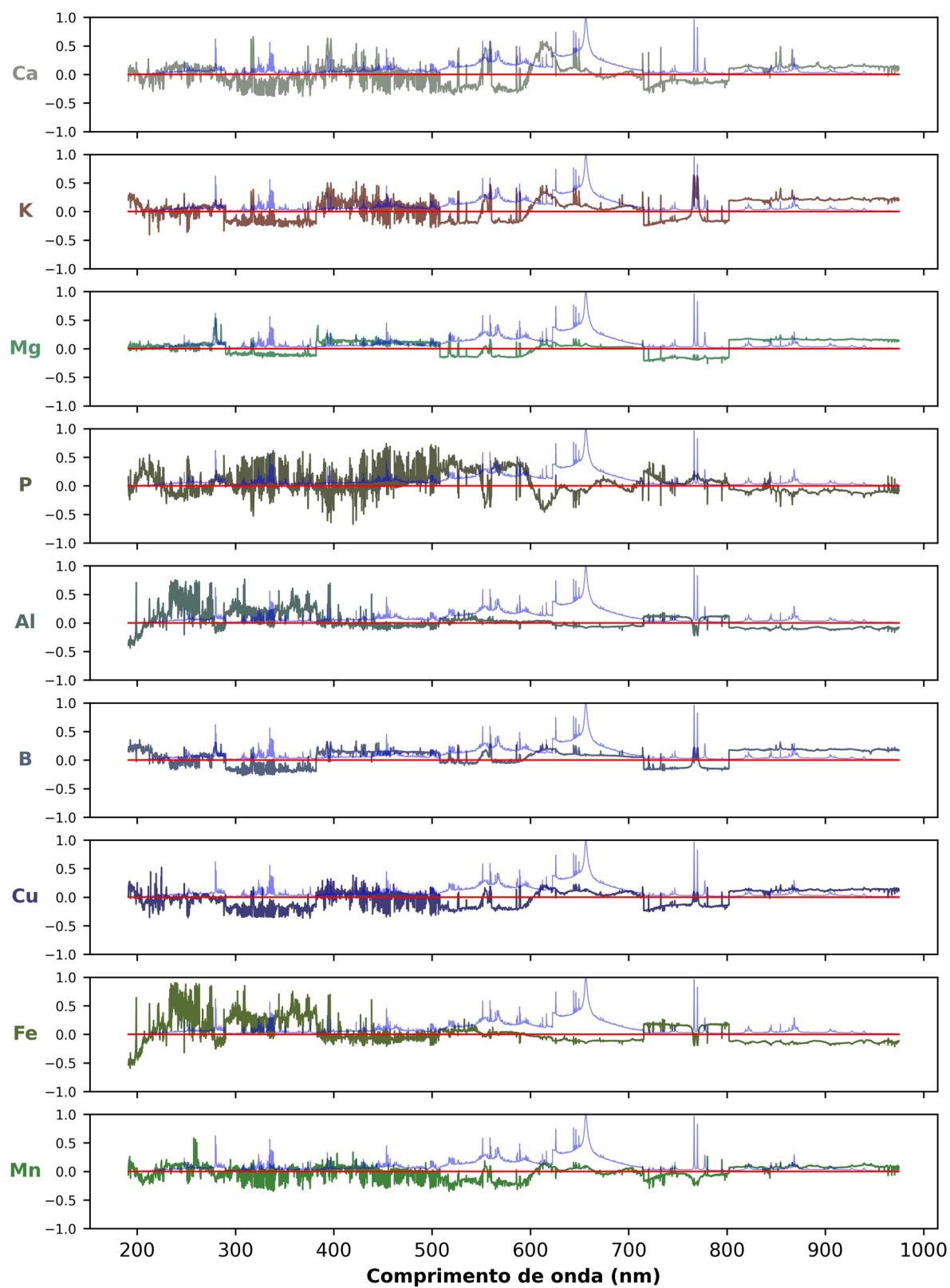
O valor máximo da Tabela 10.12 é **9,56E+15 cm^{-3}** , menor que a menor densidade de elétrons obtida para o Conjunto 2, **2,59E+17 cm^{-3}** (Tabela D.2). Portanto, podemos confirmar que o critério de McWhirter é satisfeito para o Conjunto 2, e para todos os elementos de interesse de análise.

10.2.3 Elementos de análise do Conjunto 2

Da seção anterior, tivemos como resultado que o critério de McWhirter é satisfeito para todas as amostras e elementos de análise do Conjunto 2. Isso é um indicativo de que o plasma gerado estaria em LTE e, portanto, pode-se inferir que as intensidades de linhas de emissão opticamente finas possuem correlação linear com a concentração dos elementos na amostra em (Equação 2.6).

Para avaliar quais dos 10 elementos de análise do Conjunto 2 poderiam ser candidatos à geração de modelos de quantificação, foi gerado o espectro de correlação para cada elemento, utilizando todas as amostras (Figura 10.8).

Figura 10.8: Espectros de correlação para todos os elementos caracterizados do Conjunto 2



Fonte: De autoria própria.

Após a análise do espectro de correlação (Figura 10.8), com o uso da ASD foi montada a Tabela 10.13, contendo os elementos e linhas de emissão escolhidos para geração dos modelos de quantificação do Conjunto 2.

Tabela 10.13: Linhas de emissão escolhidas para a análise quantitativa de nutrientes para as amostras do Conjunto 2

Emissão	Comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa (u.a.)	$g_k A_{ki}$ (s^{-1})	ACC	E_i (eV)	E_k (eV)
Al I	308.22	24	2.35E+08	B+	0.00	4.02
Al I	309.27	26	4.37E+08	B+	0.01	4.02
Al I	394.40	24	9.98E+07	B+	0.00	3.14
Al I	396.15	26	1.97E+08	B+	0.01	3.14
Al II	199.04	1	4.77E+06	D	11.85	18.07
Ca II	315.88	170	1.20E+09	C	3.12	7.05
Ca II	317.93	180	2.20E+09	C	3.15	7.05
Ca II	318.13	150	2.30E+08	C	3.15	7.05
Cu I	224.43	2300	7.40E+06	C+	0.00	5.52
Cu I	327.40	10000	2.75E+08	AA	0.00	3.79
Cu II	199.97	20000000	1.49E+09	B	2.72	8.92
Cu II	203.71	13000000	9.52E+08	B	2.83	8.92
Cu II	204.38	21000000	9.94E+08	C+	2.72	8.78
Cu II	213.60	140000000	4.13E+09	A+	2.72	8.52
Cu II	219.23	73000000	2.00E+09	B	2.83	8.49
Cu II	224.70	66000000	1.60E+09	B	2.72	8.23
Fe I	248.33	38000	5.28E+09	B	0.00	4.99
Fe I	248.81	7200	3.78E+09	B	0.05	5.03
Fe I	374.56	2510000	8.05E+07	A	0.09	3.40
Fe II	238.20	1800000	3.76E+09	B+	0.00	5.20
Fe II	239.56	1500000	2.59E+09	B+	0.05	5.22
Fe II	259.94	1000000	2.35E+09	B+	0.00	4.77
K I	693.63	12	7.60E+04	C	1.61	3.40
K I	766.49	25	1.51E+08	AAA	0.00	1.62
K I	769.90	24	7.47E+07	AAA	0.00	1.61
Mg I	202.58	9	1.84E+08	B+	0.00	6.12
Mg I	277.67	18	6.60E+08	B+	2.71	7.18

Tabela 10.13 (continuação): Linhas de emissão escolhidas para a análise quantitativa de nutrientes para as amostras do Conjunto 2

Emissão	Comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa (u.a.)	$g_k A_{ki}$ (s^{-1})	ACC	E_i (eV)	E_k (eV)
Mg I	277.83	18	5.46E+08	C+	2.71	7.17
Mg I	278.14	18	5.43E+08	C+	2.71	7.17
Mg I	278.30	18	6.42E+08	B+	2.72	7.17
Mg II	279.79	10	2.87E+09	A	4.43	8.86
Mn II	257.61	10000	2.52E+09	A+	0.00	4.81
Mn II	294.92	5000	1.37E+09	A+	1.17	5.38
P I	213.61	400	1.13E+09	C	1.41	7.21
P I	214.91	400	6.36E+08	C	1.41	7.18
Zn I	213.86	80000000	2.14E+09	A	0.00	5.80
Zn I	334.50	2900000	1.19E+09	B	4.08	7.78
Zn II	202.55	500	1.63E+09	B+	0.00	6.12
Zn II	206.20	500	7.72E+08	B+	0.00	6.01
Zn II	206.42	200	1.80E+09	C+	6.01	12.02
Zn II	209.99	300	3.40E+09	C	6.12	12.02
Zn II	250.20	1000	3.94E+08	C+	6.01	10.96
Zn II	255.79	1000	7.82E+08	C+	6.12	10.96

Para as seções a seguir, tal qual ocorreu no Conjunto 1, foi(foram): realizada a remoção de *outliers* ($MAD = 3$); isolados os picos para todas as amostras; corrigida a inclinação por meio de uma reta; testadas normalizações (FSN e local); realizados os ajustes de curvas; obtidas áreas das linhas de emissão; e obtidos os modelos de calibração para o Conjunto 2.

10.2.4 Modelos lineares univariados

Os procedimentos adotados para a geração dos modelos lineares univariados do Conjunto 2 foram similares ao do Conjunto 1, descrito na seção 10.1.4. Em linhas gerais, o método adotado foi:

- Criação de conjuntos de calibração e validação, contendo números balanceados de amostras de cada espécie vegetal (260 no total):
 - Conjunto de calibração: 195 amostras (75%), sendo 97 de café e 98 de soja;
 - Conjunto de validação: 65 amostras (25%), sendo 33 de café e 32 de soja;
- Para cada linha de emissão da Tabela 10.13, foram gerados modelos com os espectros nas seguintes configurações:
 - Original;
 - Normalização linear;
 - FSN com valor máximo, norma e área.

Dessa forma, foram gerados 215 modelos de calibração e suas respectivas validações. Nas tabelas 10.14 e 10.15 constam, respectivamente, os valores de RMSEC e RMSEV para as 43 linhas de emissão.

Tabela 10.14: Valores obtidos da raiz do erro quadrático médio da calibração, RMSEC, para as linhas de emissão analisadas do Conjunto 2

Elemento	Emissão (nm)	RMSEC				
		Espectro original	Normalização linear	FSN Máximo	FSN Norma	FSN Área
Al	199,04	133,85 ^b	136,24 ^b	134,36 ^b	142,57 ^b	140,22 ^b
Cu	199,97	16,50 ^b	16,50 ^b	16,50 ^b	16,50 ^b	16,50 ^b
Zn	202,55	25,98 ^b	26,02 ^b	26,00 ^b	25,98 ^b	25,99 ^b
Mg	202,58	0,74 ^a	0,74 ^a	0,74 ^a	0,74 ^a	0,74 ^a
Cu	203,71	15,95 ^b	15,94 ^b	15,93 ^b	15,94 ^b	15,95 ^b
Cu	204,38	16,10 ^b	16,13 ^b	16,11 ^b	16,10 ^b	16,12 ^b
Zn	206,20	27,18 ^b	26,81 ^b	27,25 ^b	27,17 ^b	27,02 ^b
Zn	206,42	25,48 ^b	25,50 ^b	25,48 ^b	25,52 ^b	25,51 ^b
Zn	209,99	27,46 ^b	27,45 ^b	27,45 ^b	27,47 ^b	27,46 ^b
Cu	213,60	12,19 ^b	11,85 ^b	12,23 ^b	12,33 ^b	12,14 ^b
P	213,61	0,92 ^a	0,92 ^a	0,92 ^a	0,92 ^a	0,92 ^a
Zn	213,86	19,18 ^b	19,14 ^b	19,08 ^b	19,93 ^b	19,77 ^b
P	214,91	0,92 ^a	0,92 ^a	0,91 ^a	0,91 ^a	0,91 ^a
Cu	219,23	12,47 ^b	12,35 ^b	12,49 ^b	12,47 ^b	12,40 ^b
Cu	224,43	10,53 ^b	10,52 ^b	10,56 ^b	10,64 ^b	10,62 ^b

Tabela 10.14 (continuação): Valores obtidos da raiz do erro quadrático médio da calibração, RMSEC, para as linhas de emissão analisadas do Conjunto 2

Elemento	Emissão (nm)	RMSEC				
		Espectro original	Normalização linear	FSN Máximo	FSN Norma	FSN Área
Cu	224,70	10,37 ^b	10,36 ^b	10,40 ^b	10,45 ^b	10,44 ^b
Fe	238,20	78,83 ^b	87,15 ^b	78,23 ^b	79,52 ^b	79,87 ^b
Fe	239,56	77,05 ^b	80,61 ^b	76,47 ^b	77,81 ^b	78,06 ^b
Fe	248,33	86,23 ^b	84,59 ^b	88,23 ^b	87,84 ^b	85,84 ^b
Fe	248,81	119,52 ^b	130,87 ^b	118,96 ^b	120,89 ^b	121,49 ^b
Zn	250,20	28,00 ^b	28,00 ^b	28,00 ^b	28,01 ^b	28,02 ^b
Zn	255,79	25,23 ^b	25,09 ^b	25,17 ^b	24,90 ^b	25,02 ^b
Mn	257,61	64,80 ^b	64,57 ^b	64,79 ^b	66,07 ^b	64,22 ^b
Fe	259,94	77,34 ^b	79,97 ^b	76,85 ^b	77,61 ^b	77,95 ^b
Mg	277,67	0,66 ^a	0,66 ^a	0,66 ^a	0,69 ^a	0,65 ^a
Mg	277,83	0,69 ^a	0,69 ^a	0,68 ^a	0,67 ^a	0,67 ^a
Mg	278,14	0,72 ^a	0,73 ^a	0,72 ^a	0,72 ^a	0,72 ^a
Mg	278,30	0,74 ^a	0,74 ^a	0,74 ^a	0,74 ^a	0,74 ^a
Mg	279,79	0,70 ^a	0,73 ^a	0,70 ^a	0,68 ^a	0,68 ^a
Mn	294,92	61,01 ^b	60,34 ^b	61,87 ^b	65,93 ^b	64,04 ^b
Al	308,22	129,10 ^b	131,69 ^b	128,81 ^b	133,71 ^b	132,20 ^b
Al	309,27	122,34 ^b	125,20 ^b	122,03 ^b	127,84 ^b	126,13 ^b
Ca	315,88	2,31 ^a	2,37 ^a	2,32 ^a	2,33 ^a	2,32 ^a
Ca	317,93	2,14 ^a	2,47 ^a	2,13 ^a	2,22 ^a	2,18 ^a
Ca	318,13	2,14 ^a	2,47 ^a	2,13 ^a	2,19 ^a	2,15 ^a
Cu	327,40	15,09 ^b	14,41 ^b	15,04 ^b	15,45 ^b	15,36 ^b
Zn	334,50	27,83 ^b	28,08 ^b	27,66 ^b	27,92 ^b	27,97 ^b
Fe	374,56	169,07 ^b	166,26 ^b	168,76 ^b	168,58 ^b	169,24 ^b
Al	394,40	127,22 ^b	126,41 ^b	125,62 ^b	126,92 ^b	126,92 ^b
Al	396,15	176,29 ^b	176,85 ^b	175,61 ^b	174,22 ^b	175,10 ^b
K	693,63	3,02 ^a	2,89 ^a	3,04 ^a	2,95 ^a	2,96 ^a
K	766,49	3,15 ^a	3,58 ^a	3,11 ^a	3,38 ^a	3,30 ^a
K	769,90	3,16 ^a	3,38 ^a	3,12 ^a	3,38 ^a	3,30 ^a

^a g/kg. ^b mg/kg

Tabela 10.15: Valores obtidos da raiz do erro quadrático médio da validação, RMSEV, para as linhas de emissão analisadas do Conjunto 2

Elemento	Emissão (nm)	RMSEV				
		Espectro original	Normalização linear	FSN Máximo	FSN Norma	FSN Área
Al	199,04	78,02 ^b	77,55 ^b	76,49 ^b	78,05 ^b	78,26 ^b
Cu	199,97	24,04 ^b	24,02 ^b	24,03 ^b	24,01 ^b	24,02 ^b
Zn	202,55	25,30 ^b	25,27 ^b	25,41 ^b	25,49 ^b	25,46 ^b
Mg	202,58	0,71 ^a	0,71 ^a	0,71 ^a	0,71 ^a	0,71 ^a
Cu	203,71	23,31 ^b	23,33 ^b	23,27 ^b	23,26 ^b	23,29 ^b
Cu	204,38	21,74 ^b	21,79 ^b	21,73 ^b	21,73 ^b	21,76 ^b
Zn	206,20	30,12 ^b	29,79 ^b	30,50 ^b	31,31 ^b	30,92 ^b
Zn	206,42	24,46 ^b	24,34 ^b	24,44 ^b	24,42 ^b	24,40 ^b
Zn	209,99	30,22 ^b	30,27 ^b	30,25 ^b	30,20 ^b	30,20 ^b
Cu	213,60	11,11 ^b	10,86 ^b	11,08 ^b	11,95 ^b	11,44 ^b
P	213,61	0,82 ^a	0,82 ^a	0,82 ^a	0,82 ^a	0,82 ^a
Zn	213,86	16,34 ^b	15,88 ^b	15,13 ^b	18,92 ^b	17,60 ^b
P	214,91	0,77 ^a	0,77 ^a	0,77 ^a	0,77 ^a	0,78 ^a
Cu	219,23	11,25 ^b	11,57 ^b	11,54 ^b	12,44 ^b	12,00 ^b
Cu	224,43	7,97 ^b	8,07 ^b	8,01 ^b	8,16 ^b	8,13 ^b
Cu	224,70	6,48 ^b	6,40 ^b	6,47 ^b	6,50 ^b	6,48 ^b
Fe	238,20	77,06 ^b	88,76 ^b	63,23 ^b	55,72 ^b	53,30 ^b
Fe	239,56	72,15 ^b	71,24 ^b	58,18 ^b	55,84 ^b	50,70 ^b
Fe	248,33	87,10 ^b	69,44 ^b	75,70 ^b	105,86 ^b	87,15 ^b
Fe	248,81	103,40 ^b	119,56 ^b	102,24 ^b	133,37 ^b	119,59 ^b
Zn	250,20	29,29 ^b	29,24 ^b	29,29 ^b	29,35 ^b	29,35 ^b
Zn	255,79	25,14 ^b	24,80 ^b	24,54 ^b	24,24 ^b	24,41 ^b
Mn	257,61	52,51 ^b	52,00 ^b	53,24 ^b	53,46 ^b	49,06 ^b
Fe	259,94	78,10 ^b	71,33 ^b	62,66 ^b	49,16 ^b	48,71 ^b
Mg	277,67	0,57 ^a	0,56 ^a	0,60 ^a	0,59 ^a	0,58 ^a
Mg	277,83	0,56 ^a	0,55 ^a	0,56 ^a	0,52 ^a	0,56 ^a
Mg	278,14	0,65 ^a	0,68 ^a	0,65 ^a	0,65 ^a	0,65 ^a
Mg	278,30	0,71 ^a	0,71 ^a	0,71 ^a	0,71 ^a	0,71 ^a
Mg	279,79	0,60 ^a	0,72 ^a	0,59 ^a	0,55 ^a	0,56 ^a
Mn	294,92	62,92 ^b	60,60 ^b	62,59 ^b	63,89 ^b	62,61 ^b

Tabela 10.15 (continuação): Valores obtidos da raiz do erro quadrático médio da validação, RMSEV, para as linhas de emissão analisadas do Conjunto 2

Elemento	Emissão (nm)	RMSEV				
		Espectro original	Normalização linear	FSN Máximo	FSN Norma	FSN Área
Al	308,22	52,17 ^b	47,69 ^b	50,81 ^b	54,58 ^b	53,61 ^b
Al	309,27	51,29 ^b	49,10 ^b	49,62 ^b	53,36 ^b	52,58 ^b
Ca	315,88	2,31 ^a	2,36 ^a	2,31 ^a	2,32 ^a	2,31 ^a
Ca	317,93	1,96 ^a	2,51 ^a	1,96 ^a	2,00 ^a	1,94 ^a
Ca	318,13	1,86 ^a	2,53 ^a	1,86 ^a	1,85 ^a	1,79 ^a
Cu	327,40	22,15 ^b	20,67 ^b	22,00 ^b	23,36 ^b	22,93 ^b
Zn	334,50	28,34 ^b	29,47 ^b	27,49 ^b	29,23 ^b	29,12 ^b
Fe	374,56	232,90 ^b	229,83 ^b	232,29 ^b	239,96 ^b	233,73 ^b
Al	394,40	47,83 ^b	54,34 ^b	47,44 ^b	49,09 ^b	48,62 ^b
Al	396,15	123,02 ^b	122,86 ^b	123,07 ^b	122,57 ^b	123,17 ^b
K	693,63	2,77 ^a	2,60 ^a	2,77 ^a	2,72 ^a	2,72 ^a
K	766,49	3,43 ^a	3,73 ^a	3,25 ^a	3,76 ^a	3,60 ^a
K	769,90	3,45 ^a	3,41 ^a	3,28 ^a	3,75 ^a	3,60 ^a

^a g/kg. ^b mg/kg

Assim como para o Conjunto 1, utilizaram-se os menores valores de RMSEV para cada elemento do Conjunto 2, permitindo compilar os melhores resultados na Tabela 10.16.

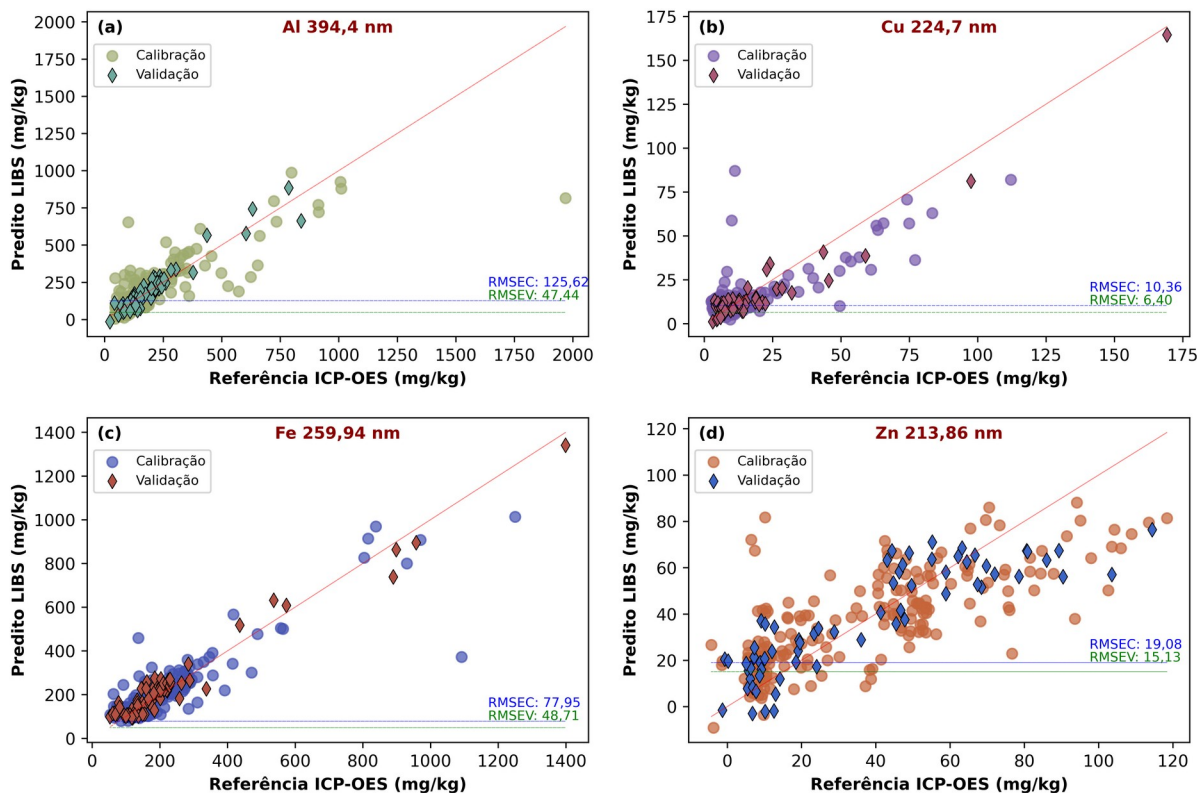
Tabela 10.16: Resultados da análise quantitativa do Conjunto 2 utilizando a regressão linear univariada

Linha de emissão (nm)	Melhor tratamento	RMSEC	R ² _{Cal}	ACC _{Cal}	RMSEV	R ² _{Val}	ACC _{Val}
Al (394,40)	FSN Máximo	125,62 ^b	0,65	48%	47,44 ^b	0,91	60%
Ca (318,13)	FSN Área	2,15 ^a	0,24	73%	1,79 ^a	0,50	75%
Cu (224,70)	Normalização linear	10,36 ^b	0,61	36%	6,40 ^b	0,93	31%
Fe (259,94)	FSN Área	77,95 ^b	0,79	57%	48,71 ^b	0,96	65%
K (693,63)	Normalização linear	2,89 ^a	0,41	75%	2,60 ^a	0,53	83%
Mg (277,83)	FSN Norma	0,67 ^a	0,18	74%	0,52 ^a	0,47	83%
Mn (257,61)	FSN Área	64,22 ^b	0,37	27%	49,06 ^b	0,65	26%
P (214,91)	Espectro original	0,92 ^a	0,01	11%	0,77 ^a	0,09	22%
Zn (213,86)	FSN Máximo	19,08 ^b	0,54	28%	15,13 ^b	0,74	31%

^a g/kg. ^b mg/kg

Dos resultados condensados na Tabela 10.16, tiveram melhor performance (com coeficiente de determinação acima de 0,5 para a calibração) os modelos dos micronutrientes Al (394,4 nm), Cu (224,7 nm), Fe (259,94 nm) e Zn (213,86 nm). Os gráficos de predição para esses elementos estão dispostos na Figura 10.9.

Figura 10.9: Gráficos de predição para Al (a), Cu (b), Fe (c) e Zn (d) utilizando regressão linear univariada para as amostras do Conjunto 2



Fonte: De autoria própria.

10.2.5 Modelos PLSR

O método de análise dos dados do Conjunto 2 utilizando PLSR foi similar ao utilizado para o Conjunto 1 (descrito na seção 10.1.5). Tendo como base os resultados da Tabela 10.15, foram excluídos da análise os elementos P e Mg, pois estes apresentaram os maiores erros de predição na seção anterior. Dessa forma, os elementos e linhas de emissão utilizadas para o PLS estão descritos na Tabela 10.17:

Tabela 10.17: Linhas para composição da matriz de atributos para modelos usando PLSR para as amostras do Conjunto 2

Elemento	Linhas de emissão para PLSR (nm)
Al	199,04, 308,22, 309,27, 394,40 e 396,15
Ca	315,88, 317,93 e 318,13
Cu	199,97, 203,71, 204,38, 213,60, 219,23, 224,43, 224,7 e 327,4
Fe	238,2, 239,56, 248,33, 248,81, 259,94 e 374,56
K	693,63, 766,49 e 769,90
Mn	257,61 e 294,92
Zn	202,55, 206,20, 206,42, 209,99, 213,86, 250,20, 255,79 e 334,5

Variando FSN, normalização local e número de componentes (ajustado automaticamente pelo LIBSsa), foram gerados 35 modelos de calibração (e suas validações) com PLSR. Os valores obtidos de RMSEC e RMSEV estão dispostos nas Tabelas 10.18 e 10.19, respectivamente.

Tabela 10.18: Valores obtidos de RMSEC para as predições do Conjunto 2 utilizando PLSR

Elemento	RMSEC				
	Espectro original	Normalização linear	FSN Máximo	FSN Norma	FSN Área
Al	118,31 ^b	119,94 ^b	118,06 ^b	122,38 ^b	121,75 ^b
Ca	1,97 ^a	2,13 ^a	1,97 ^a	2,02 ^a	1,99 ^a
Cu	10,54 ^b	10,52 ^b	10,54 ^b	10,63 ^b	10,61 ^b
Fe	73,88 ^b	74,63 ^b	73,81 ^b	75,19 ^b	74,69 ^b
K	2,91 ^a	2,65 ^a	2,90 ^a	2,87 ^a	2,86 ^a
Mn	66,94 ^b	65,94 ^b	61,56 ^b	67,00 ^b	61,38 ^b
Zn	23,36 ^b	22,81 ^b	23,30 ^b	23,77 ^b	23,69 ^b

^a g/kg. ^b mg/kg

Tabela 10.19: Valores obtidos de RMSEV para as predições do Conjunto 2 utilizando PLSR

Elemento	RMSEV				
	Espectro original	Normalização linear	FSN Máximo	FSN Norma	FSN Área
Al	55,41 ^b	59,72 ^b	56,94 ^b	60,16 ^b	58,00 ^b
Ca	1,57 ^a	1,80 ^a	1,60 ^a	1,62 ^a	1,57 ^a
Cu	7,66 ^b	7,84 ^b	7,54 ^b	7,50 ^b	7,47 ^b
Fe	59,41 ^b	55,25 ^b	53,59 ^b	62,47 ^b	80,19 ^b
K	2,91 ^a	2,66 ^a	2,78 ^a	2,76 ^a	2,74 ^a
Mn	70,88 ^b	71,00 ^b	68,63 ^b	66,19 ^b	59,03 ^b
Zn	23,78 ^b	23,09 ^b	24,75 ^b	26,22 ^b	25,89 ^b

^a g/kg. ^b mg/kg

Seguindo o mesmo tratamento que foi realizado na seção 10.1.5, consideramos o melhor modelo como aquele com o menor erro de validação, RMSEV, portanto, a partir dos dados da Tabela 10.19, foi gerada a Tabela 10.20, condensando os melhores modelos/tratamentos para o PLS.

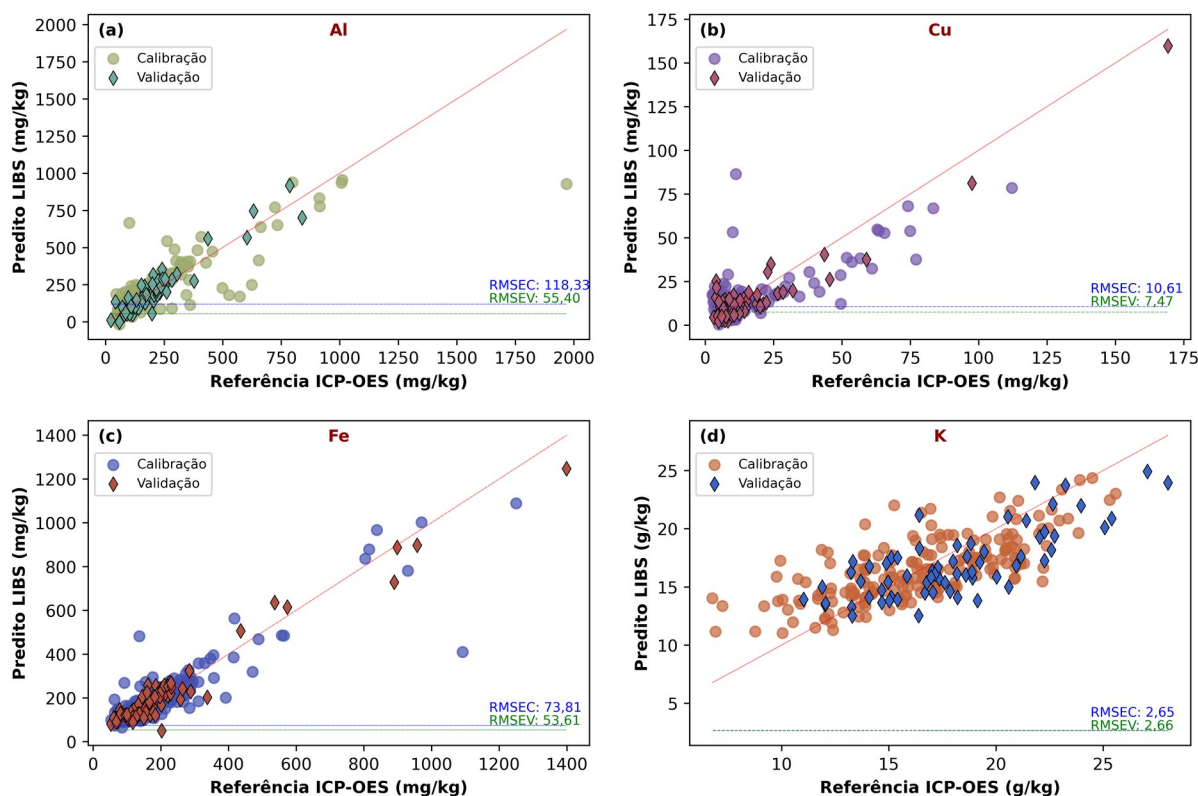
Tabela 10.20: Resultados da análise quantitativa do Conjunto 2 utilizando PLSR

Elemento	Melhor tratamento	RMSEC	R ² _{Cal}	ACC _{Cal}	RMSEV	R ² _{Val}	ACC _{Val}
Al	Espectro original	118,31 ^b	0,69	45%	55,41 ^b	0,87	62%
Ca	FSN Área	1,99 ^a	0,35	74%	1,57 ^a	0,61	77%
Cu	FSN Área	10,61 ^b	0,59	32%	7,47 ^b	0,90	31%
Fe	FSN Máximo	73,81 ^b	0,81	66%	53,59 ^b	0,95	58%
K	Normalização linear	2,65 ^a	0,50	81%	2,66 ^a	0,51	83%
Mn	FSN Área	61,38 ^b	0,43	28%	59,03 ^b	0,49	22%
Zn	Normalização linear	22,81 ^b	0,34	30%	23,09 ^b	0,40	20%

^a g/kg. ^b mg/kg

De acordo com os resultados condensados na Tabela 10.20, apenas tiveram boa performance (com coeficiente de determinação na calibração acima de 0,5) os modelos dos elementos Al, Cu, Fe e K. Os gráficos de predição para esses elementos estão dispostos na Figura 10.10.

Figura 10.10: Gráficos de predição para Al (a), Cu (b), Fe (c) e K (d) utilizando PLSR para as amostras do Conjunto 2



Fonte: De autoria própria.

10.3 RESULTADOS DO DESENVOLVIMENTO DO LIBSSA

Todos os resultados obtidos nas seções anteriores (10.1 e 10.2), foram gerados por intermédio do LIBSSa, de modo que o seu desenvolvimento foi **essencial** para este trabalho como um todo. Utilizando o LIBSSa é possível:

1. realizar a leitura de uma grande quantidade de espectros, em diferentes conformações;
2. fazer, pelo menos, 4 tipos de normalizações de espectro completo (FSN): normalização pela área, valor máximo, norma e intensidade de um padrão interno;
3. efetuar a remoção automática de *outliers* com dois algoritmos distintos (SAM e MAD);

4. obter espectros de correlação ponto a ponto, permitindo avaliar como as intensidades do espectro LIBS se comportam com a concentração de um determinado elemento contido na matriz;
5. efetuar o isolamento concomitante de diferentes linhas de emissão e/ou regiões espectrais;
6. aplicar correções simples nas linhas isoladas, como, por exemplo, correção de inclinação e normalização local;
7. fazer o ajuste de perfis Lorentzianos, Gaussianos e Voigt, bem como o ajuste de múltiplas linhas de emissão. A partir desses ajustes, é possível obter as áreas, as larguras e as alturas dos picos;
8. além da abordagem de ajuste de perfil, é possível também apenas calcular as áreas das linhas de emissão por meio do algoritmo trapezoidal;
9. obter modelos lineares simples e compostos de diferentes linhas de emissão;
10. obter modelos utilizando regressão PLS;
11. fazer a classificação de amostras utilizando PCA;
12. efetuar o cálculo de temperatura do plasma e densidade de elétrons para cada amostras por intermédio de SB;
13. fazer a exportação de diversos parâmetros calculados para formatos de texto simples ou planilhas; e
14. criar arquivo de ambiente do próprio LIBSsa, permitindo salvar toda a análise em um único arquivo.

Neste trabalho, todas as 14 funções do LIBSsa, descritas acima, foram utilizadas para a obtenção dos resultados apresentados, corroborando o fato de que nenhuma função foi delineada ou implementada sem ter uso prático atestado.

Por fim, o LIBSsa é um software de análise espectral completo, não apenas focado em amostras foliares (que foram o foco desta tese), mas possível de ser utilizado por diversos cientistas e pesquisadores ao redor do mundo, para analisar espectros dos mais variados tipos de amostras.

10.4 DISCUSSÕES GERAIS SOBRE OS RESULTADOS

Houve três resultados deste trabalho: os resultados obtidos da análise dos Conjuntos 1 e 2, e o desenvolvimento do LIBSsa. Nesta seção, serão discutidos alguns dos resultados obtidos e feitas algumas proposições de melhorias.

10.4.1 Conjuntos 1 e 2

O primeiro conjunto de amostras foi o conjunto delineado como “**ouro**”, ou seja, um conjunto que recebeu um tratamento diferenciado, mais complexo, e mais afim com o tratamento de dados em laboratórios acadêmicos. O preparo de amostras do Conjunto 1 teve mais etapas, e suas medições se deram em um equipamento LIBS com alta resolução espectral, ocorrendo ainda em duas configurações (UV e VIS).

Já o segundo conjunto de amostras foi delineado como “**prata**”, um conjunto idealizado para um processo de análise dentro de uma lógica comercial. Isso demandaria um preparo de amostras mais ágil e simplificado, até por causa da grande quantidade de amostras analisadas. O Conjunto 2 foi, também, medido em um equipamento LIBS comercial, com foco em escalabilidade, com o revés de ter resolução espectral menor.

A partir desse delineamento, era esperado que houvesse diferença entre os resultados dos conjuntos, principalmente com relação às métricas de qualidade dos modelos gerados em cada conjunto (R^2 , RMSE e ACC). De fato, existe variação entre as métricas de qualidade, mas a diferença mais notável entre os modelos de cada conjunto é que o Conjunto 1 performou melhor para macronutrientes (Ca, Mg, P), e o Conjunto 2 para micronutrientes (Al, Cu, Fe). Outra diferença é com relação a limitação das linhas de emissão que poderiam ser utilizadas para a análise em cada equipamento aferido, por motivo de diferentes resoluções espectrais, DT e GW.

Por falta de dados, não é possível inferir exatamente o que causou esse resultado. No entanto, é possível estabelecer duas hipóteses: 1) a diferença é causada devido ao diferente preparo de amostras e 2) a diferença é causada devido à configuração experimental. A

avaliação dessas hipóteses, entretanto, é incentivada para trabalhos futuros. Indiferentemente, em ambos os conjuntos, foi possível obter bons resultados.

10.4.2 LIBSsa

Sobre o LIBSsa, a simples criação do programa já é um resultado de suma importância para este trabalho, uma vez que, por meio dele, foi possível a análise de todos os dados aqui descritos. Uma análise que poderia levar dias utilizando aplicações de planilhas tradicionais (como por exemplo o Microsoft Excel, LibreOffice Calc e OriginLab), pode ser realizada em minutos através do LIBSsa.

Como criadores, entretanto, indicamos seu uso para profissionais que já tenham um conhecimento prévio da técnica, posto que algumas ferramentas específicas demandam o uso com cautela.

Devido ao fato de o LIBSsa ter sido delineado como *open-source*, é razoável supor que a comunidade de cientistas ou programadores possa implementar novas funcionalidades ao programa ou criar *forks* (programas novos que compartilham o código original, mas são idealizados em projetos de terceiros). De forma geral, o software já possui implementada a maioria das ferramentas comumente utilizadas para tratamentos e análise de espectros LIBS, no entanto, ainda existe a possibilidade de adição de mais recursos.

Algumas funcionalidades adicionais que poderiam ser implementadas são:

1. melhorias de Performance:
 - a) nova reestruturação dos dados dentro do programa, por exemplo, utilizando arrays do NumPy de maiores dimensões;
 - b) melhorias nos algoritmos, para usarem menos *loops* e aplicar mais álgebra matricial;
 - c) estudo geral de tipos de variáveis para otimizações de formatos, reduzindo o consumo de memória RAM;
 - d) otimização do uso de cache;

2. melhorias de Arquitetura:
 - a) criar nova classe *Spectra* (ou atualizar a existente), implementando métodos de classe para tratamento dos dados (minimizando operações do programa principal);
 - b) modificar biblioteca de GUI ou atualizar o programa para novas versões do PySide, incluindo novos recursos que permitam melhor uso de processamento e memória RAM;
3. melhorias de recursos, com adição de:
 - a) novos algoritmos de tratamento de dados;
 - b) novos modelos de quantificação, incluindo não lineares;
 - c) novos modelos de classificação;
4. ajustes e correções:
 - a) melhorias de funções atuais;
 - b) correções de eventuais bugs;
 - c) otimização do código atual.

Em linhas gerais, é necessário que haja interesse da comunidade de usuários do programa para que o seu desenvolvimento não fique estagnado. No entanto, o acesso ao código-fonte permite que essa possibilidade exista, incentivando mais pessoas a colaborarem com o desenvolvimento e manutenção.

11 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A hipótese principal deste trabalho é a avaliação da eficácia de modelos únicos, ou seja, independentes da espécie vegetal ou cultivar amostrado, para quantificação multielementar em folhas utilizando LIBS. Para isso, delineou-se como objetivos a criação de um software para a análise automatizada de espectros LIBS, bem como a avaliação dessa aplicação na análise de amostras foliares de cana-de-açúcar, café e soja, em dois tipos de instrumentações: DP-LIBS e SP-LIBS.

O LIBSsa, software, desenvolvido neste trabalho, se demonstrou uma ferramenta eficaz para a análise de tais amostras, permitindo a realização simultânea de diversos cálculos complexos. Tratamentos considerados laboriosos na análise de espectros LIBS foram nativamente implementados no LIBSsa, como a remoção de *outliers*, PCA, PLS e cálculo de temperatura do plasma e densidade de elétrons. Suas ferramentas de visualização de tabelas e gráficos, bem como relatórios exportados, auxiliam de diversas formas a atividade de pesquisadores e usuários da técnica em geral. Também, seu desenvolvimento extrapola os limites desta tese, pois pode ser empregado em variados tipos de amostras ou instrumentações LIBS.

Para os conjuntos de amostras tratadas, foram apresentados modelos lineares univariados e multivariados, obtendo-se resultados similares para as distintas abordagens, o que nos leva a concluir que, mesmo em uma instrumentação mais simples, focada para análises em larga escala, é possível obter resultados similares aos obtidos em sistemas mais controlados. Isso mostra o grande potencial da técnica para uso comercial em análise foliar.

Das amostras do Conjunto 1, aferidas em um DP-LIBS, foram obtidos modelos de quantificação para Ca, Mg, Mn e P, com correlações médias de calibração e validação de 90% e 94%, respectivamente. Já para as amostras do Conjunto 2, aferidas em um SP-LIBS, foram obtidos modelos de quantificação para Al, Cu, Fe, K e Zn, com correlações médias de calibração e validação de 77% e 88%, respectivamente.

Nem todos os elementos para os quais havia caracterização de referência (como B, N e S) foi possível obter modelos de quantificação, bem como alguns nutrientes tiveram melhor performance em equipamentos específicos. Associamos esse resultado às diferenças instrumentais, bem como esperamos em experimentos futuros buscar melhor compreensão de tais resultados.

Muito foi apresentado nesta tese, mas existe oportunidade para aprofundar ainda mais os temas e resultados tratados aqui. Como complementação a este trabalho, podem ser realizados experimentos de otimização das instrumentações, serem testados novos métodos de preparo de amostra, como uso de ligantes para melhorar as condições do plasma, explorados tratamentos espectrais não abordados, incluindo outros tipos de normalizações ou uso de padrões internos, bem como avaliação de outras estratégias de calibração, como CF e OPC.

Finalmente, para os elementos e configurações citadas, foi possível obter resultados que corroboram a hipótese deste trabalho que, portanto, é considerada verdadeira.

12 REFERÊNCIAS

ACAR, Orhan; TUNÇELI, Adalet; TÜRKER, Ali Rehber. Comparison of wet and microwave digestion methods for the determination of copper, iron and zinc in some food samples by FAAS. **Food analytical methods**, v. 9, n. 11, p. 3201-3208, 2016.

ANGEL, S. Michael et al. LIBS using dual-and ultra-short laser pulses. **Fresenius' journal of analytical chemistry**, v. 369, n. 3, p. 320-327, 2001.

AQUINO, Francisco WB; PARANHOS, Caio M.; PEREIRA-FILHO, Edenir R. Method for the production of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) and polycarbonate (PC)/ABS standards for direct Sb determination in plastics from e-waste using laser-induced breakdown spectroscopy. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 6, p. 1228-1233, 2016.

ASHKENAZY, J.; KIPPER, R.; CANER, M. Spectroscopic measurements of electron density of capillary plasma based on Stark broadening of hydrogen lines. **Physical Review A**, v. 43, n. 10, p. 5568, 1991.

BABOS, Diego Victor et al. Multi-energy calibration (MEC) applied to laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 10, p. 1753-1762, 2018.

BANK, The World. International Comparison Program (ICP). **DataBank**, 2022. Disponível em: [https://databank.worldbank.org/source/international-comparison-program-\(icp\)-2011](https://databank.worldbank.org/source/international-comparison-program-(icp)-2011). Acesso em: 16 out. 2022.

BITBUCKET, Atlassian. Gitflow Workflow. **Bitbucket Tutorials**, 2022. Disponível em: <https://www.atlassian.com/git/tutorials/comparing-workflows/gitflow-workflow>. Acesso em 30 out. 2022.

BORDUCHI, Luís Carlos Leva; MILORI, Débora Marcondes Bastos Pereira; VILLAS-BOAS, Paulino Ribeiro. One-point calibration of Saha-Boltzmann plot to improve accuracy and precision of quantitative analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 160, p. 105692, 2019.

BOUSQUET, Bruno et al. Plasma excitation temperature obtained with Boltzmann plot method: Significance, precision, trueness and accuracy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, p. 106686, 2023.

CANBAY, Hale Seçilmiş; DOĞANTÜRK, Mahmut. Metals determination by Microwave digestion ICP-OES of some dietary supplements and diet products in Turkey. **Eurasian journal of analytical chemistry**, v. 12, n. 1, p. 45-53, 2017.

CASTRO, Jeyne Pricylla; PEREIRA-FILHO, Edenir Rodrigues. Twelve different types of data normalization for the proposition of classification, univariate and multivariate regression models for the direct analyses of alloys by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 10, p. 2005-2014, 2016.

CASTRO, Jeyne Pricylla et al. Quantitative Analysis. In: **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Biological, Forensic and Materials Sciences**. Cham: Springer International Publishing, 2022. p. 25-65.

CASTRO, Joaudimir; SPRAUL, Julia C.; MARCUS, R. Kenneth. Metals analysis of botanical products in various matrices using a single microwave digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) method. **Analytical Methods**, v. 1, n. 3, p. 188-194, 2009.

CHAN, Yan-Ying; LO, Samuel Chun-Lap. Analysis of Ling Zhi (*Ganoderma lucidum*) using dynamic reaction cell ICP-MS and ICP-AES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, n. 2, p. 146-150, 2003.

COLLINS, George W. et al. The fundamentals of stellar astrophysics. New York, **WH Freeman and Co.**, 1989, 512 p., 1989.

COMON, Pierre; CARDOSO, Jean-Francois. Eigenvalue decomposition of a cumulant tensor with applications. **Advanced Signal Processing Algorithms, Architectures, and Implementations**. SPIE, 1990. p. 361-372.

COMPANY, The Qt. Qt Reference and Documentation. **Qt Documentation**, 2022. Disponível em: <https://doc.qt.io/qt.html>. Acesso em 30 out. 2022.

COSTA, Vinicius C. et al. Calibration strategies applied to laser-induced breakdown spectroscopy: a critical review of advances and challenges. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 2439-2451, 2020.

CPEA. PIB do Agronegócio Brasileiro. **Esalq/USP**, 2022. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>. Acesso em 16 out. 2022.

CREMERS, David A.; RADZIEMSKI, Leon J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. **John Wiley & Sons**, 2013.

CRISTOFORRETTI, G. et al. Effect of target composition on the emission enhancement observed in Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 63, n. 2, p. 312-323, 2008.

CRISTOFORRETTI, Gabriele et al. Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the McWhirter criterion. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 65, n. 1, p. 86-95, 2010.

DA SILVA GOMES, Marcos et al. Evaluation of grinding methods for pellets preparation aiming at the analysis of plant materials by laser induced breakdown spectrometry. **Talanta**, v. 85, n. 4, p. 1744-1750, 2011.

DE CARVALHO, Gabriel Gustinelli Arantes et al. Direct determination of the nutrient profile in plant materials by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. **Analytica chimica acta**, v. 876, p. 26-38, 2015.

DE MORAIS, Carla Pereira et al. Calcium determination in biochar-based fertilizers by laser-induced breakdown spectroscopy using sodium as internal standard. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 370-373, 2017.

DE MORAIS, Carla Pereira et al. Total phosphorus determination in eutrophic tropical river sediments by laser-induced breakdown spectroscopy techniques. **Analytical Methods**, v. 13, n. 1, p. 77-83, 2021.

FADDEEVA, Vera Nikolaevna; TERENCEV, Nikolaj M. Tables of Values of the Function W (z). **Pergamon Press**, 1961.

FAO. Indicadores: Brasil. **Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistical Databases**, 2022a. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#country/21>. Acesso em 16 out. 2022.

FAO. Indicadores: Estados Unidos da América. **Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistical Databases**, 2022b. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#country/231>. Acesso em 16 out. 2022.

FELLMANN, Tom et al. A command line interface versus a graphical user interface in coding VR systems. **Proceedings of the Second IASTED International Conference on Human Computer Interaction (IASTED-HCI'07)**. 2007. p. 14-16.

FRANCO, Marco Aurélio de Menezes; MILORI, Débora Marcondes Bastos Pereira; BOAS, Paulino Ribeiro Villas. Comparison of algorithms for baseline correction of LIBS spectra for quantifying total carbon in Brazilian soils. **arXiv preprint arXiv:1805.03695**, 2018.

GNU. Categories of Free and Nonfree Software. **GNU Philosophy, Essays and Articles**, 2022. Disponível em: <https://www.gnu.org/philosophy/categories.html.en>. Acesso em 30 out. 2022.

GNU. General Public License Version 3 (GPL-3.0). **Free Software Foundation**, 2007. Disponível em: <https://www.gnu.org/licenses/gpl-3.0.en.html>. Acesso em 30 out. 2022.

GORNUSHKIN, Igor B. et al. Effects of non-uniformity of laser induced plasma on plasma temperature and concentrations determined by the Boltzmann plot method: implications from plasma modeling. **Journal of analytical atomic spectrometry**, v. 25, n. 10, p. 1643-1653, 2010.

GUERRA, Marcelo Braga Bueno et al. Evaluation of micro-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the analysis of plant materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 7, p. 1096-1101, 2013.

HUSTED, Søren et al. The role of atomic spectrometry in plant science. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 1, p. 52-79, 2011.

ISMAIL, Marwa A. et al. LIBS limit of detection and plasma parameters of some elements in two different metallic matrices. **Journal of analytical atomic spectrometry**, v. 19, n. 4, p. 489-494, 2004

KESHAVA, Nirmal. Distance metrics and band selection in hyperspectral processing with applications to material identification and spectral libraries. **IEEE Transactions on Geoscience and remote sensing**, v. 42, n. 7, p. 1552-1565, 2004.

KRAMIDA, Alexander et al. NIST Atomic Spectra Database (version 5.10) [Online]. **National Institute of Standards and Technology**, Gaithersburg, MD. 2022. Disponível em: <https://physics.nist.gov/asd>. Acesso em: 30 out 2022.

KUWAKO, Akira; UCHIDA, Yutaka; MAEDA, Katsuji. Supersensitive detection of sodium in water with use of dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied optics**, v. 42, n. 30, p. 6052-6056, 2003.

LEYS, Christophe et al. Detecting outliers: Do not use standard deviation around the mean, use absolute deviation around the median. **Journal of experimental social psychology**, v. 49, n. 4, p. 764-766, 2013.

MARANGONI, Bruno 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.

MARKANDEYA, Anil G. et al. Quantitative elemental analysis of Celocia argentea leaves by ICP-OES technique using various digestion methods. **International Journal of Chemical and Analytical Science**, v. 4, n. 4, p. 175-181, 2013.

MATOSO, Erika; CADORE, Solange. Development of a digestion method for the determination of inorganic contaminants in polyvinyl acetate (PVAc). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 1284-1289, 2008.

MIZIOLEK, Andrzej W.; PALLESCHI, Vincenzo; SCHECHTER, Israel (Ed.). Laser induced breakdown spectroscopy. **Cambridge university press**, 2006.

NAJARIAN, Maya L.; CHINNI, Rosemarie C. Temperature and electron density determination on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) plasmas: A physical chemistry experiment. **Journal of Chemical Education**, v. 90, n. 2, p. 244-247, 2013.

NICOLODELLI, Gustavo et al. Double-pulse laser induced breakdown spectroscopy in orthogonal beam geometry to enhance line emission intensity from agricultural samples. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 272-278, 2017.

NICOLODELLI, Gustavo et al. Evaluation of nitrogen fertilization in sugarcane leaves using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with principal component analysis

(PCA). In: Latin America Optics and Photonics Conference. **Optica Publishing Group**, 2018. p. Tu4A. 29.

NICOLODELLI, Gustavo et al. Signal enhancement in collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy applied to different soils. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 111, p. 23-29, 2015.

NOLL, Reinhard. Laser-induced breakdown spectroscopy. In: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. **Springer**, Berlin, Heidelberg, 2012. p. 7-15.

NUNES, Lidiane Cristina et al. Optimization and validation of a LIBS method for the determination of macro and micronutrients in sugar cane leaves. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, n. 9, p. 1453-1460, 2010.

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.

PASQUINI, Celio et al. Laser induced breakdown spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 463-512, 2007.

PEARSON, Karl. LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. **The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science**, v. 2, n. 11, p. 559-572, 1901.

QI, Lifeng et al. Double-pulse remote laser-induced breakdown spectroscopy analysis of magnesium alloys. **Journal of Computer and Communications**, v. 1, n. 7, p. 36-39, 2013.

RAI, V. N.; THAKUR, S. N. Physics of plasma in laser-induced breakdown spectroscopy. **Laser-induced breakdown spectroscopy**, p. 83-111, 2007.

RANULFI, Anielle C. et al. Nutritional characterization of healthy and *Aphelenchoides besseyi* infected soybean leaves by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Microchemical Journal**, v. 141, p. 118-126, 2018.

RAO, C. Radhakrishna. Estimation and tests of significance in factor analysis. **Psychometrika**, v. 20, n. 2, p. 93-111, 1955.

RIBEIRO, Matheus CS et al. Evaluation of rice varieties using LIBS and FTIR techniques associated with PCA and machine learning algorithms. **Applied Optics**, v. 59, n. 32, p. 10043-10048, 2020.

ROY, Ranendra Narayan et al. Plant nutrition for food security. A guide for integrated nutrient management. **FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin**, v. 16, p. 368, 2006.

SILVA, Kleydson Stenio Gaioso. Desenvolvimento de sistema para controle, aquisição e pré-tratamento de dados de um libs portátil para caracterização elementar em solos. **Dissertação de Mestrado**. 2017.

STENIO, Kleydson et al. Direct determination of nutrient elements in plant leaves by double pulse laser-induced breakdown spectroscopy: evaluation of calibration strategies using direct and inverse models for matrix-matching. **Analytical Methods**, v. 14, n. 12, p. 1246-1253, 2022a.

STENIO, Kleydson et al. Carbon quantification in soils with different textures using laser-induced breakdown spectroscopy: spectral interference correction and use of a 3D plane model. **Analytical Methods**, v. 14, n. 42, p. 4219-4229, 2022b.

TREVIZAN, Lilian Cristina et al. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 5, p. 369-377, 2009.

UEBBING, J. et al. Reheating of a laser-produced plasma by a second pulse laser. **Applied spectroscopy**, v. 45, n. 9, p. 1419-1423, 1991.

UNNIKRISHNAN, V. K. et al. Analytical predictive capabilities of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) with principal component analysis (PCA) for plastic classification. **Rsc Advances**, v. 3, n. 48, p. 25872-25880, 2013.

UNNIKRISHNAN, V. K. et al. Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative elemental analysis of materials. **Pramana**, v. 79, n. 2, p. 299-310, 2012.

WANG, Wei et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy in detection of cadmium content in rice stems. **Frontiers in Plant Science**, v. 11, p. 599616, 2020.

YAO, Shunchun et al. Improved measurement performance of inorganic elements in coal by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with internal standardization. **Plasma Science and Technology**, v. 17, n. 11, p. 938, 2015.

YAO, Shunchun et al. Optimizing the binder percentage to reduce matrix effects for the LIBS analysis of carbon in coal. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 4, p. 766-772, 2017.

APÊNDICE A – Concentrações de nutrientes das amostras utilizadas no trabalho

Estão dispostos neste apêndice todos os valores das caracterizações de nutrientes das amostras utilizadas, sendo estas: 60 para o Conjunto 1 (30 de cana e 30 de soja); e 260 para o Conjunto 2 (130 de café e 130 de soja).

Tabela A.1 – Valores nutricionais das amostras de cana do Conjunto 1

Amostra	Macronutrientes (g/kg)						Micronutrientes (mg/kg)				
	Ca	K	Mg	N	P	S	B	Cu	Fe	Mn	Zn
CN01	4,57	8,09	0,69	10,61	1,35	1,23	15,17	5,09	154,83	27,68	28,7
CN02	5,05	5,2	0,99	12,77	1,24	1,21	15,57	3,59	82,48	28,19	29,42
CN03	4,84	8,27	0,65	10,44	1,34	1,16	16,98	8,86	78,68	21,68	23,25
CN04	4,89	7,09	0,88	13,69	1,35	1,24	14,97	5,09	72,97	20,68	22,73
CN05	4,44	5,08	0,67	10,19	1,51	1,38	14,17	3,84	58,21	21,68	33,84
CN06	4,88	7,21	0,78	10,11	1,3	1,34	14,37	4,09	61,54	28,19	18,51
CN07	6,61	10,22	1,97	15,88	1,97	1,57	15,97	7,42	117,04	59,71	22,77
CN08	5,05	9,06	3,02	16,74	2,35	1,94	15,77	9,58	100,39	73,86	23,72
CN09	7,72	8,84	3,46	18,65	1,77	1,98	17,18	7,85	101,37	116,31	19,29
CN10	2,22	10,3	1,67	16,52	2,22	1,89	15,77	8,72	116,06	53,34	22,77
CN11	2,17	11,55	1,57	16,88	2,13	1,75	14,97	8,72	106,27	43,79	20,08
CN12	3,58	12,45	1,69	18,34	2,26	1,93	13,97	10,45	130,75	47,33	22,59
CN13	2,14	12,45	1,42	15,37	2	1,53	14,37	8,28	115,08	60,06	25,14
CN14	4,19	17,68	1,75	20,5	1,65	2,3	8,73	8,33	121,73	61,57	16,77
CN15	4,62	14,06	2,06	20,61	2,16	2,06	11,57	7,57	244,76	43,27	17,04
CN16	3,6	14,46	1,61	17,53	1,66	1,79	10,5	8,08	139,01	47,67	15,09
CN17	3,11	15,44	1,74	22,48	2,11	1,43	10,15	7,57	109,69	49,29	15,48
CN18	3,03	16,02	1,42	25,93	2,08	1,61	7,31	9,35	98,69	56,47	17,13
CN19	3,59	13	1,95	19,99	1,94	1,8	9,79	7,32	132,72	63,65	15,48
CN20	3,22	13,96	1,67	21,76	2,05	1,62	13,35	8,33	104,45	98,84	20,98
CN21	3,72	14,06	1,3	24,47	1,88	2,23	12,4	8,78	263,38	73,73	20,51
CN22	2,99	12,18	1,3	21,36	1,94	2,57	14,54	7,04	143,92	47,96	20,55
CN23	13,68	16,61	3,89	44,27	3,15	3,09	52,65	16,54	187,77	187,62	52,34
CN24	3,58	10,8	1,74	13,3	1,72	1,6	9	10,05	133,37	31,46	17,48

CN25	3,57	10,3	1,17	21,17	2,05	1,73	10,36	8,48	124,39	25,1	13,89
CN26	5,96	12,22	2,17	15,9	2,02	2,32	11,12	16,2	129,89	66,66	22,97
CN27	3,51	13,6	2,25	11	1,88	1,9	7,32	6,75	241,8	45,23	18,18
CN28	4,54	13,31	2,27	12,96	1,41	2,8	8,43	5,62	115,4	36,25	18,75
CN29	3,06	12,29	1,28	14,17	1,54	2,46	7,92	6,09	191,93	26,9	14,96
CN30	5,06	10,81	2,51	14	1,76	2,86	10,7	6,47	121,98	25,48	20,25

Tabela A.2 – Valores nutricionais das amostras de soja do Conjunto 1

Amostra	Macronutrientes (g/kg)						Micronutrientes (mg/kg)				
	Ca	K	Mg	N	P	S	B	Cu	Fe	Mn	Zn
SJ01	10,18	4,85	5,36	24,44	1,56	1,62	26,81	8,44	98,96	65,11	18,16
SJ02	9,64	7,2	5,01	25,87	1,64	1,77	27,26	10,84	94,96	94,97	31,97
SJ03	9,18	6,28	4,95	24,33	1,44	1,63	27,26	8,84	98,16	115,38	23,25
SJ04	9,48	5,53	5,28	27,83	1,5	1,68	25,23	10,04	69,38	203,48	20,52
SJ05	10,41	6,98	5,87	27,69	1,65	1,75	38,3	19,25	76,58	189,55	44,33
SJ06	10,07	5,04	5,64	24,3	1,4	3,96	27,26	9,64	90,97	106,42	35,61
SJ07	9,73	3,59	5,17	23,6	1,37	1,79	24,33	9,24	76,58	108,41	46,33
SJ08	10,1	5,65	5,53	23,02	1,51	1,37	23,88	10,44	84,57	146,74	24,52
SJ09	10,03	5,98	5,29	22,06	1,31	1,67	25,01	7,64	75,78	77,05	18,34
SJ10	10,29	6,96	6,44	24,36	1,63	1,64	24,11	11,64	98,96	121,35	40,15
SJ11	10,36	7,43	5,52	22,65	1,37	1,26	21,4	9,64	76,58	122,35	25,43
SJ12	9,95	4,4	5,11	20,38	1,3	1,23	22,31	8,84	75,78	168,64	19,25
SJ13	9,87	5,61	5,12	25,03	1,43	1,35	32,22	14,85	72,58	175,61	37,24
SJ14	10,03	6,41	5,29	24,11	1,42	1,34	25,01	7,24	105,36	115,88	38,15
SJ15	10,03	5,67	4,84	23,32	1,36	1,39	22,76	8,84	77,38	106,42	47,06
SJ16	9,08	5,35	5,1	20,58	1,32	1,25	21,4	8,44	66,99	125,83	27,79
SJ17	9,76	4,62	5,22	21,62	1,11	1,23	18,93	5,64	59,79	61,62	14,7
SJ18	9,79	14,04	4,75	45,33	2,3	2,3	28,84	9,44	119,95	37,37	454,23
SJ19	8,19	12,75	3,82	38,7	2,58	2,3	23,43	7,93	112,18	48,03	503,21
SJ20	8,32	26,7	3,12	39,9	2,2	2,62	28,16	7,18	118,65	25,78	323,15
SJ21	6,58	18,49	4,14	55,58	3,09	2,92	29,19	9,2	136,23	45,07	45,03
SJ22	5,24	16,41	3,98	56,62	2,88	2,05	27,39	7,94	136,45	38,7	45,8
SJ23	6,28	18,86	3,92	57,43	3,39	2,39	35,4	8,91	137,32	36,46	45,34
SJ24	5,55	19,61	3,96	53,65	2,7	2,77	31,2	6,1	132,99	32,33	40,27

SJ25	6,55	18,75	3,85	55,19	2,74	3,06	33,4	10,36	148,57	56,31	43,34
SJ26	5,95	21,07	3,89	52,36	2,41	2,73	33,2	8,42	137,32	63,81	42,73
SJ27	5,99	16,93	4,01	58,41	2,7	3,42	33,6	8,91	170,22	71,3	46,73
SJ28	10,47	22,41	3,92	36,23	3,67	3,21	24,73	11,62	231,12	67,85	38,88
SJ29	11,6	23,94	4,47	40,15	4,09	3,9	28,12	14,08	252,07	119,96	46,62
SJ30	10,01	25,89	3,58	34,8	2,85	2,32	30,11	9,83	173,27	38,88	34,24

Tabela A.3 – Valores nutricionais das amostras de café do Conjunto 2

Amostra	Macronutrientes (g/kg)				Micronutrientes (mg/kg)					
	Ca	K	Mg	P	Al	B	Cu	Fe	Mn	Zn
CF-001	14,8	13,87	3,86	1,28	109,2	58,08	26,56	161,36	492,27	16,12
CF-002	21,54	11,57	3,39	0,82	125,61	111,94	43,62	94,84	254,48	19,86
CF-003	10,61	15,09	3,76	1,32	85,14	43,93	9,73	91,9	151,64	6,88
CF-004	11,25	18,26	3,51	1,46	85,13	47,1	9,88	78,02	122,67	7,2
CF-005	6,61	17,99	1,99	1,25	49,32	29,02	8,35	65,3	110,3	5,66
CF-006	11,18	23,07	3,24	1,6	44,9	41,66	18,98	73,49	127,39	8,87
CF-007	12,66	17,42	4,26	1,28	46,21	45,7	12,8	53,66	154,79	9,35
CF-008	13,45	20,96	4,05	1,41	45,57	55,66	14,31	59,91	167,69	9,95
CF-009	13,78	17,47	4,11	1,2	45,32	53,33	7,11	63,94	109,05	5,69
CF-010	8,07	13,24	3,57	1,37	51,63	43,53	6,73	71,04	69,84	-4,28
CF-011	7,01	17,31	2,74	0,98	62,23	33,15	13,78	72,79	244,84	-3,69
CF-012	10,48	23,91	3,59	1,5	80,4	95,98	169,23	155,1	180,77	10,18
CF-013	11,34	24,49	3,57	1,31	129,45	117,02	112,18	287,54	194,96	6,46
CF-014	9,42	15,82	6,98	1,63	120,43	54,57	41,77	187,81	97,05	12,7
CF-015	6,06	16,23	2,14	1,2	148,92	42,56	12,12	128,35	191	-1,47
CF-016	18,56	12,05	4,33	1,39	355,69	52,78	18,06	273,2	109,45	-1,3
CF-017	16,8	18,82	3,36	1,23	194,29	76,67	12,43	181,49	55,91	-0,66
CF-018	18,51	16,11	4,04	1,09	352,53	84,52	11,81	221,59	144,88	0,22
CF-019	14,41	19,14	3,59	1,11	498,33	84,07	6,83	266,4	158,52	-1,32
CF-020	14,37	17,25	3,66	1,12	322,98	79,76	8,46	198,66	165,43	6,18
CF-021	15,11	16,93	3,79	1,12	377,81	79,17	6,63	229,51	162,92	6,93
CF-022	10,31	17,23	3,7	1,38	204	92,12	26,37	219,39	337,74	28,21
CF-023	10	15,76	3,76	1,33	126,74	67,48	25,76	192,91	290,48	19,43
CF-024	11,24	19,08	3,35	1,28	282,85	42,59	10,05	257,64	281,2	10,44

CF-025	11,16	18,91	3,32	1,27	283,18	42,2	9,65	256,19	278,61	9,95
CF-026	10,92	20,47	3,56	1,2	360,85	38,67	13,88	283,95	319,21	9,68
CF-027	12,01	14,67	3,6	1,29	304,74	47,83	12,24	279,22	162,5	15,21
CF-028	16,34	23,85	3,13	1,43	456,27	74,52	8,66	564,2	57,71	10,64
CF-029	13,11	22,15	2,9	1,43	234,96	76,39	9,63	274,53	55,9	9,16
CF-030	15,92	20,94	3,31	1,47	305,57	74,68	8,51	346,12	66,08	9,54
CF-031	10,4	15,28	3,03	0,97	256,27	33,37	4,51	227,2	151,23	6,76
CF-032	7,14	21,16	2,83	1,26	208,7	32,89	7,25	224,91	133,19	8,14
CF-033	14,14	20,59	3,07	1,33	527,3	37,74	14,05	337,6	60,15	11,26
CF-034	16,96	15,87	6,61	1,26	283	57,02	10,3	228,41	109,96	19,98
CF-035	8,4	15,15	2,71	1,13	300,68	38,22	24,05	256,49	112,47	17,15
CF-036	14,87	20,66	3,79	1,26	408,37	27,26	34,51	281,69	65,69	26,61
CF-037	13,8	22,73	3,07	1,43	315,63	33,56	12,48	288,38	48,39	10,87
CF-038	8,86	23,24	3,14	1,14	185,47	44,99	19,73	122,84	39	11,31
CF-039	8,7	16,59	2,63	1,17	211,76	30,68	7,95	181,73	73,94	5,83
CF-040	10,01	19,01	3,99	1,39	250,42	41,73	14,46	195,25	54,49	9,12
CF-041	10,61	20,56	3,44	1,08	78,42	43,05	15,08	81,06	38,07	8,35
CF-042	8,89	22	4,03	1,29	146,95	48,09	18,67	119,4	17,73	9,12
CF-043	11,04	25,58	3,97	1,42	94,3	50,64	15,27	104,63	31,03	9,25
CF-044	9,51	22,04	4,14	1,4	59,02	52	13,76	91,02	37,31	9,18
CF-045	9,22	20,94	3,91	1,26	145,07	43,49	12,57	133,21	36,22	8,02
CF-046	14,17	7,24	5,17	1,3	109,32	64,47	6,71	132,88	98,59	5,45
CF-047	10,84	13,93	3,49	0,9	234,37	18,81	21,26	147,31	70,24	14,78
CF-048	10	14,27	3,53	0,79	275,64	18,81	12,71	171,39	87,54	9,46
CF-049	9,74	13,6	3,26	0,8	215,81	25,67	83,4	159,49	53,82	16,77
CF-050	10,16	18,17	3,9	0,97	115,23	26,47	14,93	117,27	62,85	10,33
CF-051	9,46	13,27	3,23	0,89	178,76	17,93	6,14	184,89	66,79	6,46
CF-052	7,79	16,76	2,31	0,74	141,53	19,92	5,49	129,54	60,79	6,11
CF-053	9,77	8,77	5,33	0,86	121,12	24,46	7,98	132,94	126,49	5,6
CF-054	11,65	18,96	4,67	1,48	97,52	52,61	14,36	83,25	110,56	11,79
CF-055	11,05	20,77	2,66	1,12	91,69	41,52	18,92	115,57	266,59	11,59
CF-056	7,8	20,24	2,55	1,36	81,67	24,41	56,75	94,84	250,68	19,81
CF-057	8,78	21,41	2,54	1,26	130,26	40,36	25,58	177,45	272,78	10,57
CF-058	14,06	21,31	2,79	1,1	392,41	69,74	53,62	536,73	134,29	23,39

CF-059	14,1	25,39	2,77	1,36	322,95	63,74	74,98	436,14	115,26	27,7
CF-060	12,81	18,91	3,31	1,33	126,56	46,33	11,78	165,02	122,69	10,08
CF-061	13,51	17,12	4,17	1,22	253,75	57,59	97,59	227,91	253,81	16,37
CF-062	10,29	21,31	3,57	1,58	202,93	42,19	29,23	213,93	166,11	10,71
CF-063	9,7	18,05	2,81	1,2	103,08	37,11	6,58	139,52	206,95	10,56
CF-064	10,06	14,22	3,09	1,46	91,91	49,81	6,03	115,63	159,85	4,67
CF-065	8,1	17,11	2,56	1,22	115,93	45,88	11,74	138,16	213,23	6,85
CF-066	10,93	16,98	3,86	1,28	249,76	71,71	15,41	192,51	75,82	12,07
CF-067	9,59	16,42	3,11	1,19	221,28	51,16	16,87	187,63	122,54	7,7
CF-068	10,86	17,33	2,58	1,1	77,61	35,7	12,91	126,49	393,26	7,29
CF-069	11,04	20,45	2,61	1,05	107,79	70,86	32,03	141,98	91,99	38,7
CF-070	11,75	21,15	3,1	1,02	111,94	63,86	10,68	129,78	160,91	30,18
CF-071	11,47	22	2,91	1,05	104,84	77,18	12,38	116,75	129,67	7,75
CF-072	11,32	22,95	3,51	1,62	75,52	74,77	77,15	113,06	237,98	34,78
CF-073	11,72	6,92	3,75	0,73	177,46	62,7	30,71	190,76	379,81	22,55
CF-074	10,88	25,3	2,96	1,2	82,17	61,06	12,29	99,26	138,62	19,09
CF-075	10,97	23,36	3,51	1,16	81,41	69,38	14,37	110,76	107,39	19,27
CF-076	10,95	20,5	3,44	1,35	102,37	50,56	12,92	87,37	108,87	7,1
CF-077	9,86	20,17	3,79	1,39	95,86	60,55	8,74	89,63	141,69	5,67
CF-078	8,43	16,33	3,34	1,38	63,33	39,66	8,53	63,19	142,45	6,31
CF-079	7,78	20,84	2,81	1,34	44,58	36,1	10,69	52,58	207,72	6,78
CF-080	7,65	18,18	2,65	1,27	48,21	30,5	11,86	65,03	77,27	5,87
CF-081	10,76	18,65	4,02	1,14	77,43	64,44	10,84	105,73	70,17	28,83
CF-082	11,65	15,61	4,57	1,35	90,74	81,54	12,33	91,41	75,55	24,09
CF-083	9,45	18,67	3,79	1,01	136,42	65,44	10,97	130,33	103,42	24,54
CF-084	10,96	18,82	3,79	1,26	102,3	86,83	12,41	118,2	79,52	24,55
CF-085	9,11	16,73	4,34	1,14	141,72	66,92	11,33	100,49	121,85	25,41
CF-086	8,89	17,21	2,78	1,02	336,38	40,9	6,71	192,44	119,91	19,12
CF-087	11,9	13,25	4,02	1,43	149,86	70,26	22,36	145,36	35,91	5,65
CF-088	5,94	11,87	0,85	1,59	119,35	26,04	49,54	104,19	66,18	27,02
CF-089	4,92	12,26	0,87	1,76	100,79	23,12	58,99	86,49	64,76	24,18
CF-090	6,46	16,52	1,08	1,86	123,72	21,93	61	106,1	39,71	21,56
CF-091	4,3	15,12	0,93	2	112,13	29,32	45,55	80,68	34,08	22,92
CF-092	10,76	27,06	3,46	1,67	205,16	72,56	12,61	147,11	146,93	16,46

CF-093	15,4	25,07	4,53	1,8	231,41	102,52	7,17	155,43	129,56	23,3
CF-094	12,76	22,65	4,79	1,64	144	87,48	7,46	123,01	175,88	70,53
CF-095	10,04	22,45	4,21	1,47	153,43	89,87	8,15	110,85	219,27	69,62
CF-096	9,1	20,85	2,7	1,5	70,64	46,27	11,2	63,1	225,28	7,4
CF-097	8,8	20,17	2,6	1,45	64,69	44,5	11,84	60,49	217,46	8,33
CF-098	15,2	21,04	3,46	1,64	111,76	68,17	11,42	202,31	146,52	8,34
CF-099	12,16	20,57	3,77	1,72	59,09	51,04	16,54	68,09	260,92	8,37
CF-100	10,11	16,03	3,77	1,33	141,38	69,17	26,69	196,54	296,2	20,99
CF-101	14,09	22,26	3,48	1,33	603,74	32,84	22,23	355,19	99,34	18,45
CF-102	11,43	28,02	3,78	1,43	258,01	53,56	16,91	175,64	67,11	9,91
CF-103	11,9	18,59	4,04	1,23	134,01	48,56	11,07	184,53	166,68	9,54
CF-104	12,14	19,91	3,7	1,28	123,63	48,95	18,68	162,01	141,78	17,94
CF-105	11,37	13,36	3,53	0,93	207,08	40,97	63,53	172,27	207,89	14,17
CF-106	11,57	15,48	3,42	1,14	191,62	40,39	62,95	201,08	242,83	9,5
CF-107	11,19	15,64	3,46	1,58	110,55	55,36	7,37	131,9	176,75	5,07
CF-108	12,17	21,13	3,45	1,08	168,67	63,92	28,48	179,93	317,65	12,59
CF-109	14,18	22,58	2,89	1,15	734,02	69,47	18,95	898,44	124,73	29,11
CF-110	10,19	18,86	3,7	1,27	211,98	51,89	12,32	224,33	255,83	10,21
CF-111	8,77	18,51	2,82	1,3	135,38	50,43	12,46	153,23	234,13	8,76
CF-112	10,94	18,94	3,57	1,34	260,33	58,41	20,33	206,43	139,99	8,21
CF-113	9,33	14,08	2,7	1,22	209,48	25,24	38,12	329,38	132,77	15,82
CF-114	9,66	20,03	2,86	1	151,6	102,38	8,35	138,8	144,21	10,4
CF-115	11,84	22,59	3,05	1,11	104,57	79,59	11,75	123,6	138,9	8,68
CF-116	12,53	18,19	2,78	1,13	361,23	55,76	49,58	285,01	333,01	12,31
CF-117	12,37	23,97	2,8	1,1	113,07	61,49	9,38	133,09	145,09	9,82
CF-118	12,37	19,44	3,28	1,09	100,59	29,24	8,98	156,97	178,75	13
CF-119	16,43	15,9	4,32	1,1	145,27	47,7	15,9	176,9	117,45	21,62
CF-120	21,14	12,4	4,21	0,92	158,08	107,05	65,55	134,23	169,83	14,3
CF-121	11,04	22,26	3,24	1,58	100,65	70,03	18,03	136,69	214,73	9,97
CF-122	13,01	22,21	2,97	1,16	624,31	41,54	20,67	391,5	71,96	19,55
CF-123	16,35	19,52	3,21	1,3	262,05	29,32	20,13	175,9	77,47	15,36
CF-124	14,23	17,33	3,53	1,03	572,65	26,41	13,5	310,99	95,74	9,11
CF-125	11,35	15,19	3,58	1,07	178,14	25,03	22,87	145,05	117,21	21,93
CF-126	10,83	16,12	2,44	0,98	344,98	24,02	39,87	206,56	143,15	37,21

CF-127	13,47	19,84	3,01	1,16	198,15	26,09	23,21	168,32	105,48	18,48
CF-128	10,86	14,68	3,31	1,2	145,93	45,65	74,19	165,99	105,32	10,27
CF-129	11,34	13,38	3,69	1,15	220,89	40,18	51,74	221,42	166,12	14,12
CF-130	10,14	20,49	3,12	1,47	207,1	41,61	28,74	201,79	161,07	10,21

Tabela A.4 – Valores nutricionais das amostras de soja do Conjunto 2

Amostra	Macronutrientes (g/kg)				Micronutrientes (mg/kg)					
	Ca	K	Mg	P	Al	B	Cu	Fe	Mn	Zn
SJ-001	12,6	13,24	3,55	1,38	1006,88	41,54	3,97	1399,22	108,66	49,95
SJ-002	12,6	13,24	3,55	1,38	631,99	39,55	3,89	815,6	110,92	51,99
SJ-003	7,34	13,91	2,71	1,47	786,59	36,51	3,2	970,24	106,08	52,64
SJ-004	9,23	10,81	2,9	1,35	1010,62	45,73	3,48	1249,89	140,45	53,51
SJ-005	11,93	12,35	3,72	1,49	798,36	26,79	3,02	838,17	103,77	46,83
SJ-006	8,84	15,12	2,3	1,69	914,57	32,11	3,47	929,89	127,5	55,42
SJ-007	11,32	13,91	2,9	1,6	912,97	29,11	4,17	957,53	158,26	53,87
SJ-008	8,91	14,81	2,97	1,3	839,65	41,59	2,64	889,88	147,34	47,82
SJ-009	10,45	15,48	3,1	1,73	722,67	38,22	3,16	803,77	141,29	44,71
SJ-010	10,64	13,88	2,52	1,53	436,86	35,24	5,22	574,08	154,53	51,01
SJ-011	11,96	11,87	3,97	1,87	662,09	48,44	4,44	557,23	142,18	42,19
SJ-012	8,58	16,69	3,27	2,26	170,9	50,37	8,31	226,75	90,92	85,99
SJ-013	10,53	14,78	4,49	2,97	183,7	40,56	9,74	234,29	85,76	90,41
SJ-014	10,32	16,57	3,88	3,32	162,66	52,77	10,46	242,1	97,54	94,13
SJ-015	9,37	14,06	3,93	3,32	203,48	47,31	11,42	249,15	135,68	113,51
SJ-016	11,84	14,89	4,55	3,14	189,31	53	10,04	274,54	88,71	81,55
SJ-017	8,55	14,96	3,42	2,72	163,71	56,29	9,88	224,08	118,64	95,11
SJ-018	9,13	14,77	3,83	3,27	177,67	59,47	9,32	255,25	77,16	78,56
SJ-019	10	19,08	4,06	3,27	214,91	56,25	12,24	294,33	89,54	104,23
SJ-020	9,47	19,81	3,77	3,04	348,89	61,22	6,02	488,82	183,98	56,26
SJ-021	11,72	16,94	2,21	2,11	294,39	34,97	2,85	417,13	146,38	33,44
SJ-022	7,84	12,15	1,5	1,5	174,43	50,2	10,75	263,66	79,74	114,43
SJ-023	9,97	20,73	3,78	3,53	180,75	51,5	11,02	254,5	55,31	80,61
SJ-024	8,52	19,56	3,53	3,23	199,79	39,86	12,77	286,47	82,62	103,56
SJ-025	12,16	18,74	4,29	3,21	217,44	59,91	10,87	356,77	83,14	106,01
SJ-026	10,28	20,89	3,87	3,2	286,09	52,4	9,55	310,95	47,45	81,53

SJ-027	9,67	16,07	4,04	2,82	232,68	42,98	7,42	259,98	56,91	89,31
SJ-028	9,31	16,48	3,62	2,75	173,77	57,03	9	219,81	48,01	75,99
SJ-029	9,65	13,55	4,01	2,71	318,14	47,16	7,59	311,86	143,42	80,82
SJ-030	8,66	17,36	2,87	2,79	159,58	42,49	7,63	202,27	33,35	63,21
SJ-031	7,38	11,7	2,74	2,51	166,5	35,09	4,91	202,87	25,68	47,94
SJ-032	6,99	11,03	2,85	2,53	167,12	37,27	5,54	192,46	53,55	54,75
SJ-033	7,4	9,76	2,98	2,17	211,98	50,98	8,11	224,63	33,99	68,44
SJ-034	8,8	15,64	3,47	3,04	215,73	36,68	6,49	225,51	56,01	67,39
SJ-035	8,29	10,88	3,33	2,38	210,01	47,91	7	289,32	54,31	64,55
SJ-036	8,72	12,31	5,18	2,79	192,5	48,88	7,74	232,03	37,31	71,98
SJ-037	8,97	13,69	3,96	2,79	224,48	60,6	10,64	271,65	44,6	68,8
SJ-038	8,29	17,86	4,83	3,49	228,61	53,79	7,09	270,48	45,65	73,31
SJ-039	9,48	12,97	3,64	2,82	240,22	43,81	8,47	284,88	38,97	60,24
SJ-040	10,17	14,24	3,89	2,99	200,95	44,1	8,8	234,12	62,74	93,62
SJ-041	9,57	15,85	3,46	2,86	203,02	49,83	10,01	239	47,64	69,79
SJ-042	7,91	13,68	2,96	2,49	241,34	50,35	9,55	273,75	42,75	75,75
SJ-043	9,43	15,4	2,92	2,91	428,02	60,58	10,58	414,74	66,06	103,58
SJ-044	12,27	12,88	4,66	2,4	216,89	43,85	5,34	213	244,22	49
SJ-045	9,45	11,12	3,4	1,66	177,74	54,66	5,89	214,59	243,01	49,45
SJ-046	8,49	15,03	2,69	2,55	173,72	46,89	9,95	183,76	221,04	49,62
SJ-047	10,52	12,03	3,15	1,93	173,13	47,54	5,53	197,39	260,48	53,22
SJ-048	10,02	12,01	3,17	2,12	202,86	55,02	4,32	202,79	309,75	51,59
SJ-049	9,82	10,29	3,42	1,68	201,91	37,51	4,28	210,26	199,14	48,81
SJ-050	9,04	11,69	2,24	1,46	142,96	36,9	6,08	158,94	237,15	68,16
SJ-051	8,59	13,29	2,47	1,52	224,69	45,5	6,37	225,39	221,99	44,76
SJ-052	10,22	10,04	3,42	2,09	235,17	52,15	5,43	220,45	258,91	65,28
SJ-053	13,83	9,18	3,68	1,82	152,21	38,73	5,89	181,94	117,33	49,42
SJ-054	10,57	13,62	3,21	2,2	237,16	38,48	5,24	228,81	228,81	53,66
SJ-055	10,92	12,34	4,41	1,99	154,4	51,52	5,02	186,36	147,89	39,08
SJ-056	8,91	10,53	3,55	2,32	202,03	46,15	4,01	180,52	178,09	52,83
SJ-057	10,74	6,77	2,97	1,38	243,65	55,27	6,29	227,47	178,34	52,66
SJ-058	12,79	12,05	3,75	1,91	253,39	56,43	3,76	231,35	217,87	38,33
SJ-059	8,87	12,19	3,29	1,87	230,59	44,55	3,21	229,62	244,46	41,39
SJ-060	9,05	10,04	2,77	1,49	284,17	49,54	3,16	252,5	133,74	41,31

SJ-061	9,35	9,94	3,4	1,49	169,75	75,85	9,94	219,4	60,91	97,95
SJ-062	8,55	20,88	2,88	3,46	228,88	63,84	9,35	232,33	39,33	76,7
SJ-063	9,18	19,73	3,59	3,46	202,82	56,66	7,63	225,71	40,71	74,53
SJ-064	9,95	18,28	3,84	2,86	184,27	71,16	9,83	227,12	63,68	91,45
SJ-065	11,88	20,43	3,99	3,08	166,96	71,02	8,99	207,85	59,48	84,7
SJ-066	9,67	19,39	3,59	3,03	192,31	61,67	9,3	213,38	46,13	84,4
SJ-067	11,7	20,89	4,24	3,05	653,4	44,3	4,45	470,83	210,25	75,63
SJ-068	11,25	15,25	3,1	2,57	121,6	69,12	11,4	163,27	141,86	82,63
SJ-069	10,07	21,82	3,67	4,03	188,86	70,43	12,01	166,73	185,28	87,85
SJ-070	10,86	22,17	4,41	3,6	99,1	65,57	9,05	119,76	161,26	74,9
SJ-071	9,15	16,43	4,38	2,89	108,06	55,61	8,96	111,24	106,57	55,07
SJ-072	7,99	15,4	2,51	3,07	143,54	61,56	10,66	160,29	69,26	62,18
SJ-073	8,84	17,76	3,37	3,59	79,63	49,13	8,92	102,93	85,13	49,67
SJ-074	7,55	13,89	2,81	2,53	127,74	60,47	9,01	131,69	70,39	45,54
SJ-075	7,31	17,01	2,84	2,97	93,87	58,69	9,29	116,84	128,98	70,22
SJ-076	7,11	16,94	2,99	2,98	168,62	60,74	9,91	155,05	49,17	45,5
SJ-077	7,3	22,36	3,42	3,73	113,34	56,79	9,76	115,5	121,66	56,53
SJ-078	7,53	17,03	2,83	3,02	71,38	39,84	8,7	94,65	60,45	43,04
SJ-079	5,86	10,76	2,62	2,36	75,99	42,09	8,23	97,78	65,84	46,32
SJ-080	6,76	13,39	2,79	2,69	82,95	55,31	9,4	102,76	98,13	51,67
SJ-081	5,77	11,89	2,89	2,9	22,89	50,92	7,28	85,07	35,38	42,44
SJ-082	7,51	12,26	2,81	3,3	45,2	64,96	8,97	106,13	39,08	54,27
SJ-083	12,33	15,1	3,68	3,74	41,66	57,31	8,57	93,02	34,19	48,13
SJ-084	10,83	13,32	3,25	3,3	106,23	68,87	11,16	136,54	56,67	50,88
SJ-085	9,39	17,38	3,27	3,75	87,51	74,84	10,56	139,63	59,2	49,8
SJ-086	9,5	18,88	3,69	3,74	112,1	72,09	8,79	141,73	125,63	65,45
SJ-087	8,86	17,14	3,01	3,13	68,26	70,19	9,67	137,55	87,51	64,08
SJ-088	8,65	13,95	3,35	3,11	131,49	57,77	8,77	157,49	92,51	57,63
SJ-089	8,61	16,24	3,03	3,26	157,79	64,71	9,48	191,25	64,09	66,69
SJ-090	7,95	18,91	3,1	4,19	151,7	66,82	9,69	154,64	57,68	58,84
SJ-091	8,23	16,78	3	4	96,69	57,19	7,09	115,56	85,88	51,58
SJ-092	7,59	13,82	3,25	2,75	90,97	76,76	9,35	133,58	42,89	55,2
SJ-093	7,26	19	3,14	3,9	156,04	78,21	10,91	158,83	39,97	58,88
SJ-094	6,43	19,86	2,8	4,59	110,58	68,84	8,88	125,2	144,17	65,2

SJ-095	8,16	16,76	2,86	3,01	180,7	67,8	10,56	171,05	105,34	64,48
SJ-096	8,06	16,32	2,92	3,42	84,81	67,45	8,07	126,91	63,3	54,56
SJ-097	7,24	17,28	2,94	3,65	152,83	51,96	3,87	126,14	30,44	36,05
SJ-098	11,33	13,92	3,23	2,03	79,54	52,39	6,25	124,95	31,43	46,85
SJ-099	10,22	14,09	3,17	2,2	174,57	58,03	5,41	149,09	22,46	44,75
SJ-100	9,39	17,28	3,49	2,3	150,06	64,68	5,85	145,01	26,06	45,94
SJ-101	10,74	18,09	4,1	2,54	187,61	53,22	6,99	178,6	27,9	46,51
SJ-102	10,41	14,51	3,35	2,29	107,12	66,92	6,06	133,85	31,06	44,88
SJ-103	9,82	18	3,26	2,69	92,79	68,72	7,39	130,14	26,38	42,42
SJ-104	11,21	20,97	4,03	2,97	152,66	65,42	7,29	157,12	27,38	46,68
SJ-105	10,37	19,5	3,77	2,91	111,85	65,66	4,56	144,11	30,86	43,28
SJ-106	10,66	19,24	4,54	3,25	113,28	48,17	3,77	126,06	27,38	35,7
SJ-107	7,89	16,3	3,44	2,81	149,85	60,13	4,19	179,6	31,53	51,47
SJ-108	8,68	17,15	3,82	3,16	83,35	57,19	4,62	124,39	23,25	40,62
SJ-109	10,65	16,98	4,15	2,9	140,6	60,33	7,09	156,95	33,71	53,44
SJ-110	9,44	17,84	3,7	3,75	104	55,63	6,29	110,55	27,76	44,71
SJ-111	9,72	16,51	2,99	2,62	143,58	60,61	6,17	141,39	27,94	42,95
SJ-112	8,61	16,97	3,51	3,03	199,8	61,48	6,13	194,57	25,74	53,61
SJ-113	9,46	17,07	2,32	2,71	126,2	59,56	6,24	213	31,97	52,44
SJ-114	9,34	16,82	4	3,55	147,92	61,99	4,85	132,33	22,61	40,55
SJ-115	8,86	17,62	2,87	2,59	110,6	64,42	5,89	124,75	25,39	42,17
SJ-116	10,39	15,61	3,23	3,12	156,02	49,76	4,97	145,62	31,8	48,97
SJ-117	10,78	13,2	3,46	2,63	144,07	60,41	6,38	178,02	32,79	40,98
SJ-118	10,03	17,13	3,19	3,03	171,79	72,74	6,71	177,93	34,78	46,77
SJ-119	10,42	17,97	4,54	3,39	104,43	53,29	7,65	131,89	39,68	49,37
SJ-120	9,99	15,05	3,44	2,65	84,89	65,99	6,64	117,37	58,82	44,35
SJ-121	9,71	17,05	3,88	3,07	65,27	54,06	4,64	116,88	29,4	40,74
SJ-122	11,22	15,03	3,33	2,71	97,25	54,14	6,48	140,86	28,63	102,61
SJ-123	9,92	13,87	4,22	2,68	200,94	57,94	6,02	183,48	38,05	118,39
SJ-124	9,69	18,21	3,77	3,21	69,61	54,14	6,2	108,13	27,62	108,87
SJ-125	9,16	13,88	4,15	2,56	66,33	54,12	5,25	99,67	26,23	36,32
SJ-126	8,52	14,28	3,31	2,78	108,18	61,06	5,89	126,07	40,11	42,21
SJ-127	12,48	16,39	3,8	2,72	1968,6	55,86	4,68	1092,07	37,95	43,05
SJ-128	9,32	9,83	3,56	2,65	129,27	55,78	6,38	149	29,69	47,24

SJ-129	9,02	13,86	3,15	2,88	153,2	53,55	4,3	138,38	29,04	45,48
SJ-130	10,22	14,35	3,07	2,41	132,36	67,94	5,01	175,59	36,77	64,77

APÊNDICE B – Massas das amostras e concentrações de Ti

Neste apêndice, constam as massas pesadas de todas as amostras dos Conjuntos 1 e 2, os valores pesados de TiO₂ para a dopagem das amostras e as concentrações de Ti em cada pastilha.

Tabela B.1 – Massas e concentrações de Ti para as amostras de cana do Conjunto 1

Amostra	Massa Folha (g)	TiO₂ Teórico (g)	TiO₂ Medido (g)	Massa Total Pastilha (g)	Relação TiO₂ / Folha (%)	Concentração de Ti (%)
CN01	3,3088	0,0281	0,0285	3,3373	0,8540%	0,5067%
CN02	2,7725	0,0236	0,0237	2,7962	0,8476%	0,5028%
CN03	3,3711	0,0287	0,0287	3,3998	0,8442%	0,5008%
CN04	3,2368	0,0275	0,0276	3,2644	0,8455%	0,5016%
CN05	2,7555	0,0234	0,0234	2,7789	0,8421%	0,4995%
CN06	2,9897	0,0254	0,0267	3,0164	0,8852%	0,5253%
CN07	2,8463	0,0242	0,0240	2,8703	0,8361%	0,4960%
CN08	4,1498	0,0353	0,0351	4,1849	0,8387%	0,4975%
CN09	2,4072	0,0205	0,0203	2,4275	0,8363%	0,4961%
CN10	2,7627	0,0235	0,0236	2,7863	0,8470%	0,5025%
CN11	2,7028	0,0230	0,0232	2,7260	0,8511%	0,5049%
CN12	3,5118	0,0299	0,0299	3,5417	0,8442%	0,5008%
CN13	3,0111	0,0256	0,0257	3,0368	0,8463%	0,5021%
CN14	2,4147	0,0205	0,0201	2,4348	0,8255%	0,4896%
CN15	1,4769	0,0126	0,0128	1,4897	0,8592%	0,5098%
CN16	1,0720	0,0091	0,0093	1,0813	0,8601%	0,5103%
CN17	1,9622	0,0167	0,0163	1,9785	0,8239%	0,4886%
CN18	5,4198	0,0461	0,0461	5,4659	0,8434%	0,5003%
CN19	4,5072	0,0383	0,0388	4,5460	0,8535%	0,5064%
CN20	2,8025	0,0238	0,0239	2,8264	0,8456%	0,5017%
CN21	2,9834	0,0254	0,0254	3,0088	0,8442%	0,5008%
CN22	3,3474	0,0285	0,0288	3,3762	0,8530%	0,5061%
CN23	1,5479	0,0132	0,0131	1,5610	0,8392%	0,4978%
CN24	2,8530	0,0243	0,0240	2,8770	0,8342%	0,4948%

CN25	2,2962	0,0195	0,0196	2,3158	0,8464%	0,5021%
CN26	3,1478	0,0268	0,0265	3,1743	0,8348%	0,4952%
CN27	2,1360	0,0182	0,0185	2,1545	0,8587%	0,5095%
CN28	1,9705	0,0167	0,0170	1,9875	0,8553%	0,5075%
CN29	2,3163	0,0197	0,0200	2,3363	0,8561%	0,5079%
CN30	3,1710	0,0270	0,0266	3,1976	0,8319%	0,4934%

Tabela B.2 – Massas e concentrações de Ti para as amostras de soja do Conjunto 1

Amostra	Massa Folha (g)	TiO₂ Teórico (g)	TiO₂ Medido (g)	Massa Total Pastilha (g)	Relação TiO₂ / Folha (%)	Concentração de Ti (%)
SJ01	2,0008	0,0170	0,0169	2,0177	0,8376%	0,4969%
SJ02	2,0014	0,0170	0,0167	2,0181	0,8275%	0,4908%
SJ03	2,0040	0,0170	0,0171	2,0211	0,8461%	0,5019%
SJ04	2,0020	0,0170	0,0167	2,0187	0,8273%	0,4907%
SJ05	2,0016	0,0170	0,0172	2,0188	0,8520%	0,5055%
SJ06	2,0017	0,0170	0,0172	2,0189	0,8519%	0,5055%
SJ07	2,0043	0,0170	0,0174	2,0217	0,8607%	0,5107%
SJ08	2,0000	0,0170	0,0166	2,0166	0,8232%	0,4882%
SJ09	2,0034	0,0170	0,0175	2,0209	0,8660%	0,5138%
SJ10	2,0068	0,0171	0,0172	2,0240	0,8498%	0,5042%
SJ11	2,0031	0,0170	0,0166	2,0197	0,8219%	0,4875%
SJ12	2,0041	0,0170	0,0170	2,0211	0,8411%	0,4990%
SJ13	2,0035	0,0170	0,0172	2,0207	0,8512%	0,5050%
SJ14	2,0074	0,0171	0,0167	2,0241	0,8251%	0,4894%
SJ15	2,0047	0,0170	0,0176	2,0223	0,8703%	0,5164%
SJ16	2,0029	0,0170	0,0169	2,0198	0,8367%	0,4963%
SJ17	2,0017	0,0170	0,0176	2,0193	0,8716%	0,5172%
SJ18	1,7054	0,0145	0,0140	1,7194	0,8142%	0,4829%
SJ19	2,0000	0,0170	0,0170	2,0170	0,8428%	0,5000%
SJ20	2,0033	0,0170	0,0168	2,0201	0,8316%	0,4933%
SJ21	0,1827	0,0016	0,0017	0,1844	0,9219%	0,5473%
SJ22	1,0128	0,0086	0,0082	1,0210	0,8031%	0,4763%
SJ23	0,2667	0,0023	0,0023	0,2690	0,8550%	0,5073%
SJ24	0,2148	0,0018	0,0019	0,2167	0,8768%	0,5203%

SJ25	2,0007	0,0170	0,0168	2,0175	0,8327%	0,4939%
SJ26	2,1493	0,0183	0,0180	2,1673	0,8305%	0,4926%
SJ27	1,1719	0,0100	0,0101	1,1820	0,8545%	0,5070%
SJ28	1,9760	0,0168	0,0166	1,9926	0,8331%	0,4942%
SJ29	2,2948	0,0195	0,0198	2,3146	0,8554%	0,5075%
SJ30	0,9581	0,0081	0,0078	0,9659	0,8075%	0,4789%

Tabela B.3 – Massas e concentrações de Ti para as amostras de café do Conjunto 2

Amostra	Massa Folha (g)	TiO₂ Teórico (g)	TiO₂ Medido (g)	Massa Total Pastilha (g)	Relação TiO₂ / Folha (%)	Concentração de Ti (%)
CF-001	4,0018	0,0340	0,0333	4,0351	0,8253%	0,4895%
CF-002	3,9992	0,0340	0,0337	4,0329	0,8356%	0,4957%
CF-003	3,9920	0,0339	0,0330	4,0250	0,8199%	0,4863%
CF-004	3,9922	0,0339	0,0337	4,0259	0,8371%	0,4966%
CF-005	4,0109	0,0341	0,0348	4,0457	0,8602%	0,5104%
CF-006	3,9994	0,0340	0,0361	4,0355	0,8946%	0,5310%
CF-007	4,0002	0,0340	0,0324	4,0326	0,8035%	0,4764%
CF-008	4,0136	0,0341	0,0341	4,0477	0,8425%	0,4998%
CF-009	4,0076	0,0341	0,0328	4,0404	0,8118%	0,4814%
CF-010	4,0446	0,0344	0,0328	4,0774	0,8044%	0,4770%
CF-011	4,0391	0,0343	0,0330	4,0721	0,8104%	0,4806%
CF-012	3,9836	0,0339	0,0337	4,0173	0,8389%	0,4976%
CF-013	4,0010	0,0340	0,0349	4,0359	0,8647%	0,5131%
CF-014	4,0084	0,0341	0,0334	4,0418	0,8264%	0,4901%
CF-015	4,0183	0,0342	0,0346	4,0529	0,8537%	0,5065%
CF-016	4,0091	0,0341	0,0340	4,0431	0,8409%	0,4989%
CF-017	3,9993	0,0340	0,0361	4,0354	0,8946%	0,5310%
CF-018	3,9903	0,0339	0,0337	4,0240	0,8375%	0,4968%
CF-019	3,9986	0,0340	0,0359	4,0345	0,8898%	0,5281%
CF-020	4,0312	0,0343	0,0346	4,0658	0,8510%	0,5049%
CF-021	3,9996	0,0340	0,0324	4,0320	0,8036%	0,4765%
CF-022	4,0071	0,0341	0,0360	4,0431	0,8904%	0,5285%
CF-023	3,9933	0,0339	0,0351	4,0284	0,8713%	0,5170%
CF-024	4,0063	0,0341	0,0336	4,0399	0,8317%	0,4933%

CF-025	4,0091	0,0341	0,0326	4,0417	0,8066%	0,4783%
CF-026	3,9880	0,0339	0,0350	4,0230	0,8700%	0,5163%
CF-027	3,9975	0,0340	0,0335	4,0310	0,8311%	0,4930%
CF-028	4,0055	0,0340	0,0345	4,0400	0,8540%	0,5067%
CF-029	4,0244	0,0342	0,0352	4,0596	0,8671%	0,5145%
CF-030	4,0106	0,0341	0,0342	4,0448	0,8455%	0,5016%
CF-031	4,0055	0,0340	0,0353	4,0408	0,8736%	0,5184%
CF-032	4,0213	0,0342	0,0341	4,0554	0,8409%	0,4988%
CF-033	3,9936	0,0339	0,0347	4,0283	0,8614%	0,5111%
CF-034	3,9940	0,0339	0,0352	4,0292	0,8736%	0,5184%
CF-035	4,0165	0,0341	0,0322	4,0487	0,7953%	0,4716%
CF-036	4,0258	0,0342	0,0321	4,0579	0,7910%	0,4690%
CF-037	3,9945	0,0340	0,0348	4,0293	0,8637%	0,5125%
CF-038	4,0009	0,0340	0,0341	4,0350	0,8451%	0,5014%
CF-039	4,0418	0,0344	0,0345	4,0763	0,8464%	0,5021%
CF-040	4,0163	0,0341	0,0348	4,0511	0,8590%	0,5097%
CF-041	3,9901	0,0339	0,0327	4,0228	0,8129%	0,4821%
CF-042	3,9835	0,0339	0,0339	4,0174	0,8438%	0,5006%
CF-043	4,0368	0,0343	0,0325	4,0693	0,7987%	0,4736%
CF-044	4,0059	0,0341	0,0346	4,0405	0,8563%	0,5081%
CF-045	4,0097	0,0341	0,0364	4,0461	0,8996%	0,5340%
CF-046	4,0463	0,0344	0,0348	4,0811	0,8527%	0,5059%
CF-047	4,0106	0,0341	0,0332	4,0438	0,8210%	0,4869%
CF-048	3,9887	0,0339	0,0328	4,0215	0,8156%	0,4837%
CF-049	4,0348	0,0343	0,0336	4,0684	0,8259%	0,4899%
CF-050	3,9915	0,0339	0,0334	4,0249	0,8298%	0,4922%
CF-051	4,0050	0,0340	0,0339	4,0389	0,8393%	0,4979%
CF-052	3,9844	0,0339	0,0326	4,0170	0,8116%	0,4813%
CF-053	4,0085	0,0341	0,0327	4,0412	0,8092%	0,4799%
CF-054	3,9989	0,0340	0,0327	4,0316	0,8111%	0,4810%
CF-055	3,9927	0,0339	0,0342	4,0269	0,8493%	0,5039%
CF-056	4,0424	0,0344	0,0337	4,0761	0,8268%	0,4904%
CF-057	3,9996	0,0340	0,0333	4,0329	0,8257%	0,4898%
CF-058	4,0144	0,0341	0,0340	4,0484	0,8398%	0,4982%

CF-059	4,0334	0,0343	0,0347	4,0681	0,8530%	0,5061%
CF-060	3,9957	0,0340	0,0350	4,0307	0,8683%	0,5153%
CF-061	3,9942	0,0340	0,0323	4,0265	0,8022%	0,4757%
CF-062	4,0087	0,0341	0,0350	4,0437	0,8655%	0,5136%
CF-063	4,0496	0,0344	0,0349	4,0845	0,8544%	0,5069%
CF-064	4,0267	0,0342	0,0335	4,0602	0,8251%	0,4894%
CF-065	4,0232	0,0342	0,0336	4,0568	0,8282%	0,4913%
CF-066	4,0008	0,0340	0,0333	4,0341	0,8255%	0,4896%
CF-067	3,9992	0,0340	0,0360	4,0352	0,8921%	0,5295%
CF-068	4,0155	0,0341	0,0362	4,0517	0,8935%	0,5303%
CF-069	4,0063	0,0341	0,0355	4,0418	0,8783%	0,5212%
CF-070	4,0126	0,0341	0,0358	4,0484	0,8843%	0,5248%
CF-071	4,0870	0,0347	0,0357	4,1227	0,8659%	0,5138%
CF-072	4,0241	0,0342	0,0359	4,0600	0,8842%	0,5248%
CF-073	3,9986	0,0340	0,0355	4,0341	0,8800%	0,5222%
CF-074	4,0221	0,0342	0,0325	4,0546	0,8016%	0,4753%
CF-075	4,0183	0,0342	0,0340	4,0523	0,8390%	0,4977%
CF-076	3,9988	0,0340	0,0359	4,0347	0,8898%	0,5281%
CF-077	3,9999	0,0340	0,0348	4,0347	0,8625%	0,5118%
CF-078	4,0191	0,0342	0,0333	4,0524	0,8217%	0,4874%
CF-079	4,0047	0,0340	0,0329	4,0376	0,8148%	0,4833%
CF-080	4,0069	0,0341	0,0361	4,0430	0,8929%	0,5300%
CF-081	4,0041	0,0340	0,0332	4,0373	0,8223%	0,4877%
CF-082	3,9984	0,0340	0,0333	4,0317	0,8260%	0,4899%
CF-083	4,0154	0,0341	0,0360	4,0514	0,8886%	0,5274%
CF-084	3,9947	0,0340	0,0347	4,0294	0,8612%	0,5110%
CF-085	4,0046	0,0340	0,0346	4,0392	0,8566%	0,5082%
CF-086	4,0023	0,0340	0,0338	4,0361	0,8374%	0,4968%
CF-087	4,0103	0,0341	0,0347	4,0450	0,8578%	0,5090%
CF-088	3,9916	0,0339	0,0346	4,0262	0,8594%	0,5099%
CF-089	4,0064	0,0341	0,0356	4,0420	0,8808%	0,5227%
CF-090	3,9845	0,0339	0,0345	4,0190	0,8584%	0,5093%
CF-091	3,9943	0,0340	0,0358	4,0301	0,8883%	0,5272%
CF-092	3,9968	0,0340	0,0347	4,0315	0,8607%	0,5107%

CF-093	4,0188	0,0342	0,0359	4,0547	0,8854%	0,5255%
CF-094	3,9947	0,0340	0,0332	4,0279	0,8243%	0,4889%
CF-095	4,0063	0,0341	0,0337	4,0400	0,8342%	0,4948%
CF-096	3,9957	0,0340	0,0325	4,0282	0,8068%	0,4785%
CF-097	4,0116	0,0341	0,0327	4,0443	0,8085%	0,4795%
CF-098	4,0026	0,0340	0,0338	4,0364	0,8374%	0,4967%
CF-099	3,9947	0,0340	0,0338	4,0285	0,8390%	0,4977%
CF-100	4,0096	0,0341	0,0331	4,0427	0,8188%	0,4856%
CF-101	4,0086	0,0341	0,0323	4,0409	0,7993%	0,4740%
CF-102	4,0205	0,0342	0,0343	4,0548	0,8459%	0,5018%
CF-103	4,0103	0,0341	0,0364	4,0467	0,8995%	0,5339%
CF-104	4,0582	0,0345	0,0350	4,0932	0,8551%	0,5073%
CF-105	4,0048	0,0340	0,0357	4,0405	0,8836%	0,5244%
CF-106	4,0081	0,0341	0,0362	4,0443	0,8951%	0,5313%
CF-107	4,0078	0,0341	0,0345	4,0423	0,8535%	0,5064%
CF-108	4,0293	0,0342	0,0336	4,0629	0,8270%	0,4905%
CF-109	4,0295	0,0343	0,0366	4,0661	0,9001%	0,5343%
CF-110	4,0401	0,0343	0,0345	4,0746	0,8467%	0,5023%
CF-111	4,0429	0,0344	0,0351	4,0780	0,8607%	0,5107%
CF-112	4,0555	0,0345	0,0339	4,0894	0,8290%	0,4917%
CF-113	4,0563	0,0345	0,0334	4,0897	0,8167%	0,4844%
CF-114	4,0188	0,0342	0,0336	4,0524	0,8291%	0,4918%
CF-115	4,0089	0,0341	0,0347	4,0436	0,8581%	0,5092%
CF-116	4,0189	0,0342	0,0355	4,0544	0,8756%	0,5196%
CF-117	3,9933	0,0339	0,0326	4,0259	0,8098%	0,4802%
CF-118	4,0085	0,0341	0,0332	4,0417	0,8214%	0,4872%
CF-119	4,0059	0,0341	0,0352	4,0411	0,8710%	0,5169%
CF-120	4,0022	0,0340	0,0346	4,0368	0,8571%	0,5085%
CF-121	4,0187	0,0342	0,0328	4,0515	0,8096%	0,4801%
CF-122	4,0008	0,0340	0,0345	4,0353	0,8550%	0,5073%
CF-123	3,9994	0,0340	0,0326	4,0320	0,8085%	0,4795%
CF-124	4,0166	0,0341	0,0341	4,0507	0,8418%	0,4994%
CF-125	3,9908	0,0339	0,0345	4,0253	0,8571%	0,5085%
CF-126	4,0120	0,0341	0,0352	4,0472	0,8697%	0,5161%

CF-127	4,0263	0,0342	0,0334	4,0597	0,8227%	0,4880%
CF-128	4,0095	0,0341	0,0335	4,0430	0,8286%	0,4915%
CF-129	3,9933	0,0339	0,0344	4,0277	0,8541%	0,5067%
CF-130	4,0108	0,0341	0,0327	4,0435	0,8087%	0,4796%

Tabela B.4 – Massas e concentrações de Ti para as amostras de soja do Conjunto 2

Amostra	Massa Folha (g)	TiO₂ Teórico (g)	TiO₂ Medido (g)	Massa Total Pastilha (g)	Relação TiO₂ / Folha (%)	Concentração de Ti (%)
SJ-001	3,7558	0,0319	0,0319	3,7877	0,8422%	0,4996%
SJ-002	4,0139	0,0341	0,0331	4,0470	0,8179%	0,4851%
SJ-003	4,0064	0,0341	0,0350	4,0414	0,8660%	0,5139%
SJ-004	4,0217	0,0342	0,0321	4,0538	0,7918%	0,4695%
SJ-005	4,0249	0,0342	0,0348	4,0597	0,8572%	0,5086%
SJ-006	4,0126	0,0341	0,0337	4,0463	0,8329%	0,4940%
SJ-007	3,9906	0,0339	0,0331	4,0237	0,8226%	0,4879%
SJ-008	4,0179	0,0342	0,0335	4,0514	0,8269%	0,4905%
SJ-009	4,0022	0,0340	0,0375	4,0397	0,9283%	0,5512%
SJ-010	4,0564	0,0345	0,0351	4,0915	0,8579%	0,5090%
SJ-011	4,0015	0,0340	0,0375	4,0390	0,9284%	0,5513%
SJ-012	4,0322	0,0343	0,0347	4,0669	0,8532%	0,5062%
SJ-013	4,0073	0,0341	0,0361	4,0434	0,8928%	0,5299%
SJ-014	4,0033	0,0340	0,0364	4,0397	0,9011%	0,5349%
SJ-015	4,0237	0,0342	0,0343	4,0580	0,8452%	0,5014%
SJ-016	4,0190	0,0342	0,0361	4,0551	0,8902%	0,5284%
SJ-017	4,0137	0,0341	0,0381	4,0518	0,9403%	0,5584%
SJ-018	4,0047	0,0340	0,0339	4,0386	0,8394%	0,4979%
SJ-019	4,0573	0,0345	0,0351	4,0924	0,8577%	0,5089%
SJ-020	4,0060	0,0341	0,0344	4,0404	0,8514%	0,5051%
SJ-021	4,0516	0,0344	0,0356	4,0872	0,8710%	0,5169%
SJ-022	4,0047	0,0340	0,0348	4,0395	0,8615%	0,5112%
SJ-023	4,0394	0,0343	0,0334	4,0728	0,8201%	0,4864%
SJ-024	4,0008	0,0340	0,0342	4,0350	0,8476%	0,5028%
SJ-025	4,0095	0,0341	0,0361	4,0456	0,8923%	0,5296%
SJ-026	4,0257	0,0342	0,0389	4,0646	0,9570%	0,5684%

SJ-027	4,0094	0,0341	0,0338	4,0432	0,8360%	0,4959%
SJ-028	4,0087	0,0341	0,0373	4,0460	0,9219%	0,5473%
SJ-029	4,0498	0,0344	0,0355	4,0853	0,8690%	0,5156%
SJ-030	4,0162	0,0341	0,0325	4,0487	0,8027%	0,4760%
SJ-031	4,0162	0,0341	0,0347	4,0509	0,8566%	0,5082%
SJ-032	4,0183	0,0342	0,0358	4,0541	0,8831%	0,5241%
SJ-033	4,0089	0,0341	0,0363	4,0452	0,8974%	0,5326%
SJ-034	4,0000	0,0340	0,0333	4,0333	0,8256%	0,4897%
SJ-035	4,0186	0,0342	0,0372	4,0558	0,9172%	0,5445%
SJ-036	4,0303	0,0343	0,0358	4,0661	0,8805%	0,5225%
SJ-037	4,0121	0,0341	0,0352	4,0473	0,8697%	0,5161%
SJ-038	4,0099	0,0341	0,0338	4,0437	0,8359%	0,4958%
SJ-039	4,0101	0,0341	0,0362	4,0463	0,8946%	0,5310%
SJ-040	4,0108	0,0341	0,0340	4,0448	0,8406%	0,4987%
SJ-041	4,0223	0,0342	0,0352	4,0575	0,8675%	0,5148%
SJ-042	4,0298	0,0343	0,0341	4,0639	0,8391%	0,4978%
SJ-043	4,0168	0,0341	0,0336	4,0504	0,8295%	0,4921%
SJ-044	3,9060	0,0332	0,0326	3,9386	0,8277%	0,4909%
SJ-045	4,0211	0,0342	0,0337	4,0548	0,8311%	0,4930%
SJ-046	4,0356	0,0343	0,0360	4,0716	0,8842%	0,5247%
SJ-047	4,0158	0,0341	0,0339	4,0497	0,8371%	0,4966%
SJ-048	4,0262	0,0342	0,0348	4,0610	0,8569%	0,5084%
SJ-049	4,0268	0,0342	0,0363	4,0631	0,8934%	0,5303%
SJ-050	4,0287	0,0342	0,0370	4,0657	0,9101%	0,5402%
SJ-051	4,0257	0,0342	0,0345	4,0602	0,8497%	0,5041%
SJ-052	3,9978	0,0340	0,0365	4,0343	0,9047%	0,5371%
SJ-053	3,9984	0,0340	0,0363	4,0347	0,8997%	0,5340%
SJ-054	4,0111	0,0341	0,0354	4,0465	0,8748%	0,5191%
SJ-055	4,0062	0,0341	0,0359	4,0421	0,8882%	0,5271%
SJ-056	4,0358	0,0343	0,0349	4,0707	0,8573%	0,5087%
SJ-057	3,9979	0,0340	0,0347	4,0326	0,8605%	0,5106%
SJ-058	4,0391	0,0343	0,0344	4,0735	0,8445%	0,5010%
SJ-059	4,0135	0,0341	0,0378	4,0513	0,9330%	0,5540%
SJ-060	4,0005	0,0340	0,0342	4,0347	0,8476%	0,5029%

SJ-061	4,0216	0,0342	0,0368	4,0584	0,9068%	0,5383%
SJ-062	4,0246	0,0342	0,0329	4,0575	0,8108%	0,4809%
SJ-063	4,0230	0,0342	0,0359	4,0589	0,8845%	0,5249%
SJ-064	3,9937	0,0339	0,0361	4,0298	0,8958%	0,5317%
SJ-065	4,0028	0,0340	0,0347	4,0375	0,8594%	0,5099%
SJ-066	4,0114	0,0341	0,0332	4,0446	0,8208%	0,4868%
SJ-067	3,7592	0,0320	0,0310	3,7902	0,8179%	0,4851%
SJ-068	4,0145	0,0341	0,0332	4,0477	0,8202%	0,4865%
SJ-069	3,9950	0,0340	0,0339	4,0289	0,8414%	0,4992%
SJ-070	4,0110	0,0341	0,0335	4,0445	0,8283%	0,4913%
SJ-071	4,0206	0,0342	0,0336	4,0542	0,8288%	0,4916%
SJ-072	4,0004	0,0340	0,0333	4,0337	0,8255%	0,4897%
SJ-073	4,0105	0,0341	0,0345	4,0450	0,8529%	0,5060%
SJ-074	3,9960	0,0340	0,0326	4,0286	0,8092%	0,4799%
SJ-075	4,0140	0,0341	0,0374	4,0514	0,9231%	0,5481%
SJ-076	4,0162	0,0341	0,0362	4,0524	0,8933%	0,5302%
SJ-077	3,9964	0,0340	0,0347	4,0311	0,8608%	0,5108%
SJ-078	4,0365	0,0343	0,0338	4,0703	0,8304%	0,4926%
SJ-079	4,0233	0,0342	0,0325	4,0558	0,8013%	0,4752%
SJ-080	3,9969	0,0340	0,0369	4,0338	0,9148%	0,5431%
SJ-081	4,0180	0,0342	0,0342	4,0522	0,8440%	0,5007%
SJ-082	4,0338	0,0343	0,0355	4,0693	0,8724%	0,5177%
SJ-083	4,0013	0,0340	0,0340	4,0353	0,8426%	0,4998%
SJ-084	4,0103	0,0341	0,0347	4,0450	0,8578%	0,5090%
SJ-085	4,0339	0,0343	0,0353	4,0692	0,8675%	0,5148%
SJ-086	4,0101	0,0341	0,0345	4,0446	0,8530%	0,5061%
SJ-087	4,0074	0,0341	0,0356	4,0430	0,8805%	0,5226%
SJ-088	4,0083	0,0341	0,0354	4,0437	0,8754%	0,5195%
SJ-089	4,0354	0,0343	0,0376	4,0730	0,9232%	0,5481%
SJ-090	3,9948	0,0340	0,0341	4,0289	0,8464%	0,5021%
SJ-091	3,9962	0,0340	0,0349	4,0311	0,8658%	0,5137%
SJ-092	4,0111	0,0341	0,0346	4,0457	0,8552%	0,5074%
SJ-093	4,0037	0,0340	0,0347	4,0384	0,8593%	0,5098%
SJ-094	4,0140	0,0341	0,0347	4,0487	0,8571%	0,5085%

SJ-095	4,0188	0,0342	0,0345	4,0533	0,8512%	0,5050%
SJ-096	4,0052	0,0340	0,0356	4,0408	0,8810%	0,5228%
SJ-097	3,7832	0,0322	0,0322	3,8154	0,8439%	0,5007%
SJ-098	4,0063	0,0341	0,0339	4,0402	0,8391%	0,4977%
SJ-099	3,9967	0,0340	0,0350	4,0317	0,8681%	0,5151%
SJ-100	3,9340	0,0334	0,0341	3,9681	0,8594%	0,5099%
SJ-101	4,0098	0,0341	0,0332	4,0430	0,8212%	0,4870%
SJ-102	4,0004	0,0340	0,0352	4,0356	0,8722%	0,5176%
SJ-103	4,0022	0,0340	0,0342	4,0364	0,8473%	0,5027%
SJ-104	4,0129	0,0341	0,0352	4,0481	0,8695%	0,5160%
SJ-105	4,0021	0,0340	0,0343	4,0364	0,8498%	0,5041%
SJ-106	4,0196	0,0342	0,0371	4,0567	0,9145%	0,5429%
SJ-107	4,0089	0,0341	0,0360	4,0449	0,8900%	0,5282%
SJ-108	4,0001	0,0340	0,0348	4,0349	0,8625%	0,5118%
SJ-109	3,9955	0,0340	0,0363	4,0318	0,9003%	0,5344%
SJ-110	4,0049	0,0340	0,0355	4,0404	0,8786%	0,5214%
SJ-111	4,0084	0,0341	0,0337	4,0421	0,8337%	0,4945%
SJ-112	4,0082	0,0341	0,0343	4,0425	0,8485%	0,5034%
SJ-113	3,8267	0,0325	0,0335	3,8602	0,8678%	0,5150%
SJ-114	4,0028	0,0340	0,0333	4,0361	0,8251%	0,4894%
SJ-115	4,0052	0,0340	0,0346	4,0398	0,8565%	0,5082%
SJ-116	4,0034	0,0340	0,0337	4,0371	0,8348%	0,4952%
SJ-117	4,0066	0,0341	0,0328	4,0394	0,8120%	0,4816%
SJ-118	4,0032	0,0340	0,0334	4,0366	0,8274%	0,4908%
SJ-119	4,0133	0,0341	0,0378	4,0511	0,9331%	0,5540%
SJ-120	3,9936	0,0339	0,0324	4,0260	0,8048%	0,4772%
SJ-121	4,0032	0,0340	0,0350	4,0382	0,8667%	0,5143%
SJ-122	4,0084	0,0341	0,0344	4,0428	0,8509%	0,5048%
SJ-123	4,0085	0,0341	0,0326	4,0411	0,8067%	0,4784%
SJ-124	4,0018	0,0340	0,0340	4,0358	0,8425%	0,4998%
SJ-125	3,9957	0,0340	0,0335	4,0292	0,8314%	0,4932%
SJ-126	3,9981	0,0340	0,0350	4,0331	0,8678%	0,5150%
SJ-127	4,0043	0,0340	0,0325	4,0368	0,8051%	0,4774%
SJ-128	3,7805	0,0321	0,0334	3,8139	0,8757%	0,5197%

SJ-129	4,0057	0,0340	0,0351	4,0408	0,8686%	0,5154%
SJ-130	4,0114	0,0341	0,0333	4,0447	0,8233%	0,4883%

APÊNDICE C – Commits do LIBSsa 2.0

Seguem, em ordem direta de implementação, todos os *commits* do LIBSsa 2.0 no repositório <https://github.com/kstenio/libssa/>:

Tabela C.1 – Todos os *commits* do LIBSsa entre 29/09/2020 e 19/11/2022

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
1	d084c1223624e4c41d42840ba861eb1079611ed6	Tue Sep 29 14:55:22 2020	Initial commit
2	801f21d593b7f2991e5b7f6c647a85b3ceebea095	Tue Sep 29 15:36:03 2020	Second commit. Added base file structure for the application; Created LIBSsa logo; Created starter LIBSsa UI file; In ".idea" folder all IDE configs are stored.
3	1d20e6b3b8c7228903be5fde91e38eafda2a491b	Thu Oct 1 20:18:41 2020	Added licence header in each py file. libssa.ui * Added graph widgets and prototype for QToolBox gui.py * Created module for load UI file * Added variables for graph frame libssa.py * App class prototype * Added loader of UI file
4	a3390b5aff4ef1e94f9ab123c7813ba50e5092d	Mon Oct 19 17:11:02 2020	gui.py * Added methods for logo loading and qtoolbox styles spectra.py * Added prototype for Spectra class libssa.svg * Converted text to path libssa.ui * Change elements name and main h-spacer hint (7 to 10px) libssa.py * Added doctype * Organized exceptions if ui or svg files are not found.

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
5	afe4b0659d360c af638e20744587 ea8775884146	Fri Oct 23 18:44:42 2020	<p>gui.py * Updated tabulation for file</p> <p>spectra.py * Updated numpy array imports. Now the default is to use just the needed functions/methods/classes</p> <p>worker.py * Created classes for dealing with multithreading: WorkerSignals and Worker</p> <p>import.py * created load module, for importing spectra in Single and Multiple modes into LIBSsa</p> <p>libssa.py * Added prototype for global variables and connects (instead of using in __init__)</p>
6	abd87f8dd850cf f7152639ca135c 0b240056080c	Wed Oct 28 19:32:23 2020	<p>gui.py * Implemented new way to load/define elements in GUI ** This is done by creating the "clean" proprieties as QtWidgets, and the loading elements from self.loadpX (X == page number) ** As advantage, IDE now know element type, what makes easy to program * Loaded statusbar</p> <p>spectra.py * Added arrays for samples and samples_pathlib, and n_samples int as well</p> <p>worker.py * Enabled finished signal</p> <p>import.py -> imports.py * Added delimiter selection into load module * Corrected usecols (must be a list - 1)</p> <p>functions.py * Added function for showing messages in statusbar</p> <p>libssa.ui * Changed names structures for UI. Now it uses p1lB1 style (page 1 label 1)</p> <p>libssa.py * Extra imports</p>

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<ul style="list-style-type: none"> * Updated global variables * Added variables() and connects() for simplifying <code>__init__()</code> * Added main config for threadpool * Added GUI helper for showing message boxes * Added GUI helper for showing file dialogs * Added GUI helper for showing dynamic message box * Added prototype for global variables and connects (instead of using in <code>__init__()</code>) * Implemented methods <code>spopen</code> and <code>splload</code> (for selecting input folders and loading spectra into LIBSSa) ** Data is properly loaded, but performance is not improved. Needs more tweak.
7	2c223ec30112a1d0c4b05e1d35ed7a352dc0400f	Sat Nov 7 18:26:23 2020	<p>gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Overall update of comments and descriptions * Added PlotWidget (from pyqtgraph) and registered it as custom (promoted) widget in loadui ** Created methods for configuring graphic, single plot and matrix plot ** Wrote outer function for random HSV colors * Moved main and graph elements to a loader method, as was already for the pages * GUI connects are now inside class ** Added connect to disable wavelength and counts QSpinBox(es) if mode is changed (Single/Multiple) <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated wavelength <code>is_sorted</code> logic ** Now, instead of <code>all(equal(arr1, arr2))</code>, it is used <code>array_equal(arr1, arr2)</code> * Replaced <code>dtype</code> in <code>read_csv</code> parameter and added inside <code>to_numpy</code> method of DataFrame <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a01 <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Minor code organization
8	1963d6790e800b3e9ad678f6636fcc691bd08fa8	Mon Nov 9 19:29:17 2020	<p>Moved some GUI methods from main app to <code>env.gui</code> for better coding.</p> <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Moved <code>guimsg</code> and <code>guifd</code> -> <code>gui.py</code> <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Moved <code>changestatus</code> -> <code>gui.py</code>

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Received changestatus as extra function * Received guifd and guimsg as class methods <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a02
9	7c1a87c7288f09c20bc01c1f7aa5c24b7da25383	Thu Nov 12 19:37:58 2020	<p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Minor organization of variables * Added method for setting ranges and Titles for graph ** Method connected with activated signal of QComboBox (selg.gui.g_selector) * New doplot method created ** It reads current graph type selected and select appropriated title and plots * Graph spinbox (self.gui.g_current_sb) now plots graph after finished editing * Method spload now just change selector index and asks for plot <p>gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Replaced color creation in graph ** Now uses hls_to_rgb from colorsys and colors are themed with application (purple) * Added a new method for setting graph axis (setconfigoptions) ** Method connected with currentIndexChanged from QComboBox * Minor organization of variables and helpers <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added prototypes vectors for pca, pls, linear and temperature variables <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a03 * Changed graph selector names and added 2 extra types
10	e48cac17954d62e34c2bd28bda e40e73ac8270ab	Sat Nov 28 16:45:23 2020	<p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Created prototype for outliers * Minor code tweaks <p>gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added elements of page 2 (__init__ and loadp2) * Mode changer improved * Moved connects to proper method * Created method to enable and disable double spin boxes

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>based on selected radio button</p> <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a04 * Added menu instances ** File -> Load, save and quit entries ** Import -> References ** Export -> Multiple options (txt, xls and table) ** Help -> About * Many menu entries have custom icons (by Font Awesome) <p>doc</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added licence for Font Awesome Icons <p>pic/font</p> <ul style="list-style-type: none"> * Moved PT_Sans to folder <p>pic/icons</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added multiple SVG files to folder
11	4f2914de32f5fd0ac86a01991a954d5d0d28b3e9	Sun Nov 29 18:07:39 2020	<p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Connects for outliers apply button and double spin boxes * Corrected plot for outliers * Corrected dynamic box for imports (uses len of samples) * Added main method for outliers removal algorithm. Does not depends on mode (SAM or MAD) ** Needs some error handling <p>gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Disabled keyboard tracking for outliers criteria (needed to proper connect valuechanged in main app) * Changed name apply_out to apply_dot <p>imports.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Extra imports * Added outliers removal function (so far, just SAM, needs MAD) <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a05
12	aece6b16768c84b1b49ac16d00f62d38b89a4547	Mon Nov 30 21:58:05 2020	<p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Corrected dynamic box for MAD <p>imports.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Extra imports * Fully implemented revised MAD (now performance is

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>almost equal as SAM)</p> <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a06 * Enabled elements for SAM (page 2)
13	183171b459541 0df24b3c92cef0 d52d039fd6c57	<p>Tue Dec 1 19:55:33 2020</p>	<p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added try/except for major imports * Created function which opens file dialog for selecting an spreadsheet and checks references ** If number of rows is not equal as number of samples, says an error message ** Connected menu entry (load reference) with new function * Created new function to fully implement correlation spectrum with multi data ** Reference file is a spreadsheet with multiple columns, each for one element ** Plot engine updated to show Pearson, Zero and Average spectrum (from entire set) ** Tool button connected with function * Added timestamp to prints <p>imports.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Extra imports * Fully implemented correlation spectrum creation <p>gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added menu entry for reference load * Now all graph elements are disabled at start, and a graphenable method was implemented * Minor changes in splot, now using dark random colors and with clear as parameter * Minor changes in mplot, which can disable hsl if needed * Added getOpenFileName in guifd * Added method and connects for graph change buttons, minus and plus <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added another element to carry references (self.pearson_ref) <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a07 * Changed names for all menu/actions
14	26ad45395d2c1 8bfd00a7fcff627	<p>Fri Dec 4 17:40:36</p>	<p>Changes in files</p> <ul style="list-style-type: none"> * gui.py -> renamed to libssa_gui.py

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
	a6d4d66c554d	2020	<p>* libssa_gui.py -> moved from /env to /pic</p> <p>libssa.py * Minor code changes</p> <p>libssa_gui.py * Added elements for page 3 (peaks) * Organized connects as per page * Created changetable method for add and remove isortable rows ** When row is added, '#Peaks' default value is set as '1' * Created checktable method for signal emitted by cellChanged signal ** This method checks if values entered by user are string, float or int (based on column)</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0a08 * Added elements for page 3: Peaks and Fitting</p>
15	70b288b8275ad 25259981a28d4 3ce6d6628ff43c	Tue Jan 12 15:48:42 2021	<p>libssa_gui.py * Updated changetable method (now it properly adds and removes rows) * Created checktablevalues method for... check table values! ** This method is called when isoapply button is pressed ** It checks all values in table: element, wavelength (range and center) and number of peaks ** Values can not be empty, center must be inside range, and center must match number of peaks</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0a09</p>
16	6c3ca9fd63804c ef7931faea4564 895963f1cd5f	Fri Jan 22 17:24:30 2021	<p>libssa_gui.py * Checktable method now checks if an element is repeated on 1st column and warn users * Minor changes and corrections</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0a10</p>
17	1522c8c79bfefc 9e298e0b7c36e 09a6b985c590c	Mon Jan 25 18:27:08 2021	<p>LIBSSa version: 2.0 alpha 11</p> <p>ALL_FILES * Updated year to 2021</p> <p>LICENSE * Changed folder: root -> doc</p>

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added function isopeaks for peak isolation * Function receives wavelength, counts, and elements/peaks range in order to cut spectra * Multithreading fully functional <p>imports.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Changed PosixPath to Path in file declatarions <p>libssa_gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added widgets declarations for linear and normalize check boxes * Created connection for turing on and off norm based on linar correction * Updated checktable to properly adress empty values in element name (inside iso table 1st column) * Swaped "breaks" for "return False" in chacktablevalues, as in this way is easier to adress inconsistencies in main application <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Imports isopeaks from functions.py * Added connection when p3_isoapply is pressed * Updated doplot to acress particularities of isolated peaks data structure ** Same for setrange * Added peakiso method for page 3 ** It checks table data and perform isolation ** Results are passed to self.spec.wavelength_iso[elements] and self.spec.counts_iso[elements][samples] * Created prototype for peakfit method <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a11
18	109303d950d9b176e9f504462cc0d715a60d271a	Thu Feb 4 20:26:15 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 12</p> <p>equations.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Created new file * Added equation for basic Lorentzian <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Isopeaks now receives center list and adds values returned variables * Created prototype for fitpeaks function

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>libssa_gui.py * New import for strings punctuation * Wide restructure of checktable method (addressed extra error possibilities)</p> <p>libssa.py * Sends center list to isopeaks</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0a12</p>
19	c4bb6156cfe14567cd08db27ec96005ee71827f0	Fri Feb 5 18:25:45 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 13</p> <p>equations.py * Created functions for Lorentz shape (normal, fixed center and asymmetric variants) * Created residuals function</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0a13</p>
20	e31f2baa678395df7ef804798c737240593d9d61	Sun Feb 7 19:36:00 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 14</p> <p>equations.py * Added extra imports and organized them better * Created functions for Gaussian and Voigt(!) shapes (normal and fixed center variants) * Updated previous Lorentzian shapes * Moved residuals to -> functions.py</p> <p>functions.py * Received residuals from <- equations.py * Added fit_guess function to auto create guess vector for fittings</p> <p>spectra.py * Added new element for receiving fit results: counts_fit</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0a14</p>
21	74f4a22372ada870ece1004ff7aa45acd75bf975	Mon Feb 8 16:42:46 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 15</p> <p>functions.py * Corrected way new wavelength iso is created in isopeaks.</p> <p>libssa_gui.py * Created method for creating fit table by reading data from iso table</p>

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>libssa.py * Corrected the way center is sent to isopeaks</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0a15</p> <p>pic/icons * Added new icons, "plus" and "minus"</p>
22	7dd89cb0607c09c034dc98232c4a9c21899282e5	Tue Feb 9 19:52:31 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 16</p> <p>functions.py * Minor update in fitpeaks</p> <p>libssa_gui.py * Checktablevalues now receives as parameter the values of lower and upper wavelengths of spec.wavelength ** With these values, now is checks if user entered iso range inside spectra range ** Shows an error message in case of errors * Minor update in names of shapes for fit table</p> <p>libssa.py * Now imports fitpeaks from functions * Created minimal functional operations for peakfit * Added error function for load spectra (!) ** New error is inside spload, and error signal is connected to this function ** If an error occurs, shows the exception type and error message ** Also, tells user to try change and/or header (commonly main causes for import errors)</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0a16</p>
23	17f75a754955fd8abb4a3c902c3286ed94804725	Wed Feb 10 19:32:47 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 17</p> <p>equations.py * Added boundaries for asymmetry: needs to be between 0.2 and 0.8</p> <p>functions.py * Extra imports * Now residuals return zero for trapezoidal rule shape * Added val input type for fit_guess * Corrected fig_guess to create guess correctly for</p>

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>asymmetric lorentzian</p> <ul style="list-style-type: none"> * Created equations_translator to return a dict with necessary data for fit * Updated fit peaks to a proper functional version ** It woks only for mean 1st for now ** It returns a special structure with vectors for fit (will be changed in near versions to return more data) ** TO IMPLEMENT: Multi Threading! <p>libssa_gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Imported mkBrush from pyqtgraph * Updated splot to do scatter plot (with brush instead of pen) * Checktablevalues now raises error if user tries to isolate data before loading spectra * Added translator for mean1st radio button <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated dopleot to address fitted peaks graphics (same for setgrange) * Peakfit method now is minimally functional, getting result from fitpeaks <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a17
24	67c9fa09e7cc38db009b511ca5bc9af72d500fcf	Thu Feb 11 19:19:47 2021	<p>LIBSSa version: 2.0 alpha 18</p> <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Extra imports * Moved position for fit guess * Created two new siblings functions: fit_results and fit_values ** fit_results receives the optimized parameters and return every result from least_squares ** fit_values receives individual data for peaks and returns height, width and area of peak * Now, fitpeaks calls fit_results for organizing data ** Added more elements to returned array (3 -> 6) <p>libssa_gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Imported mkPen from pyqtgraph (needed for plot width) * Did some updates in splot in order to properly shows fit spectra ** Added 2 extra parameters: name and width ** MAYBE I'll create another method for fit plots... still thinking about it

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated doplot to [better] address fitted peaks graphics ** Organized data according to new data inside self.spec.counts_fit ** Added a legend for plot (original data, residuals, each peak and total) <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a18
25	fb6df21d188b9b4f2c4611a71c8af2c97b606838	<p>Tue Feb 16 18:14:51 2021</p>	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 19</p> <p>equations.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated Lorentzian equations to better address performance <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated fit_guess to create guesses using a ratio ** Now the guesses are more accurate, what impacts in performance during least_squares * Changed input for least_squares in fitpeaks ** Reduced tolerance for (f, g, x)tol from 1e-8 to 1e-7 ** Added max_fev as 1000 (evaluations before declaring non convergence) <p>libssa_gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Created fitplot method, to address plot from fit more polished ** It receives the fitresults parameter, and condenses all needed plots ** Still need to show extra information. (TO DO!) <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Changed inner plots to calls fitplot from gui <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a19 * Fix inclination pre-selected as default * Norm pre-enabled as default
26	b040b5c50ad313797401d510869011c2b6fc7be9	<p>Thu Feb 18 18:01:45 2021</p>	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 20</p> <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated fit_results ** Now the results are a list of tuples instead an array ** Returns the shape * Increase fit_peaks inner array from 6 to 7 (because of the extra shape parameter)

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>libssa_gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * New imports: numpy std and pyqtgraph textitem * Multiple updates to fitplot ** Added doctype ** Organizes better the variables ** Creates a box with multiple information of the fit, including shape, results and RMSD (root mean square deviation) *** Box need to proper show values for Trapezoidal (TO DO) <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a20
27	68848ad2783fee7d692cff592e5d950213799503	Thu Feb 25 17:08:54 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 21</p> <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Extra imports * Implemented area first method for fitpeaks * Inserted progress signal in fitpeaks <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Changed variable from counts_fit to fitresults <p>libssa_gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Organized fitplot to proper address box report if area1st and/or trapezoidal was selected <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Implemented worker/multithreading for peakfit ** However, seems like the effect is minimal (needs more investigation in the future) <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a21
28	fdf6291644f98495daf7db8ab5c2b5624c6b60c5	Mon Apr 12 19:02:19 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 21</p> <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Renamed element prearson_ref to just _ref_ <p>libssa_gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added translator and connects for page 4 elements * Created curvechanger do enable and disable combobox for normalization (calibration curve) * Changed index in setgoptions for Calibration curve and PCA/PLS

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>* Created setpeaknorm method to add items to peak_norm_combo</p> <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added extra imports * Implemented prototype method for page 4, docalibrationcurve, connected with the apply button in page 4 * Replaced self.spec.pearson_ref -> self.spec.ref in the code * Reorganized indexes in setgrange * Removed 'as_posix' in the code for Path elements (Windows/Linux better compatibility) * Loadrefcorrel now creates elements lists for calibration curve combo box (TODO: change the name of this method) * After peak fitting is done, the combo boxes in p4 are populated (peaks and norm_combo) <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Swapped pages: Calibration Curve <-> PCA/PLS * Added gui elements for page 4: Calibration curve * Updated version: 2.0a22
29	87b2a00f09d237bd64a0aa240a3f23204cea94d7	Tue Apr 13 17:31:01 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 23</p> <p>MAJOR CHANGE: In this version I've decided to start to work in a new branch namely "updating_spectra_object", as I realized that some of the strictures were starting to become more and more complicated to deal as complexity/modules were added.</p> <p>After some thought, I opted to use dictionaries to better store the elements in the Spectra object. Now, every major global variable, for example, "wavelengths" have two or more keys (in this case, 'Raw' and 'Isolated'). Spectra-wise information are in "samples" variable, containing the keys 'Count', 'Name' and 'path', and so on...</p> <p>This will take some time to finish because all functions that operates in those objects must be rewritten. But in the end everything is going to be fine. ;-)</p> <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Major update. Changed names of almost every global variable * Added clear method * Added prototype methods for load and save * Changed objects from worker.py to here. Also, made some tweaks in the Worker and WorkerSignals objects (still testing)

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>worker.py * Minor changes (will be removed eventually)</p> <p>imports.py * Updated load and outliers functions to properly work with the new structures</p> <p>libssa.py * Replaced Worker import from worker.py to spectra.py * Updated functions until page 2 to work with the new Spectra object ** doplot (will need further updates) ** setgrange (will need further updates) ** spopen ** spload ** outliers ** loadrefcorrel (TODO: change name in the next commit) ** docorrel</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0a23</p>
30	ffd790688d92480417bc78e3286a0760a966ce00	Wed Apr 14 18:54:16 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 24</p> <p>spectra.py * Split self.fit into two parts: ** self.isolated: contains count, element, center, upper and lower keys ** self.fit: contains area, width, height, shape, nfev, convergence, data and total keys</p> <p>functions.py * Removed List typing inside imports * Isopeaks was adjusted to address new Spectra objects ** Now it returns also elements, lower, upper and center as numpy arrays * Fitresults was updated to return: data, total_fit, heights, widths and areas ** Older fields were depreciated * Started to work on fitpeaks to proper address the new Spectra object ** Returns were changed to: nfev, convercence, data, total, heights, widths and areas (as numpy arrays) ** As fitresults changed, many parts of the function needs updates ** For now, mean1st into single peak was tested ** TODO: area1st and multiple peaks</p>

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Peakiso now is fully functional with new Spectra object ** Updated doplot to properly plot data based on new data structures. *** Also changed strings in plots using format * Started to work on peakfit to use new Spectra <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a24
31	2f942b2178a80 b5cefb4da442c 188717f9d765b	Fri Apr 16 21:14:40 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 25</p> <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added 'NSamples' key to self.isolated <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Fitresults now create raw numpy.zeros to return heights, widths and areas * Fitpeaks had MANY changes in how data are stored ** It now returns shape ** Changed pre-allocation of nfevs, convergences, data, total, areas, widths and heights ** Tested on mean1st so far, but for every shape and multiple peak fitting *** Size of elements may vary depend on how many peaks are being fitted *** Now it creates numpy.zeros arrays **** For nfevs and convergences it is plain vector (1D) **** For data and total it is a cube (3D) **** For areas, widths and heights it is a matrix (2D) * TODO: area1st and multiple peaks <p>libssa_gui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Fitplot received some updates to work with the new Spectra object * Instead of just one parameter, now function has many ** ndarray: wavelength_iso, area, width, height, data, total ** str: shape ** int: nfev ** bool: convergence * Adjusted inner elements for plotting to new data structure <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Changed loadrefcorrel name to loadref * Peakiso saves spec.isolated['NSamples'] value * Peakfit now gets returned values and stores in spec.fit structure dict (Spectra object)

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>** Doplot updated to use this new variable * gui.p4_peak now uses spec.isolated['Element'] as item constructor</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0a25</p>
32	76230c5b9df1354d1c276a4968be3320d9bb5e32	Sat Apr 17 19:56:24 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 26</p> <p>spectra.py * Added 'AreaSTD' key to self.fit</p> <p>functions.py * Fitpeaks is now fully functional when user chooses area1st * Now it returns also an array for area_std</p> <p>libssa_gui.py -> libssagui.py * Fitplot received as parameter teh value for area_std * Made some adjustments regardless the fitbox ** Updated how strings are created, and added a row for area_std (is not null) ** Better adjust of anchor position, as now it is outside the main data by a 1/20 factor of axis size</p> <p>libssa.py * Doplot (fitplot call) sends also self.spec.fit['AreaSTD'] * Disabled some prints (commented so far; will be removed after other tests)</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0a26</p> <p>worker.py -> Deleted</p>
33	703bd0b85bb4d96f0d23cf876a1b5faa98cd9cd3	Mon Apr 19 21:45:50 2021	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 27</p> <p>Rebased "master" from "updating_spectra_object" Now program is fully updates with Spectra object, with dicts and a more easy-to-track data structure</p> <p>equations.py export.py spectra.py libssagui.py libssa.py * Minor updates</p> <p>spectra.py * Added 'AreaSTD' key to self.fit</p>

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added docstring for each function so far * Updated the code and comments * Updated fitpeaks ** Bug when tried use Trapezoidal rule fit when more than one peak as entered ** Added extra commentaries explaining some data structures ** Created elements as array rather than doing so before returning <p>imports.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added docstring for each function so far * Updated the code and comments <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a27
34	67405ee7cbff3c6eb6a54354fbf6ce66bc3f5d10	<p>Wed Apr 21 18:43:45 2021</p>	<p>LIBSsa version: 2.0 alpha 28</p> <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * self.ref properly created with an empty DataFrame <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Had to do A LOT of work to figure out a bug when tried to access the values for more than a single isolated peak ** Inside isopeaks, discovered that returnnet center has to be initialized as array(dtype=object) ** Inside fitpeaks, much more had to be done/tested. In short lines: <ul style="list-style-type: none"> *** Needs to use len(c/center) instead c/center.size *** Can not use arrays for data, total, areas, widths and heights. Structures must be created as list. By preference, I opted to return tuples instead lists <p>libssagui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Created peaknormitems as global variable. This will be useful when dealing with model with normalized peaks * Added translators for the new p4_npeak SpinBox * Setpeaknorm will also set range for p4_npeaks, based on value in p3_isotb (column 5) <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Extra imports (np.where) * Swapped position of linear in doplot (not functional yet) * Spectra object now is cleared everytime new samples are imported * Updated and implemented minimal functional version os

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>docalibrationcurve</p> <ul style="list-style-type: none"> ** Only for "no norm mode" ** Gets values from areas/intensities (after fit) and reference (from file) ** User can select inside GUI: the element and the peak for the linear model, reference, and parameter (areas/intensities) * TODO: Implement the linear model itself, adding values inside self.spec.models['Linear'] <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a28 * Added QSpinBox for selecting the peak for calibration (Page 4)
35	4556c79b4b3cf4 0bf8a6ae7e55ab 3b571073401b	Sat Apr 24 12:17:23 2021	<p>LIBSSa version: 2.0 alpha 29</p> <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Depreciated self.models['Linear'] to a more complex structure to store values from linear models. In this case, self.linear <p>imports.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Refcorrel nox gets the first column as index <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * New imports (sklearn) * Created linear_model function ** It receives the reference, parameters to be used in the model (areas or heights), and also the parameters for nomalization ** The function has 3 modes: no normalization, normalization by specific peak, or normalization by all peaks isolated by the program ** Model is made using LinearModel from sklearn library ** Function returns reference, predicted values, R2*, RMSE*, slope* and intercept* (* arrays if all mode is chosen) <p>libssagui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated logic for mode changer signals (enable or disable an element based on checkbox or radiobutton) * Added new type inside guimsg: reference. This type returns a template DataFrame, to assist users when loading reference spreadsheet * Added new connection when p4_pnorm_combo changes its index (or user does so) ** The method setnpealsnorm updates the range for the

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>new spinbox added to the gui (to select the peak of an element as base for normalization)</p> <ul style="list-style-type: none"> * Finally, created linplot, a method to plot results from linear model ** It plots two curves: ref/pred and ref/ref ** Also shows a box containing the parameters of the linear plot: slope, intercept, R2 and RMSE * (for some odd reason, had to add two g.autoRange) <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Extra imports (linear_model from functions.py) * Loadref now shows a special message for users when trying to import reference into program ** Now a message containing instructions and a proper template spreadsheet are shown inside a messagebox ** This will minimize errors in reference importations (although it is kinda annoying) * Changed position of setgrange (now is before doplot) * Updated how plots are called in the application ** Depreciated self.ranged variable ** Now, when a operation is finished, the program changes g_selector current index and then calls setgrange ** Setgrange updates the ranges and calls doplot (this is much cleaner then the old way) ** Also, the plot is updated when user selects new element of combobox from the GUI (better behaviour as well) * Created fully functional docalibrationcurve method ** It calls linear_model with proper parameters, and the returned values are updated into self.spec.linear * Doplot updated to address linear models fits <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0a29 * Added QSpinBox for selecting the peak for normalization (Page 4) * Replaced 'Intensities' for 'Heights' (Page 4)
36	134f6a1138fae7 2aa8a8b123d85 5703175cbd225	Mon Apr 26 22:19:16 2021	<p>LIBSsa version: 2.0.1 beta 1</p> <p>MAJOR Update: Program now enters Beta stage! 2.0 alpha 29 -> 2.0.1 beta 1</p> <p>I've decided to change the release channel because now one can use the program and get true results from it. The expected line of development is:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Beta: PCA -> PLS -> Plasma Parameters ---> RC (release candidate) [2.0.2] * RC: Export data (XLSX and ASCII) -> Load and save environment ---> Release [2.0.3]

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>spectra.py * Now self.isolated has a 'Noise' parameter. This will store the noise of peaks (for limits of detection and quantification)</p> <p>functions.py * Isopeaks now performs the calculation of the noise for each isolated peak ** It uses the 20% of the peak in the beginning and in the end to calculate the standard deviation of the noise (minimum value are 2 points) ** The result is stored into a 3D array (len(elements), len(samples), 2) * Added docstring for linear_model * Linear_model receives noise and calculates sigma parameter ** Sigma is used to calculate LoD (Limit of Detection) and LoQ (Limit of Quantification) ** Main sigma is calculated using as base the sample with lower value of the reference ** If the linear model is based on normalization ('peak norm' or 'all norm' modes), a normalized sigma is also calculated *** The LoD and LoQ for normalized models uses normalized sigma for correction ** Function returns the arrays of LoD and LoQ</p> <p>libssa.py * Peakiso gets noise return from result from isopeaks and saves in self.spec.isolated['Noise'] * Docalibrationcurve now sends noise to linear_model and gets value from the returned into self.spec.linear['LoD', 'LoQ']</p> <p>libssagui.py * Added 2 lines in the plot box with the values of LoD and LoQ</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0.1b1</p>
37	e9ab747f346364873a0d93a7588bb5992f4d7adb	Wed Apr 28 17:31:56 2021	LIBSsa version: 2.0.1 beta 2 functions.py * Modified title of plot (linear_model) to use subscript, X_n , instead $X-P_n$ (X = element, n = peak number)

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>* Changed how sigma is created for normalized models (now uses average) [may need some extra thinking...] * Added new mode, 'Equivalent peak' ** This mode uses parameter = $p1 * p2 / (p1 + p2)$, and same for sigma/noise</p> <p>libssa.py * Added mode option for 'Equivalent peak'</p> <p>libssagui.py * Added translator for new radiobutton (every equivalent peak)</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0.1b2 * Added radio button for equivalent peak model ** Button was added to button group p4bg2</p>
38	34ece0335bba9 db258f8507263 bff2232a4ab01e	Sun May 9 18:21:48 2021	<p>LIBSSa version: 2.0.1 beta 3</p> <p>functions.py * Extra import from numpy and sklearn (PCA) * Isopeaks now normalizes the noise value for norm mode * New function pca_scan ** Gets attributes and scans minimum components for PCA containing +95% of variance ** If requested, also normalizes the attributes * New function pca_do ** Gets the final attributes (may have been normalized by pca_scan) ** With the number of components (user defined), returns the transformed data and the loadings</p> <p>imports.py * Added openpyxl as import and default engine for read_excel</p> <p>spectra.py * Removed PCA key from self.models and created an entire new global variable, self.pca ** It contains: 'Mode', 'OptComp', 'ExpVar', 'Attributes', 'Transformed' and 'Loadings' keys</p> <p>libssagui.py * New imports * Added translators and elements for PCA in Page 5 * Created new legend object for graphic * Updated axis in setoptions (pca=5)</p>

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<ul style="list-style-type: none"> * Removed legend creation in fitplot * Updated pretty colors to return tuple if number of colors == 1 * Created pcaplot function ** Based on index and operation mode, do the appropriate plot for PCA ** Will handle idx==0 (cummulative variance) and idx==5 (loadings) plots libssa.py * Extra imports * New connects for Page 5: "PCA Scan" and "PCA Do" * Doplplot received some updates ** Legend now is cleared in the beginning of doplplot ** Fit plot does not adds legend anymore ** Created actions for plotting PCA data *** For PCA plots, a border is draw around legend *** If idx in (0, 4), plot is passed to gui.pcaplot *** For other options, plots are made inside module **** PCA data are expvar, transformed and loadings * Adde methods for Page 5 (PCA/PLS) * For now, just PCA is implemented * Two functions were created: ** pca_perform_scan: that handles input from program and user, and creates appropriated attributes matrix (rows = samples) ** pca_do: gets result from scan, plus user entry for number of components, and actually does the PCA ** After steps are done, setgrange is called (and also doplplot) * Minor update in the init [row 651] (using program root as Path.cwd()) requirements.txt * Added compatible versions for libraries * Removed: xlsx * Added: matplotlib, sklearn libssa.ui * Updated version: 2.0.1b3 * Swapped Single and Multiple modes in import spectra (Page 1), and toggled Single as default * Added main elements for PCA (Page 5)
39	c07ea42fe8a292e1e9c9bbfbd90165d6dda2c7f	Sat Jun 19 13:54:45 2021	<p>LIBSsa version: 2.0.1 beta 4</p> <p>libssagui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * New menu entry for export correl

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>* Added option for getSaveFileName in guifd</p> <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Extra imports * Implemented new section for Menu methods ** Created export correl method, connected with the new menu entry *** It exports data from correl spectrum and saves a DataFrame/Spreadsheet *** Each row is a wavelength and each column a Pearson for specific parameter (reference) <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0.1b4 * Added new menu entry for export: Correlation Spectra
40	3b6c409e9cd49 306c88cbb6c91 82107aec3f4a43	Fri Jul 23 11:52:29 2021	<p>LIBSsa version: 2.0.2 beta 1</p> <p>MAJOR Update: Changed main GUI library from PySide2 --> PySide6</p> <p>Because of this, I decided to change the roadmap. Now, the expected roadmap is:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Beta: PLS -> Plasma Parameters ---> RC (release candidate) [2.0.3] * RC: Export data (XLSX and ASCII) -> Load and save environment ---> Release [2.0.4] <p>LICENSE</p> <ul style="list-style-type: none"> * Moved from doc to root <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * PySide2 -> PySide6 replacement * Replaced import error message ** Added instructions for libopengl0 (dependency of PySide6) <p>libssagui.py, functions.py, imports.py, spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * PySide2 -> PySide6 replacement <p>libssa.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated version: 2.0.2b1
41	0d3fa00da6a5a8 375ba5e7a31e5 9bb764b28fd9a	Mon Mar 21 22:59:21 2022	<p>LIBSsa version: 2.0.2 beta 2</p> <p>Expected roadmap:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Beta: PLS [2.0.3] -> Plasma Parameters [2.0.4] ---> RC * RC: Export data (XLSX and ASCII) [2.0.5] -> Load and save environment [2.0.6] ---> Release

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>* Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0]</p> <p>Medium update: started to work on FSN (Full Spectrum Normalization) during spectra importation (Page 1)</p> <p>imports.py * Added parameter for FSN * Prototype in single mode for FSN (all modes: Area, Norm, Max and IS) TODO: finish implementing and adding it to Multi mode</p> <p>libssa.py * Implemented calls for FSN parameters and added it to load function ** Minor data checks before FSN</p> <p>libssagui.py * Added variables, translators, connects and configs for FSN</p> <p>libssa.ui * Created objects for FSN (Full Spectrum Normalization) during Page 1 (imports) * Updated version: 2.0.2b2</p> <p>requirements.txt * Updated values (maybe I'll change again later in final revisions)</p>
42	9cc4a8047cd88d6dd5807c0ae5e32bd77f3b8d3a	Tue Mar 22 21:54:57 2022	<p>LIBSsa version: 2.0.2 beta 3</p> <p>Expected roadmap: * Beta: PLS [2.0.3] -> Plasma Parameters [2.0.4] ---> RC * RC: Export data (XLSX and ASCII) [2.0.5] -> Load and save environment [2.0.6] ---> Release * Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0]</p> <p>imports.py * Finished implementing FSN to Single and Multi mode * Added try/except for outliers</p> <p>libssa.py * Fixed error in spload (wrong call to worker signals error function wrapper) * Fixed error in FSN (wasn't running except for IS) * Added error callback for outliers ** Minor data checks before FSN</p>

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>libssagui.py * Added variables, translators, connects and configs for FSN</p> <p>libssa.ui * Updated version: 2.0.2b3</p>
43	be1b9ffa20903be665fc3ce261bc cbeff4939bf2	Wed Mar 23 21:14:14 2022	<p>LIBSsa version: 2.0.2 beta 4</p> <p>Expected roadmap: * Beta: PLS [2.0.3] -> Plasma Parameters [2.0.4] ---> RC * RC: Export data (XLSX and ASCII) [2.0.5] -> Load and save environment [2.0.6] ---> Release * Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0]</p> <p>libssa.ui * Properly renamed gui elements in page 5 (PLS part) to start programming those elements</p> <p>libssagui.py * Created translators for p5/PLS * Corrected some names for p4 combo boxes</p> <p>libssa.py * loadref now also adds columns into p5/PLS calibration combo box * When PCA is complete, now changes widgets for PLS part (labels and start button)</p>
44	3f494c6cc06ef71a01ab47d59ac 59b66e6f86844	Sun Apr 3 20:38:20 2022	<p>LIBSsa version: 2.0.2 beta 5</p> <p>Expected roadmap: * Beta: PLS [2.0.3] -> Plasma Parameters [2.0.4] ---> RC * RC: Export data (XLSX and ASCII) [2.0.5] -> Load and save environment [2.0.6] ---> Release * Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0]</p> <p>functions.py * New import for PLSRegression * New prototype function to perform PLS</p> <p>spectra.py * Moved base to class variable (cls instead self) * Updated self.pls variables in a better format (similar to linear)</p> <p>libssa.py * loadref moved to menu methods (removed from page 2)</p>

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<ul style="list-style-type: none"> * Updated elements to save in pca_do * Created prototype for pls_do
45	21f6e9caa0a695 51e128ce66a70f7ea6184d6e8b	Mon Apr 25 22:01:22 2022	LIBSsa version: 2.0.2 beta 6 Expected roadmap: <ul style="list-style-type: none"> * Beta: PLS [2.0.3] -> Plasma Parameters [2.0.4] ---> RC * RC: Export data (XLSX and ASCII) [2.0.5] -> Load and save environment [2.0.6] ---> Release * Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0] functions.py <ul style="list-style-type: none"> * New import for numpy and sklearn.model_selection * Proper function to do pls (needs testing) spectra.py <ul style="list-style-type: none"> * Added new parameters for self.pls, following the ones in pls_do function (inside functions.py) libssagui.py <ul style="list-style-type: none"> * Created plsplot method, which gets the self.spec.pls dict and does plotting (cv mode) TODO: implement blind mode and test/improve plot libssa.py <ul style="list-style-type: none"> * Now, pls_do actually calls a pls model * Returned values populates self.spec.pls * Graph elements and self.setgrange are called * Doplots now calls gui.plsplot with proper parameters
46	4f3ea6202efca5ba3489eef1f9e29445fb1e2693	Wed Apr 27 22:08:42 2022	LIBSsa version: 2.0.3 beta 1 Milestone achieved! PLS implemented! (minimal, but working) Expected roadmap: <ul style="list-style-type: none"> * Beta: Plasma Parameters [2.0.4] ---> RC * RC: Export data (XLSX and ASCII) [2.0.5] -> Load and save environment [2.0.6] ---> Release * Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0] functions.py <ul style="list-style-type: none"> * Reorganized pls_do and bug fixes libssagui.py <ul style="list-style-type: none"> * Discovered bug in splot that wasn't accepting column vectors for plot. Added reshape(-1) to x and y * Corrected ResizeMode for QTableWidgetItem (from

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>SetSizeMode -> SectionSizeMode)</p> <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Replaced wrong comparison for self.spec.base (== -> is) * Added connect for pls_do (from gui button)
47	c418c19eef9bfaf f5856a0411e12c 4be090c56c6	<p>Mon May 2 21:11:20 2022</p>	<p>LIBSsa version: 2.0.3 beta 2</p> <p>Expected roadmap:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Beta: Plasma Parameters [2.0.4] ---> RC * RC: Export data (XLSX and ASCII) [2.0.5] -> Load and save environment [2.0.6] ---> Release * Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0] <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * cv_r2 now returns the max value <p>libssagui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added proper box for plot results in plsplot * Corrected ReziseMode for QTableWidgetItem (from SetSizeMode -> SectionSizeMode)
48	15d92ec84bc54 9a13234a86d64 b22d627ddddd4 f	<p>Fri Aug 12 15:47:17 2022</p>	<p>LIBSsa version: 2.0.3 beta 3</p> <p>Expected roadmap:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Beta: Plasma Parameters [2.0.4] ---> RC * RC: Export data (XLSX and ASCII) [2.0.5] -> Load and save environment [2.0.6] ---> Release * Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0] <p>WARNING: Minor change in roadmap, since in this commit I've started the development of data exportation</p> <p>export.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Created the first 2 functions for exportation * export_raw: after loading sample, can export data in single format * export_pls: export models, metrics and predictions for PLS Regression predictions <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Commented subtract by minimum in isolation <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added "Att", "Samples" and "BlindPredict" as keys for self.pls * Method clear now saves a backup of self.pls if a model is created (basically, for validation/blind predictions)

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>libssagui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added new translators for each export menu item/QAction * Corrected lists in setgoptions (graphics labels and units) * Removed redundant g.clear() methods (since it is called before in the main application) * plsplot now is actually plotting a blindprediction, using Bars instead of common line/scatter plot <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Created connects for each export menu entry * Created function export_mecanism, which will adress each type of exportation * For now, implemented main method base elements (gui calls, errors handling) * Implemented export for RAW and PLS data * Corrected doplot * Was not properly calling setgoptions in PLS option/elif * Corrected titles in PLS option * Method pca_do now saves in self.spec.pls['Att'] instead of old 'Parameters' * Method pls_do now saves correct data, including samples names, and updates GUI elements for prediction * Created new method pls_predict, which uses calibration model for blindpredictions (this method is connected with the start prediction button)
49	835b32dbb156fe30f268b9d71d406417d41550d3	Tue Aug 16 23:24:53 2022	<p>LIBSsa version: 2.0.3 beta 4</p> <p>New roadmap:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Beta: Export data (XLSX and ASCII) [2.0.4] -> Load and save environment [2.0.5] * RC: Plasma Parameters [2.0.6] (calc and export) * Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0] <p>export.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * New imports * Created new functions to export data: * export_raw: not new, but now can manage outliers removed spectra * export_iso_table: saves just the data in the isolation table * export_iso_peaks: export each shoot for each peak saved (high demand on RAM) * export_fit_peaks: saves all original and fitted data for peaks * export_fit_areas: saves report of peak fitting (need better performance)

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>* export_linear: saves data regarding linear models</p> <p>* export_pca: saves all pca data, including loadings and scores</p> <p>* resize_writer_columns: helper function to style Excel Writer</p> <p>spectra.py</p> <p>* Added "Element" in self.linear</p> <p>libssagui.py</p> <p>* Added new menu entry for export_peak_fitted (and translators)</p> <p>* Updated translators for menu entries that needed</p> <p>libssa.py</p> <p>* Updated connects and dicts in export_mechanism (corrected name as well)</p> <p>* Also added new mode options to work with the new export.py functions</p> <p>* Added some dumps to check structures (will delete later)</p>
50	c2178ca342112247bfb0684d9e5838ab9781c3dc	Wed Aug 17 11:36:21 2022	<p>LIBSSa version: 2.0.4 beta 1</p> <p>MILESTONE: Finished data exportation, now moving forward into save environment.</p> <p>Expected roadmap:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Beta: Load and save environment [2.0.5] * RC: Plasma Parameters [2.0.6] (calc and export) * Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0] <p>export.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * New imports * Huge performance leap in export_fit_peaks, as now dataframes are created with a matrix, instead by appending columns * Moved export_correl from main program to here, properly using the export_mechanism and resizing writer columns * Created template for export_tne (plasma temperature and electron density) <p>libssagui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added new zero-plot for pca/loadings <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated export_mechanism to better address correlation spectrum

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			* Removed pickle dumps
51	2ad2bb12dfd2f3678dc3fb16182f761171190c85	Wed Aug 17 16:45:24 2022	<p>LIBSsa version: 2.0.5 beta 1</p> <p>MILESTONE: Finished saving and loading environment. This includes all spectra data, including reference and iso table.</p> <p>Expected roadmap:</p> <ul style="list-style-type: none"> * RC: Plasma Parameters [2.0.6] (calc and export) * Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0] <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added new entry in self.isolated do store iso table <p>libssagui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added menu entries for load/save environment <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * New imports: lzma (compression) and psutil (check RAM usage) * New class variables to deal with ram usage * Created method self.environment, to address saving and loading spectra environment * It is connected with the File/Menu entries * Has two modes, 'load' and 'save' * 'Save' mode warns user of how much RAM are available and about the process maybe taking a long time * 'Load' mode is faster, uncompress data and properly enables gui elements (such as buttons and iso table) * Method peakiso/result() now constructs a DataFrame with data in the iso table (this DF is used in load environment)
52	55071af82a95294ff13b60caa00b9a49e182a391	Wed Aug 17 23:42:57 2022	<p>LIBSsa version: 2.0.6 RC 1</p> <p>Expected roadmap:</p> <ul style="list-style-type: none"> * RC: Plasma Parameters [2.0.6] (calc and export) * Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0] <p>ion.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added new file (json-like) containing all values for 1st order Ionization Energies (from NIST) <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added new entry in self.plasma to store DFs for tne table <p>libssagui.ui/py</p>

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<ul style="list-style-type: none"> * Added keyboard shortcuts for menu * Added new elements for Plasma Parameters (Temperature and Electron Density) * 2 labels, one combo box, one table widget and finally a push button * Created translators and connects for the new items * Created methods to deal with those new elements * update_tne_values: gets values from ion.py and adds in the combo box + label. Also, is connected with the signal of the combo box, changing data with index * check_tne_table: checks if cell value is in order with column parameters. If not, restores previous value * Above methods are linked with spectra.plasma['Tables'], being one DF for each element in ion.py. Those DFs are used to store and (eventually) save tne table environment <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added with_suffix to path in export_mechanism, in this way, even if user deletes extension, the correct one will still be used * Also, added some change statusbar to warn user * In peakfit, now there's a call to update_tne_values
53	77994ad231185 a74822efb05070 29bca7141178f	Thu Aug 18 14:22:40 2022	<p>LIBSSa version: 2.0.6 RC 2</p> <p>Expected roadmap:</p> <ul style="list-style-type: none"> * RC: Plasma Parameters [2.0.6] (calc and export) * Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.1.0] <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Created prototype function for T/Ne calculations <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added new entry in self.plasma to store the current element in use <p>libssagui.ui</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added menu entries for importing iso and tne tables * Added new combo box in page 6 order to get what parameter will be used for T/Ne calculations <p>libssagui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Main class now inherits from QMainWindow * Added translators and connects for new items (menu and combobox in page 6: T/Ne) * Extra error handling syntax in loadui * Method update_tne_values only creates dfs if none was created before; also, it sets row count to 0 before

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>populating the T/Ne table</p> <ul style="list-style-type: none"> * New method update_table_from_spreadheet * Receives the mode (Iso or TNe) and spreadsheet location * If al is fine with column names, constructs the table <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Improve error message when loading ui file * New menu entries (imports) are connected to new method spreadsheet_to_table * This method is just a bypass to get filedialog * Also, shows warning regarding importing T/Ne table * Method environment nows updates values for T/Ne Dfs and tables, if saved in self.spec.plasma * Created method calc_t_ne, which checks is all is fine with the T/Ne table and then call main function (method connect with start button in p6)
54	a8a202a4ae0d9a 438e9421a4263f 1f7f4be31e5f	Thu Aug 18 17:16:44 2022	<p>LIBSsa version: 2.0.7 Pre-Release</p> <p>MILESTONE: Plasma parameters (calculation and data exportation) are finally done! Now, moving in better organizing data, minor performance improvements, write README.md, adds proper LICENCE, etc.</p> <p>FINAL roadmap:</p> <ul style="list-style-type: none"> * Pre-Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.0.99] * Launch: 2.1 <p>functions.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Extra imports * Actually created tne_do algorithym * Gets all data from the GUI and calculates plasma temperature and electron density * Returns curves (for plots) and DF report (exportation) <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Better organization of self.plasma parameters * 'Ln': y-values (ln combination of parameters) * 'En': x-values (difference between energies) * 'Fit': adjusted line (slope and intercept are used to obtain data) * 'Parameter': stores parameter used, being 'Area' or 'Height' <p>export.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Actually created export_tne method * It receives data from GUI (spectra.plasma) and creates 2

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<p>DFs</p> <ul style="list-style-type: none"> * One mainly swaps the 'Report' from plasma * Another gets all curves from each Saha-Boltzmann plot * TODO: improve performance <p>libssagui.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Updated axis labels for Saha-Boltzmann energy plot in setgoptions (ci == 8) * Created saha_b_plot method, for showing the Saha-Boltzmann plot <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Added file name in the message after loading environment * Implemented call of export_mechanism for Saha-Boltzmann * Updated title and plot call in doplot for S-B * Method calc_t_ne is now getting properly the result from tne_to (from functions) , and saving values in self.spec.plasma * Minor changes and corrections in the code <ul style="list-style-type: none"> * Created saha_b_plot method, for showing the Saha-Boltzmann plot * Added translators and connects for new items (menu and combobox in page 6: T/Ne) * Extra error handling syntax in loadui * Method update_tne_values only creates dfs if none was created before; also, it sets row count to 0 before populating the T/Ne table * New method update_table_from_spreadheet * Receives the mode (Iso or TNe) and spreadsheet location * If al is fine with column names, constructs the table <p>libssa.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Improve error message when loading ui file * New menu entries (imports) are connected to new method spreadsheet_to_table * This method is just a bypass to get filedialog * Also, shows warning regarding importing T/Ne table * Method environment nows updates values for T/Ne Dfs and tables, if saved in self.spec.plasma * Created method calc_t_ne, which checks is all is fine with the T/Ne table and then call main function (method connect with start button in p6)
55	6216a18cc87ae52404b69c5e926	Sat Aug 20 12:16:16	LIBSSa version: 2.0.8 Pre-Release

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
	8f2ec5f0d1dc7	2022	<p>FINAL roadmap: * Pre-Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.0.99] * Launch: 2.1</p> <p>Global modifications * Added updated headers and Copyright notice in each <code>_py_</code> file * Added/revised docstrings for each module inside <code>_env_</code> folder * Restructured file locations to a better/simpler way</p> <p>requirements.txt * Updated versions of libraries * Added markdown lib</p> <p>README.md * Wrote the 1st version of readme file * Contains software description, how to install and features TODO1: add a method to show readme inside gui/help TODO2: saves a new html based on readme file</p>
56	e91f4c332e00af 179f5980e317be dcbe8de73cc1	Sat Aug 20 13:44:55 2022	<p>LIBSsa version: 2.0.9 Pre-Release</p> <p>FINAL roadmap: * Pre-Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.0.99] * Launch: 2.1</p> <p>libssa-repository-open-graph.png * Added open graph picture (uploaded to GitHub as well)</p> <p>readme.html * File created based on README.md</p> <p>libssagui.py * Added translators for menu entry for Help/About * Added new class LIBSsaAbout, for showing the about * This class is called in a <code>show_about</code> method</p> <p>libssa2.py * Added create about, connected with the about menu entry * This is basically a wrapper for <code>show_about</code> method inside GUI * It reads the README.md file and transforms it into HTML using the markdown library * Improved <code>changestatus</code> in environment method</p>
57	235f56fed4f80d 3da73a0fb51112	Sat Aug 20 13:51:18	LIBSsa version: 2.0.91 Pre-Release

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
	cfd9e5ccc45f	2022	LIBSsa version: 2.0.91 Pre-Release FINAL roadmap: * Pre-Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.0.99] * Launch: 2.1 .idea * Deleting the folder, as it was from my personal IDE settings
58	d1733b061f77690d99c1f48684e6fbd83738c55a	Sun Aug 21 14:57:37 2022	LIBSsa version: 2.0.92 Pre-Release FINAL roadmap: * Pre-Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.0.99] * Launch: 2.1 tree.html * Added tree.html file - generated by linux tree application - containing all files in the project structure libssagui.py * Minor corrections in text libssa2.py * Minor corrections in text
59	e158f30780fd224b42fb9016c300db514c74dfef	Tue Sep 27 10:24:41 2022	Minor changes in the README.md file
60	f2d3b233e7b4a1b76db6bea4579ed965adf053c2	Tue Sep 27 17:55:40 2022	Minor update in export.py: added with_suffix to csv/txt exportation
61	78f91b60f07d3d6e41acc31380b8ea140f4f5261	Tue Sep 27 22:44:25 2022	LIBSsa version: 2.0.93 Pre-Release FINAL roadmap: * Pre-Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.0.99] * Launch: 2.1 libssagui.py * Corrected tables in update_tables_from_spreadsheet export.py * Corrected tables in export_iso_table README.md * Minor updates to text
62	8f4acb0ce13bef43fad8c936a2b7	Thu Oct 6 14:27:47	LIBSsa version: 2.0.93 Pre-Release

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
	25921e665b3d	2022	<p>FINAL roadmap: * Pre-Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.0.99] * Launch: 2.1</p> <p>export.py * Corrected condition to export PCA data * Replaced index in the second worksheet to sample names * Increased value for resize columns</p>
63	32b9296fed9e5b a05a829aab435 75f04c86748eb	Sun Oct 30 12:06:41 2022	<p>LIBSsa version: 2.0.94 Pre-Release</p> <p>FINAL roadmap: * Pre-Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.0.99] * Launch: 2.1</p> <p>libssagui.py * Corrected error where isolation algorithm wasn't using data without outliers (when performed by user)</p>
64	ff7759fec2a842 8f29749ff0ed44 a31d3d4fa257	Sun Oct 30 12:07:25 2022	Merge remote-tracking branch 'origin/master'
65	733aefcbacf062 a3f483499a55f8 ffb06397550e	Sat Nov 12 18:54:13 2022	<p>LIBSsa version: 2.0.95 Pre-Release</p> <p>FINAL roadmap: * Pre-Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.0.99] * Launch: 2.1</p> <p>ion.py * Added backup code of how data was scrapped for ionization energy</p> <p>libssagui.py * Discovered a bug where combobox (pages 4 and 5) were not reset when reloading reference spreadsheet</p>
66	41a8ee8ca97c84 1c7b80b7ad2ae d4a10784c0cf4	Sat Nov 19 16:01:26 2022	<p>LIBSsa version: 2.0.96 Pre-Release</p> <p>FINAL roadmap: * Pre-Release: Minor corrections and tests [2.0.7 -> 2.0.99] * Launch: 2.1</p> <p>ALL FILES: Updated initial copyright/license message</p> <p>tree.html * Updated file list</p> <p>libssagui.py * Updated imports</p>

#	Commit	Data	Mensagem de Commit
			<ul style="list-style-type: none"> * Added DOCSTRING to every method/function * Added spinbox setting the default shape for fit after isolation * The valuechanged signal also updates all shapes in real time * Minor improvements in some methods <p>export.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Discovered bug when saving PCA data based on Areas or Heights. Corrected now. * Inserted Full-Mean as column 0 in the export_correl function <p>spectra.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Improved DOCSTRINGS <p>libssa2.py</p> <ul style="list-style-type: none"> * Discovered major bug in isolation: wasn't using outliers removed intensities for isolation * Added extra checks for this behaviour * Two solutions: for intime use, and when loading lb2e file * Minor corrections and improvements <p>README.md</p> <ul style="list-style-type: none"> * Changed location of Warranty section

APÊNDICE D – Valores de Temperatura do plasma e Densidade de elétrons

Neste apêndice constam os valores obtidos de Temperatura do plasma (T) e Densidade de elétrons (N_e) para todas as amostras dos Conjuntos 1 e 2, por intermédio da implementação da equação de Saha-Boltzmann no LIBSsa.

Tabela D.1 – Valores de T e N_e para as amostras do Conjunto 1

Amostra	T (K)	ΔT (K)	N_e (cm ⁻³)	ΔN_e (cm ⁻³)	R ²	R
CN01	7281	616	1,33E+17	1,24E+16	0,69	-0,83
CN02	6970	586	1,23E+17	1,18E+16	0,69	-0,83
CN03	6830	568	9,00E+16	8,53E+15	0,70	-0,83
CN04	6930	645	1,35E+17	1,46E+16	0,65	-0,80
CN05	7530	966	4,61E+17	6,99E+16	0,49	-0,70
CN06	6570	472	5,07E+16	4,13E+15	0,76	-0,87
CN07	6650	489	5,90E+16	4,91E+15	0,75	-0,86
CN08	7370	822	2,92E+17	3,78E+16	0,56	-0,75
CN09	6540	408	3,75E+16	2,61E+15	0,80	-0,90
CN10	6530	463	4,43E+16	3,55E+15	0,76	-0,87
CN11	6430	455	4,02E+16	3,24E+15	0,76	-0,87
CN12	6500	489	5,09E+16	4,40E+15	0,74	-0,86
CN13	6450	461	3,66E+16	2,96E+15	0,76	-0,87
CN14	6410	433	3,80E+16	2,93E+15	0,78	-0,88
CN15	6430	415	3,72E+16	2,72E+15	0,79	-0,89
CN16	6330	467	3,82E+16	3,27E+15	0,74	-0,86
CN17	6400	516	5,18E+16	4,88E+15	0,71	-0,84
CN18	6440	538	5,17E+16	5,02E+15	0,69	-0,83
CN19	6410	519	4,67E+16	4,39E+15	0,71	-0,84
CN20	6360	499	4,15E+16	3,77E+15	0,72	-0,85
CN21	6640	440	5,02E+16	3,73E+15	0,78	-0,88
CN22	6490	491	4,15E+16	3,56E+15	0,74	-0,86
CN23	6750	432	5,36E+16	3,80E+15	0,80	-0,89
CN24	6500	438	3,77E+16	2,85E+15	0,78	-0,88
CN25	6480	482	4,23E+16	3,58E+15	0,74	-0,86
CN26	6380	431	3,38E+16	2,60E+15	0,78	-0,88

CN27	6440	473	4,56E+16	3,85E+15	0,75	-0,86
CN28	6320	474	3,67E+16	3,19E+15	0,74	-0,86
CN29	6350	496	3,93E+16	3,54E+15	0,72	-0,85
CN30	6550	481	5,05E+16	4,22E+15	0,75	-0,86
SJ01	6749	571	2,62E+16	2,32E+15	0,69	-0,83
SJ02	6890	600	3,18E+16	2,87E+15	0,68	-0,82
SJ03	6510	526	1,71E+16	1,45E+15	0,71	-0,84
SJ04	6817	553	2,79E+16	2,34E+15	0,71	-0,84
SJ05	6780	604	2,81E+16	2,63E+15	0,67	-0,82
SJ06	6958	540	3,53E+16	2,79E+15	0,73	-0,85
SJ07	6800	547	2,69E+16	2,25E+15	0,71	-0,84
SJ08	6730	520	2,14E+16	1,71E+15	0,73	-0,85
SJ09	7370	558	6,21E+16	4,77E+15	0,74	-0,86
SJ10	6930	533	3,07E+16	2,42E+15	0,73	-0,85
SJ11	6791	617	2,95E+16	2,69E+15	0,66	-0,81
SJ12	6610	632	1,62E+16	1,60E+15	0,64	-0,80
SJ13	7400	660	6,83E+16	6,20E+15	0,67	-0,82
SJ14	6695	554	2,19E+16	1,81E+15	0,70	-0,84
SJ15	6460	624	1,17E+16	1,17E+15	0,63	-0,79
SJ16	6530	557	1,60E+16	1,42E+15	0,69	-0,83
SJ17	6940	534	3,13E+16	2,47E+15	0,73	-0,85
SJ18	6850	499	2,86E+16	2,16E+15	0,75	-0,87
SJ19	6920	624	3,64E+16	3,43E+15	0,66	-0,81
SJ20	7125	544	1,07E+17	9,07E+15	0,73	-0,86
SJ21	7130	575	9,45E+16	8,33E+15	0,71	-0,84
SJ22	7090	567	7,51E+16	6,47E+15	0,71	-0,84
SJ23	7130	581	8,68E+16	7,65E+15	0,71	-0,84
SJ24	7140	599	1,13E+17	1,05E+16	0,69	-0,83
SJ25	7160	551	1,03E+17	8,69E+15	0,73	-0,85
SJ26	7170	582	1,06E+17	9,44E+15	0,71	-0,84
SJ27	7040	521	7,94E+16	6,41E+15	0,74	-0,86
SJ28	7100	524	1,08E+17	8,84E+15	0,75	-0,86
SJ29	7190	548	1,36E+17	1,16E+16	0,73	-0,86
SJ30	7060	521	1,04E+17	8,48E+15	0,75	-0,86

Mínimo	6320	408	1,17E+16	1,17E+15	0,49	-0,70
Média	6772	540	6,62E+16	6,44E+15	0,72	-0,84
Máximo	7530	966	4,61E+17	6,99E+16	0,80	-0,90

Tabela D.2 – Valores de T e N_e para as amostras do Conjunto 2

Amostra	T (K)	ΔT (K)	N_e (cm⁻³)	ΔN_e (cm⁻³)	R²	R
CF-001	8363	489	7,11E+17	4,51E+16	0,66	-0,81
CF-002	8356	473	6,49E+17	3,95E+16	0,68	-0,82
CF-003	8321	476	6,07E+17	3,72E+16	0,67	-0,82
CF-004	8342	479	6,52E+17	4,03E+16	0,67	-0,82
CF-005	8361	493	6,68E+17	4,24E+16	0,66	-0,81
CF-006	8417	487	7,96E+17	5,00E+16	0,67	-0,82
CF-007	8210	476	4,95E+17	3,06E+16	0,67	-0,82
CF-008	8402	485	7,26E+17	4,52E+16	0,67	-0,82
CF-009	8472	485	8,11E+17	5,02E+16	0,67	-0,82
CF-010	8233	473	4,62E+17	2,81E+16	0,67	-0,82
CF-011	8519	483	7,89E+17	4,80E+16	0,68	-0,82
CF-012	8476	477	7,94E+17	4,82E+16	0,68	-0,83
CF-013	8606	492	1,06E+18	6,64E+16	0,67	-0,82
CF-014	8534	489	8,28E+17	5,10E+16	0,67	-0,82
CF-015	8661	486	9,51E+17	5,72E+16	0,68	-0,83
CF-016	8593	487	9,02E+17	5,49E+16	0,68	-0,82
CF-017	8300	481	6,18E+17	3,86E+16	0,67	-0,82
CF-018	8564	490	9,39E+17	5,83E+16	0,67	-0,82
CF-019	8519	483	8,60E+17	5,27E+16	0,68	-0,82
CF-020	8449	482	7,40E+17	4,53E+16	0,67	-0,82
CF-021	8509	480	7,76E+17	4,68E+16	0,68	-0,82
CF-022	8406	481	7,09E+17	4,36E+16	0,67	-0,82
CF-023	8397	485	6,84E+17	4,24E+16	0,67	-0,82
CF-024	8350	487	6,81E+17	4,29E+16	0,66	-0,82
CF-025	8492	483	8,30E+17	5,11E+16	0,68	-0,82
CF-026	8528	497	9,27E+17	5,88E+16	0,67	-0,82
CF-027	8194	475	4,59E+17	2,83E+16	0,67	-0,82
CF-028	8137	478	4,55E+17	2,86E+16	0,66	-0,81

CF-029	8319	476	6,50E+17	4,01E+16	0,67	-0,82
CF-030	8289	476	5,66E+17	3,47E+16	0,67	-0,82
CF-031	8231	472	5,16E+17	3,16E+16	0,67	-0,82
CF-032	8462	488	7,73E+17	4,80E+16	0,67	-0,82
CF-033	8483	488	7,94E+17	4,92E+16	0,67	-0,82
CF-034	8575	502	9,99E+17	6,37E+16	0,66	-0,81
CF-035	8513	492	8,43E+17	5,25E+16	0,67	-0,82
CF-036	8481	497	8,71E+17	5,55E+16	0,66	-0,81
CF-037	8536	492	8,35E+17	5,17E+16	0,67	-0,82
CF-038	8482	485	8,46E+17	5,25E+16	0,67	-0,82
CF-039	8421	485	7,08E+17	4,38E+16	0,67	-0,82
CF-040	8468	487	8,11E+17	5,05E+16	0,67	-0,82
CF-041	8417	482	7,24E+17	4,47E+16	0,67	-0,82
CF-042	8408	480	7,43E+17	4,59E+16	0,67	-0,82
CF-043	8278	473	6,44E+17	4,00E+16	0,67	-0,82
CF-044	8338	481	6,90E+17	4,31E+16	0,67	-0,82
CF-045	8343	482	7,26E+17	4,56E+16	0,67	-0,82
CF-046	8359	472	6,28E+17	3,80E+16	0,68	-0,82
CF-047	8283	477	5,04E+17	3,07E+16	0,67	-0,82
CF-048	8121	478	3,90E+17	2,42E+16	0,66	-0,81
CF-049	8326	472	5,93E+17	3,59E+16	0,68	-0,82
CF-050	8299	475	5,39E+17	3,28E+16	0,67	-0,82
CF-051	8572	494	9,10E+17	5,66E+16	0,67	-0,82
CF-052	8464	492	7,56E+17	4,72E+16	0,67	-0,82
CF-053	8481	481	7,37E+17	4,47E+16	0,68	-0,82
CF-054	8545	482	9,28E+17	5,69E+16	0,68	-0,82
CF-055	8558	486	9,58E+17	5,92E+16	0,68	-0,82
CF-056	8524	493	8,74E+17	5,47E+16	0,67	-0,82
CF-057	8308	489	6,75E+17	4,32E+16	0,66	-0,81
CF-058	8364	485	7,48E+17	4,72E+16	0,67	-0,82
CF-059	8385	488	7,72E+17	4,88E+16	0,67	-0,82
CF-060	8417	487	7,26E+17	4,53E+16	0,67	-0,82
CF-061	8272	475	5,65E+17	3,48E+16	0,67	-0,82
CF-062	8261	480	5,41E+17	3,36E+16	0,67	-0,82

CF-063	8428	485	7,00E+17	4,32E+16	0,67	-0,82
CF-064	8408	475	7,32E+17	4,47E+16	0,68	-0,82
CF-065	8141	474	3,74E+17	2,28E+16	0,67	-0,82
CF-066	8371	477	7,33E+17	4,53E+16	0,68	-0,82
CF-067	8247	478	5,61E+17	3,49E+16	0,67	-0,82
CF-068	8265	472	5,19E+17	3,16E+16	0,67	-0,82
CF-069	8362	473	6,56E+17	3,99E+16	0,68	-0,82
CF-070	8236	479	4,85E+17	3,00E+16	0,67	-0,82
CF-071	8404	481	6,96E+17	4,28E+16	0,67	-0,82
CF-072	8334	481	6,78E+17	4,23E+16	0,67	-0,82
CF-073	8483	481	7,93E+17	4,85E+16	0,68	-0,82
CF-074	8482	489	9,21E+17	5,81E+16	0,67	-0,82
CF-075	8451	486	8,33E+17	5,22E+16	0,67	-0,82
CF-076	8442	488	8,20E+17	5,16E+16	0,67	-0,82
CF-077	8403	492	8,26E+17	5,28E+16	0,66	-0,81
CF-078	8446	487	7,59E+17	4,71E+16	0,67	-0,82
CF-079	8385	493	7,22E+17	4,59E+16	0,66	-0,81
CF-080	8380	500	6,42E+17	4,10E+16	0,65	-0,81
CF-081	8339	482	6,56E+17	4,09E+16	0,67	-0,82
CF-082	8269	474	5,72E+17	3,52E+16	0,67	-0,82
CF-083	8311	478	6,38E+17	3,96E+16	0,67	-0,82
CF-084	8378	478	7,09E+17	4,37E+16	0,67	-0,82
CF-085	8350	481	6,45E+17	4,00E+16	0,67	-0,82
CF-086	8320	490	6,81E+17	4,35E+16	0,66	-0,81
CF-087	8379	478	6,81E+17	4,19E+16	0,67	-0,82
CF-088	8219	494	6,83E+17	4,52E+16	0,65	-0,81
CF-089	8244	495	7,46E+17	4,96E+16	0,65	-0,81
CF-090	8236	497	6,97E+17	4,63E+16	0,65	-0,81
CF-091	8367	503	9,16E+17	6,11E+16	0,65	-0,81
CF-092	8412	489	8,75E+17	5,58E+16	0,67	-0,82
CF-093	8495	494	9,31E+17	5,93E+16	0,67	-0,82
CF-094	8502	486	9,47E+17	5,92E+16	0,67	-0,82
CF-095	8576	497	1,01E+18	6,39E+16	0,67	-0,82
CF-096	8518	483	8,30E+17	5,06E+16	0,68	-0,82

CF-097	8396	488	7,45E+17	4,70E+16	0,67	-0,82
CF-098	8224	482	5,61E+17	3,55E+16	0,66	-0,81
CF-099	8116	478	4,67E+17	2,95E+16	0,66	-0,81
CF-100	8502	490	7,72E+17	4,77E+16	0,67	-0,82
CF-101	8360	479	6,71E+17	4,15E+16	0,67	-0,82
CF-102	8408	490	7,74E+17	4,90E+16	0,67	-0,82
CF-103	8415	487	7,48E+17	4,68E+16	0,67	-0,82
CF-104	8190	476	4,63E+17	2,87E+16	0,67	-0,82
CF-105	8232	472	5,12E+17	3,14E+16	0,67	-0,82
CF-106	8418	488	7,90E+17	4,98E+16	0,67	-0,82
CF-107	8435	482	7,84E+17	4,85E+16	0,67	-0,82
CF-108	8294	482	6,12E+17	3,83E+16	0,67	-0,82
CF-109	8231	477	5,90E+17	3,70E+16	0,67	-0,82
CF-110	8118	477	3,78E+17	2,34E+16	0,66	-0,81
CF-111	8503	489	8,09E+17	5,00E+16	0,67	-0,82
CF-112	8445	482	7,88E+17	4,87E+16	0,67	-0,82
CF-113	8342	467	6,28E+17	3,77E+16	0,68	-0,83
CF-114	8517	479	8,48E+17	5,15E+16	0,68	-0,83
CF-115	8595	492	9,76E+17	6,05E+16	0,67	-0,82
CF-116	8393	477	6,89E+17	4,21E+16	0,68	-0,82
CF-117	8295	472	6,18E+17	3,79E+16	0,68	-0,82
CF-118	8389	476	7,94E+17	4,91E+16	0,68	-0,82
CF-119	8488	490	8,13E+17	5,07E+16	0,67	-0,82
CF-120	8318	467	5,85E+17	3,51E+16	0,68	-0,83
CF-121	8360	486	6,82E+17	4,28E+16	0,67	-0,82
CF-122	8431	481	6,83E+17	4,16E+16	0,68	-0,82
CF-123	8185	475	4,94E+17	3,07E+16	0,67	-0,82
CF-124	8397	479	6,87E+17	4,21E+16	0,67	-0,82
CF-125	8192	480	4,84E+17	3,03E+16	0,66	-0,81
CF-126	8377	478	7,14E+17	4,41E+16	0,67	-0,82
CF-127	8138	489	5,37E+17	3,50E+16	0,65	-0,81
CF-128	8338	472	6,47E+17	3,94E+16	0,68	-0,82
CF-129	8361	484	6,33E+17	3,92E+16	0,67	-0,82
CF-130	8126	483	4,47E+17	2,84E+16	0,66	-0,81

SJ-001	7835	481	2,90E+17	1,91E+16	0,64	-0,80
SJ-002	8012	487	4,13E+17	2,71E+16	0,65	-0,80
SJ-003	8218	495	5,71E+17	3,72E+16	0,65	-0,81
SJ-004	8261	480	6,21E+17	3,91E+16	0,67	-0,82
SJ-005	8199	494	6,13E+17	4,03E+16	0,65	-0,81
SJ-006	8300	485	6,40E+17	4,04E+16	0,66	-0,82
SJ-007	8223	473	5,16E+17	3,18E+16	0,67	-0,82
SJ-008	8231	481	5,17E+17	3,23E+16	0,66	-0,82
SJ-009	8238	485	6,74E+17	4,35E+16	0,66	-0,81
SJ-010	8304	487	6,63E+17	4,22E+16	0,66	-0,81
SJ-011	8143	487	5,45E+17	3,55E+16	0,65	-0,81
SJ-012	8370	484	7,22E+17	4,53E+16	0,67	-0,82
SJ-013	8317	481	6,23E+17	3,88E+16	0,67	-0,82
SJ-014	8445	480	8,17E+17	5,05E+16	0,68	-0,82
SJ-015	8471	494	8,63E+17	5,48E+16	0,67	-0,82
SJ-016	8361	479	7,05E+17	4,37E+16	0,67	-0,82
SJ-017	8472	489	8,65E+17	5,43E+16	0,67	-0,82
SJ-018	8263	474	6,13E+17	3,80E+16	0,67	-0,82
SJ-019	8378	487	8,18E+17	5,21E+16	0,67	-0,82
SJ-020	8116	466	4,42E+17	2,71E+16	0,67	-0,82
SJ-021	8186	469	5,13E+17	3,16E+16	0,67	-0,82
SJ-022	8423	491	7,86E+17	4,97E+16	0,67	-0,82
SJ-023	8543	492	9,83E+17	6,18E+16	0,67	-0,82
SJ-024	8649	503	1,14E+18	7,23E+16	0,67	-0,82
SJ-025	8624	507	1,15E+18	7,42E+16	0,66	-0,81
SJ-026	8477	491	8,53E+17	5,37E+16	0,67	-0,82
SJ-027	8414	486	8,23E+17	5,19E+16	0,67	-0,82
SJ-028	8542	501	1,02E+18	6,58E+16	0,66	-0,81
SJ-029	8449	491	8,39E+17	5,31E+16	0,67	-0,82
SJ-030	7923	498	2,59E+17	1,71E+16	0,63	-0,79
SJ-031	8303	484	6,44E+17	4,06E+16	0,66	-0,82
SJ-032	8360	481	6,64E+17	4,11E+16	0,67	-0,82
SJ-033	8426	489	7,81E+17	4,92E+16	0,67	-0,82
SJ-034	8473	487	8,58E+17	5,36E+16	0,67	-0,82

SJ-035	8491	494	8,87E+17	5,62E+16	0,67	-0,82
SJ-036	8354	482	6,85E+17	4,27E+16	0,67	-0,82
SJ-037	8350	487	6,94E+17	4,38E+16	0,67	-0,82
SJ-038	8387	482	7,28E+17	4,53E+16	0,67	-0,82
SJ-039	8392	493	8,01E+17	5,14E+16	0,66	-0,81
SJ-040	8214	483	5,86E+17	3,74E+16	0,66	-0,81
SJ-041	8308	489	6,47E+17	4,12E+16	0,66	-0,81
SJ-042	8458	488	8,31E+17	5,21E+16	0,67	-0,82
SJ-043	8503	489	8,41E+17	5,22E+16	0,67	-0,82
SJ-044	8519	500	9,96E+17	6,41E+16	0,66	-0,81
SJ-045	8490	496	1,00E+18	6,46E+16	0,66	-0,81
SJ-046	8268	479	6,17E+17	3,86E+16	0,67	-0,82
SJ-047	8359	484	7,60E+17	4,80E+16	0,67	-0,82
SJ-048	8433	488	8,04E+17	5,05E+16	0,67	-0,82
SJ-049	8368	483	7,81E+17	4,93E+16	0,67	-0,82
SJ-050	8192	494	5,57E+17	3,64E+16	0,65	-0,81
SJ-051	8148	488	5,07E+17	3,28E+16	0,65	-0,81
SJ-052	8268	480	6,09E+17	3,82E+16	0,67	-0,82
SJ-053	8307	495	7,20E+17	4,69E+16	0,66	-0,81
SJ-054	8368	487	7,65E+17	4,85E+16	0,67	-0,82
SJ-055	8276	485	6,64E+17	4,24E+16	0,66	-0,81
SJ-056	8124	481	5,07E+17	3,25E+16	0,66	-0,81
SJ-057	8212	479	5,51E+17	3,46E+16	0,67	-0,82
SJ-058	8074	481	4,27E+17	2,73E+16	0,66	-0,81
SJ-059	8356	484	7,27E+17	4,57E+16	0,67	-0,82
SJ-060	8008	479	3,47E+17	2,20E+16	0,65	-0,81
SJ-061	8439	492	8,29E+17	5,26E+16	0,67	-0,82
SJ-062	8409	482	7,70E+17	4,79E+16	0,67	-0,82
SJ-063	8437	489	8,49E+17	5,37E+16	0,67	-0,82
SJ-064	8525	495	9,58E+17	6,07E+16	0,67	-0,82
SJ-065	8533	508	1,01E+18	6,55E+16	0,66	-0,81
SJ-066	8534	490	8,74E+17	5,42E+16	0,67	-0,82
SJ-067	8491	498	8,96E+17	5,73E+16	0,66	-0,81
SJ-068	8020	475	4,36E+17	2,80E+16	0,66	-0,81

SJ-069	8202	453	5,56E+17	3,32E+16	0,69	-0,83
SJ-070	8168	472	4,71E+17	2,91E+16	0,67	-0,82
SJ-071	8341	482	7,01E+17	4,40E+16	0,67	-0,82
SJ-072	8327	487	7,43E+17	4,76E+16	0,66	-0,81
SJ-073	8226	480	5,62E+17	3,53E+16	0,67	-0,82
SJ-074	8360	481	7,07E+17	4,41E+16	0,67	-0,82
SJ-075	8484	496	9,17E+17	5,86E+16	0,66	-0,81
SJ-076	8294	475	6,00E+17	3,69E+16	0,67	-0,82
SJ-077	8292	491	6,63E+17	4,27E+16	0,66	-0,81
SJ-078	8120	484	4,46E+17	2,85E+16	0,66	-0,81
SJ-079	8304	497	8,02E+17	5,31E+16	0,65	-0,81
SJ-080	8022	487	3,43E+17	2,20E+16	0,65	-0,80
SJ-081	8229	501	6,19E+17	4,10E+16	0,65	-0,80
SJ-082	8309	488	6,64E+17	4,23E+16	0,66	-0,81
SJ-083	8398	498	8,50E+17	5,52E+16	0,66	-0,81
SJ-084	8605	510	1,10E+18	7,14E+16	0,66	-0,81
SJ-085	8575	509	1,13E+18	7,43E+16	0,66	-0,81
SJ-086	8539	506	1,03E+18	6,71E+16	0,66	-0,81
SJ-087	8339	489	6,75E+17	4,27E+16	0,66	-0,81
SJ-088	8422	496	8,63E+17	5,56E+16	0,66	-0,81
SJ-089	8343	503	8,60E+17	5,74E+16	0,65	-0,81
SJ-090	8264	495	6,20E+17	4,02E+16	0,65	-0,81
SJ-091	8292	504	6,57E+17	4,33E+16	0,65	-0,80
SJ-092	8248	514	6,83E+17	4,67E+16	0,63	-0,80
SJ-093	8255	502	5,86E+17	3,85E+16	0,65	-0,80
SJ-094	8442	511	9,11E+17	6,06E+16	0,65	-0,81
SJ-095	8391	505	8,84E+17	5,87E+16	0,65	-0,81
SJ-096	8322	513	7,66E+17	5,18E+16	0,64	-0,80
SJ-097	8323	496	7,14E+17	4,64E+16	0,66	-0,81
SJ-098	8259	497	5,67E+17	3,66E+16	0,65	-0,81
SJ-099	8421	499	9,04E+17	5,89E+16	0,66	-0,81
SJ-100	8337	497	7,40E+17	4,82E+16	0,66	-0,81
SJ-101	8213	497	5,49E+17	3,58E+16	0,65	-0,81
SJ-102	8449	504	9,13E+17	5,98E+16	0,66	-0,81

SJ-103	8431	505	9,00E+17	5,92E+16	0,65	-0,81
SJ-104	8533	510	1,06E+18	6,99E+16	0,65	-0,81
SJ-105	8636	524	1,24E+18	8,29E+16	0,65	-0,80
SJ-106	8464	510	1,01E+18	6,75E+16	0,65	-0,81
SJ-107	8331	500	7,04E+17	4,59E+16	0,65	-0,81
SJ-108	8606	520	1,15E+18	7,66E+16	0,65	-0,81
SJ-109	8470	498	9,45E+17	6,11E+16	0,66	-0,81
SJ-110	8321	498	6,17E+17	3,97E+16	0,65	-0,81
SJ-111	8303	499	6,68E+17	4,35E+16	0,65	-0,81
SJ-112	8405	506	8,42E+17	5,56E+16	0,65	-0,81
SJ-113	8314	502	7,29E+17	4,81E+16	0,65	-0,81
SJ-114	8485	507	1,02E+18	6,74E+16	0,65	-0,81
SJ-115	8485	512	1,01E+18	6,74E+16	0,65	-0,81
SJ-116	8490	505	9,41E+17	6,13E+16	0,66	-0,81
SJ-117	8346	495	7,66E+17	4,97E+16	0,66	-0,81
SJ-118	8109	491	4,65E+17	3,03E+16	0,65	-0,81
SJ-119	8473	510	9,18E+17	6,05E+16	0,65	-0,81
SJ-120	8344	495	7,04E+17	4,52E+16	0,66	-0,81
SJ-121	8267	504	6,24E+17	4,12E+16	0,65	-0,80
SJ-122	8428	509	8,60E+17	5,69E+16	0,65	-0,81
SJ-123	8433	506	8,94E+17	5,88E+16	0,65	-0,81
SJ-124	8631	516	1,10E+18	7,16E+16	0,65	-0,81
SJ-125	8723	527	1,33E+18	8,82E+16	0,65	-0,81
SJ-126	8556	523	1,13E+18	7,60E+16	0,64	-0,80
SJ-127	8262	508	6,74E+17	4,53E+16	0,64	-0,80
SJ-128	8458	513	9,72E+17	6,51E+16	0,65	-0,80
SJ-129	8498	501	9,56E+17	6,18E+16	0,66	-0,81
SJ-130	8183	485	5,15E+17	3,28E+16	0,66	-0,81
Mínimo	7835	453	2,59E+17	1,71E+16	0,63	-0,83
Média	8366	488	7,32E+17	4,64E+16	0,66	-0,82
Máximo	8723	527	1,33E+18	8,82E+16	0,69	-0,79

APÊNDICE E – Limiares de N_e para o Critério de McWhirter

Neste apêndice estão dispostos os limiares de N_e para todas as amostras, obtidos por meio do Critério de McWhirter, para todos os elementos de interesse de análise nos Conjuntos 1 e 2.

Tabela E.1 – Limiares mínimos obtidos para o Critério de McWhirter por elemento e para cada amostra do Conjunto 1

	B	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	N	P	S	Zn
ΔE (eV)	3,55	1,87	1,38	0,85	1,60	2,70	2,11	2,38	1,40	1,14	4,00
	Limiar para N_e (cm^{-3})										
CN01	6,11E +15	8,93E +14	3,59E +14	8,38E +13	5,59E +14	2,69E +15	1,28E +15	1,84E +15	3,75E +14	2,02E +14	8,74E +15
CN02	5,98E +15	8,73E +14	3,51E +14	8,20E +13	5,47E +14	2,63E +15	1,25E +15	1,80E +15	3,67E +14	1,98E +14	8,55E +15
CN03	5,92E +15	8,65E +14	3,48E +14	8,12E +13	5,42E +14	2,60E +15	1,24E +15	1,78E +15	3,63E +14	1,96E +14	8,46E +15
CN04	5,96E +15	8,71E +14	3,50E +14	8,18E +13	5,46E +14	2,62E +15	1,25E +15	1,80E +15	3,65E +14	1,97E +14	8,52E +15
CN05	6,21E +15	9,08E +14	3,65E +14	8,53E +13	5,69E +14	2,73E +15	1,30E +15	1,87E +15	3,81E +14	2,06E +14	8,89E +15
CN06	5,80E +15	8,48E +14	3,41E +14	7,96E +13	5,31E +14	2,55E +15	1,22E +15	1,75E +15	3,56E +14	1,92E +14	8,30E +15
CN07	5,84E +15	8,53E +14	3,43E +14	8,01E +13	5,34E +14	2,57E +15	1,23E +15	1,76E +15	3,58E +14	1,93E +14	8,35E +15
CN08	6,15E +15	8,98E +14	3,61E +14	8,44E +13	5,63E +14	2,70E +15	1,29E +15	1,85E +15	3,77E +14	2,04E +14	8,79E +15
CN09	5,79E +15	8,46E +14	3,40E +14	7,95E +13	5,30E +14	2,55E +15	1,22E +15	1,74E +15	3,55E +14	1,92E +14	8,28E +15
CN10	5,78E +15	8,45E +14	3,40E +14	7,94E +13	5,30E +14	2,54E +15	1,21E +15	1,74E +15	3,55E +14	1,92E +14	8,27E +15
CN11	5,74E +15	8,39E +14	3,37E +14	7,88E +13	5,26E +14	2,53E +15	1,21E +15	1,73E +15	3,52E +14	1,90E +14	8,21E +15
CN12	5,77E +15	8,44E +14	3,39E +14	7,92E +13	5,28E +14	2,54E +15	1,21E +15	1,74E +15	3,54E +14	1,91E +14	8,26E +15
CN13	5,75E	8,40E	3,38E	7,89E	5,26E	2,53E	1,21E	1,73E	3,53E	1,90E	8,22E

	+15	+14	+14	+13	+14	+15	+15	+15	+14	+14	+15
CN14	5,73E +15	8,38E +14	3,37E +14	7,87E +13	5,25E +14	2,52E +15	1,20E +15	1,73E +15	3,52E +14	1,90E +14	8,20E +15
CN15	5,74E +15	8,39E +14	3,37E +14	7,88E +13	5,26E +14	2,53E +15	1,21E +15	1,73E +15	3,52E +14	1,90E +14	8,21E +15
CN16	5,70E +15	8,32E +14	3,35E +14	7,82E +13	5,21E +14	2,51E +15	1,20E +15	1,72E +15	3,49E +14	1,89E +14	8,15E +15
CN17	5,73E +15	8,37E +14	3,36E +14	7,86E +13	5,24E +14	2,52E +15	1,20E +15	1,73E +15	3,51E +14	1,90E +14	8,19E +15
CN18	5,74E +15	8,40E +14	3,37E +14	7,89E +13	5,26E +14	2,53E +15	1,21E +15	1,73E +15	3,52E +14	1,90E +14	8,22E +15
CN19	5,73E +15	8,38E +14	3,37E +14	7,87E +13	5,25E +14	2,52E +15	1,20E +15	1,73E +15	3,52E +14	1,90E +14	8,20E +15
CN20	5,71E +15	8,34E +14	3,35E +14	7,84E +13	5,23E +14	2,51E +15	1,20E +15	1,72E +15	3,50E +14	1,89E +14	8,17E +15
CN21	5,83E +15	8,53E +14	3,43E +14	8,01E +13	5,34E +14	2,57E +15	1,22E +15	1,76E +15	3,58E +14	1,93E +14	8,34E +15
CN22	5,77E +15	8,43E +14	3,39E +14	7,92E +13	5,28E +14	2,54E +15	1,21E +15	1,74E +15	3,54E +14	1,91E +14	8,25E +15
CN23	5,88E +15	8,60E +14	3,45E +14	8,07E +13	5,38E +14	2,59E +15	1,23E +15	1,77E +15	3,61E +14	1,95E +14	8,41E +15
CN24	5,77E +15	8,44E +14	3,39E +14	7,92E +13	5,28E +14	2,54E +15	1,21E +15	1,74E +15	3,54E +14	1,91E +14	8,26E +15
CN25	5,76E +15	8,42E +14	3,38E +14	7,91E +13	5,28E +14	2,54E +15	1,21E +15	1,74E +15	3,53E +14	1,91E +14	8,24E +15
CN26	5,72E +15	8,36E +14	3,36E +14	7,85E +13	5,23E +14	2,52E +15	1,20E +15	1,72E +15	3,51E +14	1,89E +14	8,18E +15
CN27	5,74E +15	8,40E +14	3,37E +14	7,89E +13	5,26E +14	2,53E +15	1,21E +15	1,73E +15	3,52E +14	1,90E +14	8,22E +15
CN28	5,69E +15	8,32E +14	3,34E +14	7,81E +13	5,21E +14	2,50E +15	1,19E +15	1,71E +15	3,49E +14	1,88E +14	8,14E +15
CN29	5,70E +15	8,34E +14	3,35E +14	7,83E +13	5,22E +14	2,51E +15	1,20E +15	1,72E +15	3,50E +14	1,89E +14	8,16E +15
CN30	5,79E +15	8,47E +14	3,40E +14	7,95E +13	5,30E +14	2,55E +15	1,22E +15	1,75E +15	3,55E +14	1,92E +14	8,29E +15
SJ01	5,88E +15	8,60E +14	3,45E +14	8,07E +13	5,38E +14	2,59E +15	1,23E +15	1,77E +15	3,61E +14	1,95E +14	8,41E +15
SJ02	5,94E +15	8,68E +14	3,49E +14	8,16E +13	5,44E +14	2,61E +15	1,25E +15	1,79E +15	3,64E +14	1,97E +14	8,50E +15
SJ03	5,78E	8,44E	3,39E	7,93E	5,29E	2,54E	1,21E	1,74E	3,54E	1,91E	8,26E

	+15	+14	+14	+13	+14	+15	+15	+15	+14	+14	+15
SJ04	5,91E +15	8,64E +14	3,47E +14	8,11E +13	5,41E +14	2,60E +15	1,24E +15	1,78E +15	3,62E +14	1,96E +14	8,45E +15
SJ05	5,89E +15	8,62E +14	3,46E +14	8,09E +13	5,40E +14	2,59E +15	1,24E +15	1,78E +15	3,62E +14	1,95E +14	8,43E +15
SJ06	5,97E +15	8,73E +14	3,51E +14	8,20E +13	5,47E +14	2,63E +15	1,25E +15	1,80E +15	3,66E +14	1,98E +14	8,54E +15
SJ07	5,90E +15	8,63E +14	3,47E +14	8,10E +13	5,40E +14	2,60E +15	1,24E +15	1,78E +15	3,62E +14	1,95E +14	8,44E +15
SJ08	5,87E +15	8,58E +14	3,45E +14	8,06E +13	5,38E +14	2,58E +15	1,23E +15	1,77E +15	3,60E +14	1,94E +14	8,40E +15
SJ09	6,15E +15	8,98E +14	3,61E +14	8,44E +13	5,63E +14	2,70E +15	1,29E +15	1,85E +15	3,77E +14	2,04E +14	8,79E +15
SJ10	5,96E +15	8,71E +14	3,50E +14	8,18E +13	5,46E +14	2,62E +15	1,25E +15	1,80E +15	3,65E +14	1,97E +14	8,52E +15
SJ11	5,90E +15	8,62E +14	3,47E +14	8,10E +13	5,40E +14	2,60E +15	1,24E +15	1,78E +15	3,62E +14	1,95E +14	8,44E +15
SJ12	5,82E +15	8,51E +14	3,42E +14	7,99E +13	5,33E +14	2,56E +15	1,22E +15	1,75E +15	3,57E +14	1,93E +14	8,33E +15
SJ13	6,16E +15	9,00E +14	3,62E +14	8,45E +13	5,64E +14	2,71E +15	1,29E +15	1,86E +15	3,78E +14	2,04E +14	8,81E +15
SJ14	5,86E +15	8,56E +14	3,44E +14	8,04E +13	5,36E +14	2,58E +15	1,23E +15	1,76E +15	3,59E +14	1,94E +14	8,38E +15
SJ15	5,75E +15	8,41E +14	3,38E +14	7,90E +13	5,27E +14	2,53E +15	1,21E +15	1,73E +15	3,53E +14	1,91E +14	8,23E +15
SJ16	5,78E +15	8,45E +14	3,40E +14	7,94E +13	5,30E +14	2,54E +15	1,21E +15	1,74E +15	3,55E +14	1,92E +14	8,27E +15
SJ17	5,96E +15	8,72E +14	3,50E +14	8,19E +13	5,46E +14	2,62E +15	1,25E +15	1,80E +15	3,66E +14	1,97E +14	8,53E +15
SJ18	5,92E +15	8,66E +14	3,48E +14	8,13E +13	5,42E +14	2,61E +15	1,24E +15	1,79E +15	3,63E +14	1,96E +14	8,48E +15
SJ19	5,95E +15	8,70E +14	3,50E +14	8,17E +13	5,45E +14	2,62E +15	1,25E +15	1,79E +15	3,65E +14	1,97E +14	8,52E +15
SJ20	6,04E +15	8,83E +14	3,55E +14	8,29E +13	5,53E +14	2,66E +15	1,27E +15	1,82E +15	3,71E +14	2,00E +14	8,64E +15
SJ21	6,04E +15	8,83E +14	3,55E +14	8,30E +13	5,53E +14	2,66E +15	1,27E +15	1,82E +15	3,71E +14	2,00E +14	8,65E +15
SJ22	6,03E +15	8,81E +14	3,54E +14	8,27E +13	5,52E +14	2,65E +15	1,27E +15	1,82E +15	3,70E +14	2,00E +14	8,62E +15
SJ23	6,04E	8,83E	3,55E	8,30E	5,53E	2,66E	1,27E	1,82E	3,71E	2,00E	8,65E

	+15	+14	+14	+13	+14	+15	+15	+15	+14	+14	+15
SJ24	6,05E +15	8,84E +14	3,55E +14	8,30E +13	5,54E +14	2,66E +15	1,27E +15	1,82E +15	3,71E +14	2,00E +14	8,65E +15
SJ25	6,06E +15	8,85E +14	3,56E +14	8,31E +13	5,55E +14	2,66E +15	1,27E +15	1,83E +15	3,72E +14	2,01E +14	8,66E +15
SJ26	6,06E +15	8,86E +14	3,56E +14	8,32E +13	5,55E +14	2,67E +15	1,27E +15	1,83E +15	3,72E +14	2,01E +14	8,67E +15
SJ27	6,01E +15	8,78E +14	3,53E +14	8,24E +13	5,50E +14	2,64E +15	1,26E +15	1,81E +15	3,68E +14	1,99E +14	8,59E +15
SJ28	6,03E +15	8,82E +14	3,54E +14	8,28E +13	5,52E +14	2,65E +15	1,27E +15	1,82E +15	3,70E +14	2,00E +14	8,63E +15
SJ29	6,07E +15	8,87E +14	3,57E +14	8,33E +13	5,56E +14	2,67E +15	1,27E +15	1,83E +15	3,72E +14	2,01E +14	8,68E +15
SJ30	6,01E +15	8,79E +14	3,53E +14	8,26E +13	5,51E +14	2,65E +15	1,26E +15	1,81E +15	3,69E +14	1,99E +14	8,60E +15
Mín.	5,69E +15	8,32E +14	3,34E +14	7,81E +13	5,21E +14	2,50E +15	1,19E +15	1,71E +15	3,49E +14	1,88E +14	8,14E +15
Média	5,89E +15	8,61E +14	3,46E +14	8,08E +13	5,39E +14	2,59E +15	1,24E +15	1,77E +15	3,61E +14	1,95E +14	8,42E +15
Máx.	6,21E +15	9,08E +14	3,65E +14	8,53E +13	5,69E +14	2,73E +15	1,30E +15	1,87E +15	3,81E +14	2,06E +14	8,89E +15

Tabela E.2 – Limiares mínimos obtidos para o Critério de McWhirter por elemento e para cada amostra do Conjunto 2

	Ca	K	Mg	P	Al	B	Cu	Fe	Mn	Zn
ΔE (eV)	1,87	1,6	2,7	1,4	3,14	3,55	1,38	0,85	2,11	4
Limiar para N_e (cm⁻³)										
CF-001	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
CF-002	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
CF-003	9,54E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,84E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,34E+ 15
CF-004	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15
CF-005	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15

CF-006	9,60E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,54E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-007	9,48E+ 14	5,94E+ 14	2,85E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,90E+ 13	1,36E+ 15	9,28E+ 15
CF-008	9,59E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-009	9,63E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,04E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
CF-010	9,49E+ 14	5,95E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,50E+ 15	3,82E+ 14	8,92E+ 13	1,36E+ 15	9,29E+ 15
CF-011	9,66E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,61E+ 15	3,88E+ 14	9,07E+ 13	1,39E+ 15	9,45E+ 15
CF-012	9,63E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
CF-013	9,71E+ 14	6,08E+ 14	2,92E+ 15	4,07E+ 14	4,60E+ 15	6,64E+ 15	3,90E+ 14	9,12E+ 13	1,39E+ 15	9,50E+ 15
CF-014	9,67E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,06E+ 14	4,58E+ 15	6,61E+ 15	3,88E+ 14	9,08E+ 13	1,39E+ 15	9,46E+ 15
CF-015	9,74E+ 14	6,10E+ 14	2,93E+ 15	4,09E+ 14	4,61E+ 15	6,66E+ 15	3,91E+ 14	9,14E+ 13	1,40E+ 15	9,53E+ 15
CF-016	9,70E+ 14	6,07E+ 14	2,92E+ 15	4,07E+ 14	4,59E+ 15	6,64E+ 15	3,90E+ 14	9,11E+ 13	1,39E+ 15	9,49E+ 15
CF-017	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
CF-018	9,68E+ 14	6,06E+ 14	2,91E+ 15	4,06E+ 14	4,58E+ 15	6,62E+ 15	3,89E+ 14	9,09E+ 13	1,39E+ 15	9,48E+ 15
CF-019	9,66E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,61E+ 15	3,88E+ 14	9,07E+ 13	1,39E+ 15	9,45E+ 15
CF-020	9,62E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,04E+ 14	4,55E+ 15	6,58E+ 15	3,87E+ 14	9,03E+ 13	1,38E+ 15	9,41E+ 15
CF-021	9,65E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,60E+ 15	3,88E+ 14	9,06E+ 13	1,39E+ 15	9,45E+ 15
CF-022	9,59E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,86E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-023	9,59E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,00E+ 13	1,38E+ 15	9,38E+ 15
CF-024	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
CF-025	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,05E+ 14	4,56E+ 15	6,60E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,39E+ 15	9,44E+ 15

CF-026	9,66E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,61E+ 15	3,88E+ 14	9,07E+ 13	1,39E+ 15	9,46E+ 15
CF-027	9,47E+ 14	5,93E+ 14	2,85E+ 15	3,97E+ 14	4,48E+ 15	6,48E+ 15	3,81E+ 14	8,89E+ 13	1,36E+ 15	9,27E+ 15
CF-028	9,44E+ 14	5,91E+ 14	2,84E+ 15	3,96E+ 14	4,47E+ 15	6,46E+ 15	3,79E+ 14	8,86E+ 13	1,36E+ 15	9,24E+ 15
CF-029	9,54E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,84E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,34E+ 15
CF-030	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,32E+ 15
CF-031	9,49E+ 14	5,95E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,91E+ 13	1,36E+ 15	9,29E+ 15
CF-032	9,62E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,58E+ 15	3,87E+ 14	9,04E+ 13	1,38E+ 15	9,42E+ 15
CF-033	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
CF-034	9,69E+ 14	6,07E+ 14	2,92E+ 15	4,07E+ 14	4,59E+ 15	6,63E+ 15	3,89E+ 14	9,10E+ 13	1,39E+ 15	9,48E+ 15
CF-035	9,65E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,60E+ 15	3,88E+ 14	9,07E+ 13	1,39E+ 15	9,45E+ 15
CF-036	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
CF-037	9,67E+ 14	6,06E+ 14	2,91E+ 15	4,06E+ 14	4,58E+ 15	6,61E+ 15	3,89E+ 14	9,08E+ 13	1,39E+ 15	9,46E+ 15
CF-038	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
CF-039	9,60E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,40E+ 15
CF-040	9,63E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,04E+ 13	1,38E+ 15	9,42E+ 15
CF-041	9,60E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,54E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-042	9,59E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,86E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-043	9,52E+ 14	5,96E+ 14	2,87E+ 15	3,99E+ 14	4,51E+ 15	6,51E+ 15	3,83E+ 14	8,94E+ 13	1,37E+ 15	9,32E+ 15
CF-044	9,55E+ 14	5,98E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15
CF-045	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15

CF-046	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
CF-047	9,52E+ 14	5,96E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,51E+ 15	3,83E+ 14	8,94E+ 13	1,37E+ 15	9,32E+ 15
CF-048	9,43E+ 14	5,91E+ 14	2,84E+ 15	3,96E+ 14	4,46E+ 15	6,45E+ 15	3,79E+ 14	8,85E+ 13	1,35E+ 15	9,23E+ 15
CF-049	9,55E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,34E+ 15
CF-050	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
CF-051	9,69E+ 14	6,07E+ 14	2,92E+ 15	4,06E+ 14	4,59E+ 15	6,63E+ 15	3,89E+ 14	9,10E+ 13	1,39E+ 15	9,48E+ 15
CF-052	9,63E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,04E+ 13	1,38E+ 15	9,42E+ 15
CF-053	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
CF-054	9,67E+ 14	6,06E+ 14	2,91E+ 15	4,06E+ 14	4,58E+ 15	6,62E+ 15	3,89E+ 14	9,08E+ 13	1,39E+ 15	9,47E+ 15
CF-055	9,68E+ 14	6,06E+ 14	2,91E+ 15	4,06E+ 14	4,58E+ 15	6,62E+ 15	3,89E+ 14	9,09E+ 13	1,39E+ 15	9,47E+ 15
CF-056	9,66E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,61E+ 15	3,88E+ 14	9,07E+ 13	1,39E+ 15	9,45E+ 15
CF-057	9,54E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
CF-058	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
CF-059	9,58E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	9,00E+ 13	1,38E+ 15	9,38E+ 15
CF-060	9,60E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,54E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-061	9,52E+ 14	5,96E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,51E+ 15	6,51E+ 15	3,82E+ 14	8,94E+ 13	1,37E+ 15	9,31E+ 15
CF-062	9,51E+ 14	5,96E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,51E+ 15	3,82E+ 14	8,93E+ 13	1,37E+ 15	9,31E+ 15
CF-063	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,40E+ 15
CF-064	9,59E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,86E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-065	9,44E+ 14	5,91E+ 14	2,84E+ 15	3,96E+ 14	4,47E+ 15	6,46E+ 15	3,79E+ 14	8,87E+ 13	1,36E+ 15	9,24E+ 15

CF-066	9,57E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,38E+ 15	9,37E+ 15
CF-067	9,50E+ 14	5,95E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,50E+ 15	3,82E+ 14	8,92E+ 13	1,36E+ 15	9,30E+ 15
CF-068	9,51E+ 14	5,96E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,51E+ 15	3,82E+ 14	8,93E+ 13	1,37E+ 15	9,31E+ 15
CF-069	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
CF-070	9,50E+ 14	5,95E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,50E+ 15	6,50E+ 15	3,82E+ 14	8,92E+ 13	1,36E+ 15	9,29E+ 15
CF-071	9,59E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-072	9,55E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15
CF-073	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
CF-074	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
CF-075	9,62E+ 14	6,02E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,55E+ 15	6,58E+ 15	3,87E+ 14	9,03E+ 13	1,38E+ 15	9,41E+ 15
CF-076	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,58E+ 15	3,86E+ 14	9,03E+ 13	1,38E+ 15	9,41E+ 15
CF-077	9,59E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-078	9,62E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,58E+ 15	3,86E+ 14	9,03E+ 13	1,38E+ 15	9,41E+ 15
CF-079	9,58E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	9,00E+ 13	1,38E+ 15	9,38E+ 15
CF-080	9,58E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,38E+ 15	9,37E+ 15
CF-081	9,55E+ 14	5,98E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15
CF-082	9,51E+ 14	5,96E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,51E+ 15	3,82E+ 14	8,93E+ 13	1,37E+ 15	9,31E+ 15
CF-083	9,54E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,83E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,34E+ 15
CF-084	9,58E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,38E+ 15	9,37E+ 15
CF-085	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15

CF-086	9,54E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,84E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,34E+ 15
CF-087	9,58E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,38E+ 15	9,37E+ 15
CF-088	9,49E+ 14	5,94E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,91E+ 13	1,36E+ 15	9,28E+ 15
CF-089	9,50E+ 14	5,95E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,50E+ 15	3,82E+ 14	8,92E+ 13	1,36E+ 15	9,30E+ 15
CF-090	9,49E+ 14	5,95E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,50E+ 15	6,50E+ 15	3,82E+ 14	8,92E+ 13	1,36E+ 15	9,29E+ 15
CF-091	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,37E+ 15	9,37E+ 15
CF-092	9,60E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,54E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-093	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,60E+ 15	3,88E+ 14	9,06E+ 13	1,39E+ 15	9,44E+ 15
CF-094	9,65E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,60E+ 15	3,88E+ 14	9,06E+ 13	1,39E+ 15	9,44E+ 15
CF-095	9,69E+ 14	6,07E+ 14	2,92E+ 15	4,07E+ 14	4,59E+ 15	6,63E+ 15	3,89E+ 14	9,10E+ 13	1,39E+ 15	9,48E+ 15
CF-096	9,66E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,61E+ 15	3,88E+ 14	9,07E+ 13	1,39E+ 15	9,45E+ 15
CF-097	9,59E+ 14	6,00E+ 14	2,89E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,00E+ 13	1,38E+ 15	9,38E+ 15
CF-098	9,49E+ 14	5,94E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,91E+ 13	1,36E+ 15	9,29E+ 15
CF-099	9,43E+ 14	5,90E+ 14	2,84E+ 15	3,96E+ 14	4,46E+ 15	6,45E+ 15	3,79E+ 14	8,85E+ 13	1,35E+ 15	9,23E+ 15
CF-100	9,65E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,60E+ 15	3,88E+ 14	9,06E+ 13	1,39E+ 15	9,44E+ 15
CF-101	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
CF-102	9,59E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,86E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-103	9,60E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,54E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-104	9,47E+ 14	5,93E+ 14	2,85E+ 15	3,97E+ 14	4,48E+ 15	6,48E+ 15	3,81E+ 14	8,89E+ 13	1,36E+ 15	9,27E+ 15
CF-105	9,49E+ 14	5,95E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,82E+ 14	8,91E+ 13	1,36E+ 15	9,29E+ 15

CF-106	9,60E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,54E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
CF-107	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,40E+ 15
CF-108	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
CF-109	9,49E+ 14	5,95E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,91E+ 13	1,36E+ 15	9,29E+ 15
CF-110	9,43E+ 14	5,90E+ 14	2,84E+ 15	3,96E+ 14	4,46E+ 15	6,45E+ 15	3,79E+ 14	8,85E+ 13	1,35E+ 15	9,23E+ 15
CF-111	9,65E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,60E+ 15	3,88E+ 14	9,06E+ 13	1,39E+ 15	9,44E+ 15
CF-112	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,58E+ 15	3,86E+ 14	9,03E+ 13	1,38E+ 15	9,41E+ 15
CF-113	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15
CF-114	9,66E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,61E+ 15	3,88E+ 14	9,07E+ 13	1,39E+ 15	9,45E+ 15
CF-115	9,70E+ 14	6,08E+ 14	2,92E+ 15	4,07E+ 14	4,59E+ 15	6,64E+ 15	3,90E+ 14	9,11E+ 13	1,39E+ 15	9,49E+ 15
CF-116	9,59E+ 14	6,00E+ 14	2,89E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,00E+ 13	1,38E+ 15	9,38E+ 15
CF-117	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
CF-118	9,58E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,00E+ 13	1,38E+ 15	9,38E+ 15
CF-119	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
CF-120	9,54E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,83E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,34E+ 15
CF-121	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
CF-122	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,40E+ 15
CF-123	9,47E+ 14	5,93E+ 14	2,85E+ 15	3,97E+ 14	4,48E+ 15	6,48E+ 15	3,80E+ 14	8,89E+ 13	1,36E+ 15	9,26E+ 15
CF-124	9,59E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,00E+ 13	1,38E+ 15	9,38E+ 15
CF-125	9,47E+ 14	5,93E+ 14	2,85E+ 15	3,97E+ 14	4,48E+ 15	6,48E+ 15	3,81E+ 14	8,89E+ 13	1,36E+ 15	9,27E+ 15

CF-126	9,58E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,38E+ 15	9,37E+ 15
CF-127	9,44E+ 14	5,91E+ 14	2,84E+ 15	3,96E+ 14	4,47E+ 15	6,46E+ 15	3,79E+ 14	8,86E+ 13	1,36E+ 15	9,24E+ 15
CF-128	9,55E+ 14	5,98E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15
CF-129	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
CF-130	9,43E+ 14	5,91E+ 14	2,84E+ 15	3,96E+ 14	4,47E+ 15	6,45E+ 15	3,79E+ 14	8,86E+ 13	1,35E+ 15	9,23E+ 15
SJ-001	9,26E+ 14	5,80E+ 14	2,79E+ 15	3,89E+ 14	4,38E+ 15	6,34E+ 15	3,72E+ 14	8,70E+ 13	1,33E+ 15	9,06E+ 15
SJ-002	9,37E+ 14	5,87E+ 14	2,82E+ 15	3,93E+ 14	4,43E+ 15	6,41E+ 15	3,76E+ 14	8,80E+ 13	1,35E+ 15	9,17E+ 15
SJ-003	9,48E+ 14	5,94E+ 14	2,85E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,91E+ 13	1,36E+ 15	9,28E+ 15
SJ-004	9,51E+ 14	5,96E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,51E+ 15	3,82E+ 14	8,93E+ 13	1,37E+ 15	9,31E+ 15
SJ-005	9,47E+ 14	5,93E+ 14	2,85E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,48E+ 15	3,81E+ 14	8,90E+ 13	1,36E+ 15	9,27E+ 15
SJ-006	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
SJ-007	9,49E+ 14	5,94E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,91E+ 13	1,36E+ 15	9,29E+ 15
SJ-008	9,49E+ 14	5,95E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,91E+ 13	1,36E+ 15	9,29E+ 15
SJ-009	9,50E+ 14	5,95E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,50E+ 15	6,50E+ 15	3,82E+ 14	8,92E+ 13	1,36E+ 15	9,29E+ 15
SJ-010	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
SJ-011	9,44E+ 14	5,91E+ 14	2,84E+ 15	3,96E+ 14	4,47E+ 15	6,46E+ 15	3,79E+ 14	8,87E+ 13	1,36E+ 15	9,24E+ 15
SJ-012	9,57E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,38E+ 15	9,37E+ 15
SJ-013	9,54E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,83E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,34E+ 15
SJ-014	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,58E+ 15	3,86E+ 14	9,03E+ 13	1,38E+ 15	9,41E+ 15
SJ-015	9,63E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,04E+ 13	1,38E+ 15	9,42E+ 15

SJ-016	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
SJ-017	9,63E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,04E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
SJ-018	9,51E+ 14	5,96E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,51E+ 15	3,82E+ 14	8,93E+ 13	1,37E+ 15	9,31E+ 15
SJ-019	9,58E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,38E+ 15	9,37E+ 15
SJ-020	9,43E+ 14	5,90E+ 14	2,84E+ 15	3,96E+ 14	4,46E+ 15	6,45E+ 15	3,79E+ 14	8,85E+ 13	1,35E+ 15	9,23E+ 15
SJ-021	9,47E+ 14	5,93E+ 14	2,85E+ 15	3,97E+ 14	4,48E+ 15	6,48E+ 15	3,80E+ 14	8,89E+ 13	1,36E+ 15	9,26E+ 15
SJ-022	9,60E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,40E+ 15
SJ-023	9,67E+ 14	6,06E+ 14	2,91E+ 15	4,06E+ 14	4,58E+ 15	6,62E+ 15	3,89E+ 14	9,08E+ 13	1,39E+ 15	9,46E+ 15
SJ-024	9,73E+ 14	6,09E+ 14	2,93E+ 15	4,08E+ 14	4,61E+ 15	6,66E+ 15	3,91E+ 14	9,14E+ 13	1,40E+ 15	9,52E+ 15
SJ-025	9,72E+ 14	6,09E+ 14	2,92E+ 15	4,08E+ 14	4,60E+ 15	6,65E+ 15	3,90E+ 14	9,12E+ 13	1,40E+ 15	9,51E+ 15
SJ-026	9,63E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
SJ-027	9,60E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,54E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
SJ-028	9,67E+ 14	6,06E+ 14	2,91E+ 15	4,06E+ 14	4,58E+ 15	6,62E+ 15	3,89E+ 14	9,08E+ 13	1,39E+ 15	9,46E+ 15
SJ-029	9,62E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,04E+ 14	4,55E+ 15	6,58E+ 15	3,87E+ 14	9,03E+ 13	1,38E+ 15	9,41E+ 15
SJ-030	9,31E+ 14	5,83E+ 14	2,80E+ 15	3,91E+ 14	4,41E+ 15	6,37E+ 15	3,74E+ 14	8,75E+ 13	1,34E+ 15	9,12E+ 15
SJ-031	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
SJ-032	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
SJ-033	9,60E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,40E+ 15
SJ-034	9,63E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,04E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
SJ-035	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,05E+ 14	4,56E+ 15	6,60E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,39E+ 15	9,44E+ 15

SJ-036	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
SJ-037	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
SJ-038	9,58E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,00E+ 13	1,38E+ 15	9,38E+ 15
SJ-039	9,58E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,00E+ 13	1,38E+ 15	9,38E+ 15
SJ-040	9,48E+ 14	5,94E+ 14	2,85E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,91E+ 13	1,36E+ 15	9,28E+ 15
SJ-041	9,54E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
SJ-042	9,62E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,58E+ 15	3,87E+ 14	9,04E+ 13	1,38E+ 15	9,42E+ 15
SJ-043	9,65E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,60E+ 15	3,88E+ 14	9,06E+ 13	1,39E+ 15	9,44E+ 15
SJ-044	9,66E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,61E+ 15	3,88E+ 14	9,07E+ 13	1,39E+ 15	9,45E+ 15
SJ-045	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,05E+ 14	4,56E+ 15	6,60E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,44E+ 15
SJ-046	9,51E+ 14	5,96E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,51E+ 15	3,82E+ 14	8,93E+ 13	1,37E+ 15	9,31E+ 15
SJ-047	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
SJ-048	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,40E+ 15
SJ-049	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,37E+ 15	9,37E+ 15
SJ-050	9,47E+ 14	5,93E+ 14	2,85E+ 15	3,97E+ 14	4,48E+ 15	6,48E+ 15	3,81E+ 14	8,89E+ 13	1,36E+ 15	9,27E+ 15
SJ-051	9,44E+ 14	5,92E+ 14	2,84E+ 15	3,96E+ 14	4,47E+ 15	6,46E+ 15	3,80E+ 14	8,87E+ 13	1,36E+ 15	9,24E+ 15
SJ-052	9,51E+ 14	5,96E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,51E+ 15	3,82E+ 14	8,93E+ 13	1,37E+ 15	9,31E+ 15
SJ-053	9,54E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
SJ-054	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,37E+ 15	9,37E+ 15
SJ-055	9,52E+ 14	5,96E+ 14	2,87E+ 15	3,99E+ 14	4,51E+ 15	6,51E+ 15	3,83E+ 14	8,94E+ 13	1,37E+ 15	9,32E+ 15

SJ-056	9,43E+ 14	5,91E+ 14	2,84E+ 15	3,96E+ 14	4,46E+ 15	6,45E+ 15	3,79E+ 14	8,86E+ 13	1,35E+ 15	9,23E+ 15
SJ-057	9,48E+ 14	5,94E+ 14	2,85E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,90E+ 13	1,36E+ 15	9,28E+ 15
SJ-058	9,40E+ 14	5,89E+ 14	2,83E+ 15	3,94E+ 14	4,45E+ 15	6,43E+ 15	3,78E+ 14	8,83E+ 13	1,35E+ 15	9,20E+ 15
SJ-059	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
SJ-060	9,36E+ 14	5,86E+ 14	2,82E+ 15	3,93E+ 14	4,43E+ 15	6,41E+ 15	3,76E+ 14	8,79E+ 13	1,34E+ 15	9,16E+ 15
SJ-061	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,58E+ 15	3,86E+ 14	9,03E+ 13	1,38E+ 15	9,41E+ 15
SJ-062	9,59E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,86E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
SJ-063	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,03E+ 13	1,38E+ 15	9,41E+ 15
SJ-064	9,66E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,61E+ 15	3,88E+ 14	9,07E+ 13	1,39E+ 15	9,45E+ 15
SJ-065	9,66E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,06E+ 14	4,58E+ 15	6,61E+ 15	3,88E+ 14	9,08E+ 13	1,39E+ 15	9,46E+ 15
SJ-066	9,67E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,06E+ 14	4,58E+ 15	6,61E+ 15	3,88E+ 14	9,08E+ 13	1,39E+ 15	9,46E+ 15
SJ-067	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,05E+ 14	4,56E+ 15	6,60E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,39E+ 15	9,44E+ 15
SJ-068	9,37E+ 14	5,87E+ 14	2,82E+ 15	3,93E+ 14	4,44E+ 15	6,41E+ 15	3,77E+ 14	8,80E+ 13	1,35E+ 15	9,17E+ 15
SJ-069	9,48E+ 14	5,94E+ 14	2,85E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,48E+ 15	3,81E+ 14	8,90E+ 13	1,36E+ 15	9,27E+ 15
SJ-070	9,46E+ 14	5,92E+ 14	2,85E+ 15	3,97E+ 14	4,48E+ 15	6,47E+ 15	3,80E+ 14	8,88E+ 13	1,36E+ 15	9,25E+ 15
SJ-071	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15
SJ-072	9,55E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,34E+ 15
SJ-073	9,49E+ 14	5,94E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,91E+ 13	1,36E+ 15	9,29E+ 15
SJ-074	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
SJ-075	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15

SJ-076	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
SJ-077	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,32E+ 15
SJ-078	9,43E+ 14	5,91E+ 14	2,84E+ 15	3,96E+ 14	4,46E+ 15	6,45E+ 15	3,79E+ 14	8,85E+ 13	1,35E+ 15	9,23E+ 15
SJ-079	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
SJ-080	9,37E+ 14	5,87E+ 14	2,82E+ 15	3,93E+ 14	4,44E+ 15	6,41E+ 15	3,77E+ 14	8,80E+ 13	1,35E+ 15	9,17E+ 15
SJ-081	9,49E+ 14	5,94E+ 14	2,86E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,91E+ 13	1,36E+ 15	9,29E+ 15
SJ-082	9,54E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,83E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
SJ-083	9,59E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,00E+ 13	1,38E+ 15	9,38E+ 15
SJ-084	9,71E+ 14	6,08E+ 14	2,92E+ 15	4,07E+ 14	4,59E+ 15	6,64E+ 15	3,90E+ 14	9,11E+ 13	1,39E+ 15	9,50E+ 15
SJ-085	9,69E+ 14	6,07E+ 14	2,92E+ 15	4,07E+ 14	4,59E+ 15	6,63E+ 15	3,89E+ 14	9,10E+ 13	1,39E+ 15	9,48E+ 15
SJ-086	9,67E+ 14	6,06E+ 14	2,91E+ 15	4,06E+ 14	4,58E+ 15	6,61E+ 15	3,89E+ 14	9,08E+ 13	1,39E+ 15	9,46E+ 15
SJ-087	9,55E+ 14	5,98E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15
SJ-088	9,60E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,40E+ 15
SJ-089	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15
SJ-090	9,51E+ 14	5,96E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,51E+ 15	3,82E+ 14	8,93E+ 13	1,37E+ 15	9,31E+ 15
SJ-091	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,32E+ 15
SJ-092	9,50E+ 14	5,95E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,50E+ 15	3,82E+ 14	8,92E+ 13	1,37E+ 15	9,30E+ 15
SJ-093	9,51E+ 14	5,95E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,50E+ 15	3,82E+ 14	8,93E+ 13	1,37E+ 15	9,30E+ 15
SJ-094	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,58E+ 15	3,86E+ 14	9,03E+ 13	1,38E+ 15	9,41E+ 15
SJ-095	9,58E+ 14	6,00E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,00E+ 13	1,38E+ 15	9,38E+ 15

SJ-096	9,54E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,84E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,34E+ 15
SJ-097	9,54E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,84E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,34E+ 15
SJ-098	9,51E+ 14	5,96E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,51E+ 15	3,82E+ 14	8,93E+ 13	1,37E+ 15	9,31E+ 15
SJ-099	9,60E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,40E+ 15
SJ-100	9,55E+ 14	5,98E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15
SJ-101	9,48E+ 14	5,94E+ 14	2,85E+ 15	3,98E+ 14	4,49E+ 15	6,49E+ 15	3,81E+ 14	8,90E+ 13	1,36E+ 15	9,28E+ 15
SJ-102	9,62E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,04E+ 14	4,55E+ 15	6,58E+ 15	3,87E+ 14	9,03E+ 13	1,38E+ 15	9,41E+ 15
SJ-103	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,40E+ 15
SJ-104	9,66E+ 14	6,05E+ 14	2,91E+ 15	4,06E+ 14	4,58E+ 15	6,61E+ 15	3,88E+ 14	9,08E+ 13	1,39E+ 15	9,46E+ 15
SJ-105	9,72E+ 14	6,09E+ 14	2,93E+ 15	4,08E+ 14	4,60E+ 15	6,65E+ 15	3,91E+ 14	9,13E+ 13	1,40E+ 15	9,52E+ 15
SJ-106	9,63E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,04E+ 13	1,38E+ 15	9,42E+ 15
SJ-107	9,55E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,84E+ 14	8,97E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15
SJ-108	9,71E+ 14	6,08E+ 14	2,92E+ 15	4,07E+ 14	4,60E+ 15	6,64E+ 15	3,90E+ 14	9,12E+ 13	1,39E+ 15	9,50E+ 15
SJ-109	9,63E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,04E+ 13	1,38E+ 15	9,42E+ 15
SJ-110	9,54E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,84E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,34E+ 15
SJ-111	9,53E+ 14	5,97E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,51E+ 15	6,52E+ 15	3,83E+ 14	8,95E+ 13	1,37E+ 15	9,33E+ 15
SJ-112	9,59E+ 14	6,01E+ 14	2,89E+ 15	4,02E+ 14	4,54E+ 15	6,56E+ 15	3,85E+ 14	9,01E+ 13	1,38E+ 15	9,39E+ 15
SJ-113	9,54E+ 14	5,98E+ 14	2,87E+ 15	4,00E+ 14	4,52E+ 15	6,53E+ 15	3,83E+ 14	8,96E+ 13	1,37E+ 15	9,34E+ 15
SJ-114	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
SJ-115	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15

SJ-116	9,64E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,05E+ 14	4,56E+ 15	6,60E+ 15	3,87E+ 14	9,05E+ 13	1,38E+ 15	9,44E+ 15
SJ-117	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,53E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,36E+ 15
SJ-118	9,42E+ 14	5,90E+ 14	2,84E+ 15	3,95E+ 14	4,46E+ 15	6,45E+ 15	3,79E+ 14	8,85E+ 13	1,35E+ 15	9,22E+ 15
SJ-119	9,63E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,59E+ 15	3,87E+ 14	9,04E+ 13	1,38E+ 15	9,43E+ 15
SJ-120	9,56E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,01E+ 14	4,52E+ 15	6,54E+ 15	3,84E+ 14	8,98E+ 13	1,37E+ 15	9,35E+ 15
SJ-121	9,51E+ 14	5,96E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,51E+ 15	3,82E+ 14	8,93E+ 13	1,37E+ 15	9,31E+ 15
SJ-122	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,40E+ 15
SJ-123	9,61E+ 14	6,02E+ 14	2,89E+ 15	4,03E+ 14	4,55E+ 15	6,57E+ 15	3,86E+ 14	9,02E+ 13	1,38E+ 15	9,40E+ 15
SJ-124	9,72E+ 14	6,09E+ 14	2,93E+ 15	4,08E+ 14	4,60E+ 15	6,65E+ 15	3,91E+ 14	9,13E+ 13	1,40E+ 15	9,51E+ 15
SJ-125	9,77E+ 14	6,12E+ 14	2,94E+ 15	4,10E+ 14	4,63E+ 15	6,69E+ 15	3,93E+ 14	9,18E+ 13	1,40E+ 15	9,56E+ 15
SJ-126	9,68E+ 14	6,06E+ 14	2,91E+ 15	4,06E+ 14	4,58E+ 15	6,62E+ 15	3,89E+ 14	9,09E+ 13	1,39E+ 15	9,47E+ 15
SJ-127	9,51E+ 14	5,96E+ 14	2,86E+ 15	3,99E+ 14	4,50E+ 15	6,51E+ 15	3,82E+ 14	8,93E+ 13	1,37E+ 15	9,31E+ 15
SJ-128	9,62E+ 14	6,03E+ 14	2,90E+ 15	4,04E+ 14	4,56E+ 15	6,58E+ 15	3,87E+ 14	9,04E+ 13	1,38E+ 15	9,42E+ 15
SJ-129	9,65E+ 14	6,04E+ 14	2,90E+ 15	4,05E+ 14	4,57E+ 15	6,60E+ 15	3,88E+ 14	9,06E+ 13	1,39E+ 15	9,44E+ 15
SJ-130	9,46E+ 14	5,93E+ 14	2,85E+ 15	3,97E+ 14	4,48E+ 15	6,48E+ 15	3,80E+ 14	8,89E+ 13	1,36E+ 15	9,26E+ 15
Mín.	9,26E+ 14	5,80E+ 14	2,79E+ 15	3,89E+ 14	4,38E+ 15	6,34E+ 15	3,72E+ 14	8,70E+ 13	1,33E+ 15	9,06E+ 15
Média	9,57E+ 14	5,99E+ 14	2,88E+ 15	4,02E+ 14	4,53E+ 15	6,55E+ 15	3,85E+ 14	8,99E+ 13	1,37E+ 15	9,37E+ 15
Máx.	9,77E+ 14	6,12E+ 14	2,94E+ 15	4,10E+ 14	4,63E+ 15	6,69E+ 15	3,93E+ 14	9,18E+ 13	1,40E+ 15	9,56E+ 15