**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

Marco Aurélio de Menezes Franco

**Efeitos de matriz nas propriedades do plasma LIBS
para quantificação de carbono**

São Carlos

2017

Marco Aurélio de Menezes Franco

**Efeitos de matriz nas propriedades do plasma LIBS
para quantificação de carbono**

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

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Dr. Paulino Ribeiro Villas Boas

Versão corrigida
(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2017

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

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Franco, Marco Aurélio de Menezes

Efeitos de matriz nas propriedades do plasma LIBS
para quantificação de carbono / Marco Aurélio de
Menezes Franco; orientador Paulino Ribeiro Villas
Boas -- São Carlos, 2017.
124 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2017.

1. Espectroscopia de emissão ótica com plasma
induzido a laser. 2. LIBS. 3. Efeitos de matriz. 4.
Potencial de ionização. 5. Temperatura e densidade de
elétrons. I. Ribeiro Villas Boas, Paulino , orient.
II. Título.

Este trabalho é dedicado à minha família, que não mediu nenhum esforço para permitir que eu realizasse meus objetivos e sonhos.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Sonia, ao meu pai, Altair, aos meus irmãos, Vitor e Sávio, e aos meus avós, Agnaldo e Maria Augusta, por todo o apoio e esforços hercúleos para me manter centrado em meu objetivo, por todas as vezes que precisei de vocês e nunca me deixaram desamparado, por todo amor e carinho e, principalmente, por terem me mostrado que a distância não é barreira pra nós permanecermos sempre fortes e unidos. Não há palavras suficientes para agradecer tudo o que vocês fizeram por mim.

Aos meus tios, Sandra e Rodney, aos meus primos, Tamiris e Gustavo, e à avó Joana, além de outros familiares, por todo apoio, incentivo e motivação para que eu nunca me desviasse dos meus objetivos e sonhos em todos esses anos em que eu estou fora de casa.

À Amanda por absolutamente tudo que ela fez por mim desde que nós nos conhecemos, por ter me apoiado, incentivado e aconselhado sempre que eu precisei, por ser compreensiva, extremamente companheira e um porto-seguro durante todos os momentos de calma e tempestade, e por todo amor e carinho que recebi. Agradeço também à sua família pela inestimável força e apoio!

Ao meu orientador, Dr. Paulino Ribeiro Villas Boas, por todas as nossas infindáveis discussões a respeito do trabalho e de ciências em geral, por todo o conhecimento que adquiri ao longo dos vários anos em que trabalhamos juntos, pela inestimável paciência e atenção, por todo incentivo, apoio, suporte e direcionamento e, claro, pela grande amizade.

Aos meus verdadeiros amigos de sempre de Ituiutaba-MG, parceiros de longa data e alguns deles irmãos na música, que nunca me abandonaram, mesmo nos momentos em que eu precisei me ausentar, nem faltaram às minhas reuniões de aniversário! Em especial, ao José Carlos, por sempre estar próximo, me dar forças e ser um verdadeiro amigo, praticamente um irmão.

Ao grupo de Ótica e Fotônica da Embrapa Instrumentação pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelas ótimas conversas, pelo incentivo, pelo conhecimento adquirido e pelas grandes amizades construídas ao longo dos anos em que dele fiz parte. Em especial, agradeço aos meus alunos de IC Pedro e Luís, à Dra. Débora Milori pelas ótimas recomendações de trabalhos e grandes ensinamentos durante as reuniões do grupo, aos colegas (e amigos) Gutto, Anielle, Kleydson, Amanda, Raphael, Gustavo, Alex, Camila, Anne, Aida... incluo também os outros integrantes do "Embrapo": Renan e Bruno Ma(gda)rangoni, além do Marcelo.

Aos grandes amigos que fiz em São Carlos e que não necessariamente moram nesta cidade, que sempre estiveram por perto, me ouviram, aconselharam, apoiaram, riram e se divertiram comigo. Em especial, ao Ivan e ao Matheus que conviveram praticamente o tempo todo comigo e me apoiaram, incentivaram e aconselharam sempre.

Ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo em São Carlos, aos professores desta instituição e à Embrapa Instrumentação por todo suporte, apoio intelectual e institucional e conhecimento transmitidos!

À CAPES pela concessão à mim de uma bolsa de estudos para que eu pudesse desenvolver este trabalho!

"Durante a nossa breve estada no planeta Terra, devemos nós mesmos e nossos descendentes ter a oportunidade de explorar - em parte porque é divertido fazer isso. Mas há uma razão muito mais nobre. Se o nosso conhecimento do cosmos deixar de se expandir, corremos o risco de regredir para o ponto de vista infantil em que o universo figurava e literalmente girava em torno de nós."

Neil DeGrasse Tyson

RESUMO

FRANCO, M. A. M. **Efeitos de matriz nas propriedades do plasma LIBS para quantificação de carbono.** 2017. 124p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Nos últimos 20 anos, a espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido a laser (LIBS) tem se tornado uma das mais promissoras ferramentas em química analítica, cujas aplicações são destinadas às análises multi-elementares em amostras nos estados sólido, líquido e gasoso. Suas aplicações são as mais diversas, pois sua instrumentação é relativamente simples e pode ser portátil. Em especial, a LIBS apresenta grande potencial de uso na agricultura, com diversas publicações que exploram, principalmente, a concentração de carbono em solos. Entretanto, a construção de modelos gerais de calibração é uma das maiores dificuldades da técnica, pois ela está suscetível aos efeitos de matriz que adicionam comportamentos não-lineares às intensidades das emissões. Com intuito de compreender quais são as principais causas dessa dependência, este trabalho avaliou relações entre propriedades físicas do plasma LIBS e as inclinações das curvas de calibração para cinco emissões de carbono em amostras sintéticas de diferentes potenciais de ionização, sendo elas KCl e H_3BO_3 com 1% de CuSO_4 e concentrações entre 0 e 10 % de carbono. Constatou-se que temperatura e densidade de elétrons dependem inversamente da concentração de carbono nas amostras, o que provavelmente está associado às taxas de ablação de material da amostra e recombinação no interior do plasma. Ademais, esses parâmetros em plasmas originados das amostras de KCl + CuSO_4 são maiores do que para a matriz de H_3BO_3 + CuSO_4 , além de que apenas plasmas originados da primeira matriz satisfizeram o critério de McWhirter para C I, Cu I e Cu II em todas as concentrações de carbono, indicando que eles devem apresentar condições de equilíbrio termodinâmico local. O mesmo não foi obtido para o caso da matriz de H_3BO_3 + CuSO_4 , o que pode explicar suas elevadas incertezas nos valores da temperatura e densidade de elétrons. Verificou-se ainda que as inclinações das curvas de calibração para o carbono foram maiores para o caso da matriz com elementos majoritários de menor potencial de ionização e que isso está diretamente relacionado às propriedades intrínsecas dos plasmas originados, o que corrobora a hipótese deste trabalho. Além disso, cálculos de correlação entre a área do pico de carbono em 247,89 nm e cada ponto dos espectros LIBS mostraram que a emissão de Cu II em 224,72 nm linearizou as curvas de calibração, minimizando os efeitos de matriz. Por fim, este trabalho contribuiu tanto com avanços no conhecimento até então existente a respeito dos efeitos de matriz quanto com um eficiente conjunto de técnicas analíticas para espectros, cujo potencial de aplicação é enorme.

Palavras-chave: Espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido a laser. LIBS. Efeitos de matriz. Potencial de ionização. Temperatura e densidade de elétrons.

ABSTRACT

FRANCO, M. A. M. **Matrix effects in the LIBS plasma properties for carbon quantification**. 2017. 124p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

In the last 20 years, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been one of the main tools in analytical chemistry, whose applications are destined to multi-elementar analysis in solid, liquid or gaseous samples. Its use is diverse, since its instrumentation is relatively simple and can be portable. In particular, LIBS has a great potential for use in agriculture, with many publications that explore mainly the carbon concentration in soils. However, the construction of general calibration models is one of the greatest difficulties of the technique, since it is susceptible to matrix effects that add non-linear behaviors to the emission intensities. In order to understand the main causes of this dependence, this study evaluated the relationships between physical properties of the LIBS plasma and the slope of the calibration curves for carbon emissions in synthetic samples with different ionization potentials. Those samples were made of KCl and H_3BO_3 with 1% of CuSO_4 and carbon concentrations ranging from 0 to 10%. It was found that the plasma temperature and electron density are inversely proportional to the carbon concentration in the samples, which is probably associated with rates of sample ablation and recombination within the plasma. In addition, these parameters in plasmas originating from the samples of KCl + CuSO_4 are larger than those originating from the matrix of H_3BO_3 + CuSO_4 at all carbon concentrations, indicating that the first matrix must be in local thermodynamics equilibrium. However, similar results were not found for the other matrix which may explain its high uncertainties in the values of temperature and electron density. It was verified that the slope of the carbon calibration curves were higher for the matrix with elements of low ionization potential than for the other matrix and that this is directly related to the intrinsic properties the plasmas originated, which corroborates the hypothesis of this study. Furthermore, the analysis of correlation between the carbon peak area at 247.89 nm and each point of the LIBS spectra have shown that the Cu II emission at 224.72 nm linearized the calibration curves, minimizing the matrix effects. Finally, this study contributed with advances in the knowledge about matrix effects and with an efficient set of analytical tools for spectra whose application potential is huge.

Keywords: Laser-induced breakdown spectroscopy . LIBS. Matrix effects. Ionization potential. Temperature and electron density.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Publicações anuais de artigos relacionados à técnica LIBS desde 1990 até 2016, de acordo com a base de dados <i>PubMed</i>	24
Figura 2 – Jipe marciano <i>Curiosity</i> , lançado pela NASA em 2012, com seu grande conjunto de instrumentos analíticos, em especial, o ChemCam que está localizado em seu ponto mais alto.	25
Figura 3 – A região do gás blindada eletrostaticamente, cujo raio é o comprimento de Debye, λ_D , é conhecida por esfera de Debye.	36
Figura 4 – Interação laser-matéria ocasionando a ruptura induzida a laser. Um feixe de laser de alta intensidade é focalizado na superfície da amostra, que absorve radiação e a aquece. Quanto mais escura a cor na região do aquecimento maior a temperatura. Esta escala de cores foi empregada para fins didáticos. Além disso, a interação do campo elétrico da luz com o material ocasiona a ruptura induzida a laser, originando partículas carregadas, como elétrons e íons.	37
Figura 5 – Processo de <i>Bremsstrahlung</i> inverso. Em (1), o elétron livre absorve energia luminosa, ganhando energia cinética. Sua interação com o campo elétrico local das diversas espécies lá presentes (átomos, íons, outros elétrons e, eventualmente, o campo elétrico do ainda presente feixe de luz) lhe fornece ainda mais energia. Este, ao colidir com um elétron presente na eletrosfera de um átomo, cria um íon, como visto na etapa (2). Como resultado, sobram dois elétrons livres com energia menor que aquela inicial do primeiro elétron, os quais, ao absorver radiação do laser, continuam o processo, dando origem ao efeito cascata. (3)	38
Figura 6 – Ilustração do processo de ignição do plasma e sua evolução, além da formação das ondas de choque. Na figura, estão identificadas as regiões nas quais dominam os diferentes tipos de emissão, sendo que a emissão contínua é relativa ao plasma mais quente (em seus estágios iniciais de formação) e as linhas de emissão são preponderantes quando o plasma está mais frio, após aproximadamente $1\mu s$	40
Figura 7 – Processo de <i>Bremsstrahlung</i> . O elétron livre (1), cuja energia inicial é E , sente o campo elétrico de átomos e/ou íons, no qual sofre desaceleração, liberando a diferença de energia na forma de fótons (2). Na etapa (3), o elétron apresenta energia final, E' , menor, o qual pode ser recapturado por algum íon e participar do processo de emissão por reabsorção ou ganhar energia novamente, absorvendo fótons do plasma e emitir energia novamente por interação com campos elétricos locais, o que torna o processo cíclico.	42

Figura 8 – Evolução temporal do plasma LIBS. Na figura, estão relacionados o tempo do pulso do laser com o surgimento da radiação contínua e seu decaimento, frente às emissões atômicas, iônicas e moleculares, em que t_d é o tempo de atraso necessário ao espectrômetro para captação das linhas de emissão e t_b é o tempo no qual as diversas espécies químicas podem ser medidas conjuntamente.	43
Figura 9 – Processos de absorção e relaxação. As linhas pretas representam as transições eletrônicas para estados de maior energia, nos quais ocorrem absorção de fótons, enquanto que as linhas vermelhas são relativas às transições eletrônicas para estados de mais baixas energias, com emissão espontânea de luz. A linha amarela representa o processo de recombinação eletrônica.	44
Figura 10 – Espectro LIBS de uma amostra sintética de cloreto de potássio com 5% de carbono e 1% de $CuSO_4$. Neste espectro, estão identificadas algumas linhas de emissão de carbono e de cobre iônico.	45
Figura 11 – Contribuições dos alargamentos das linhas de emissão, sendo o perfil Gaussiano relativo ao efeito Doppler, o perfil Lorentziano relativo ao alargamento natural, instrumental e por efeito Stark e perfil Voigt, que é a composição de todas as contribuições.	46
Figura 12 – Espectro LIBS de uma amostra de cloreto de potássio com 5 % de carbono e 1% de $CuSO_4$, no qual há duas linhas de cobre iônico interferidas no intervalo espectral 222,5 – 226 nm.	50
Figura 13 – a) Regiões do núcleo de um plasma LIBS; b) Auto-absorção extremamente evidente em duas linhas atômicas de potássio numa amostra de cloreto de potássio com 5 % de carbono e 1% de $CuSO_4$	52
Figura 14 – Coeficiente de absorção de massa em função do comprimento de onda para gás oxigênio, ozônio e vapor de água.	53
Figura 15 – Método gráfico de Boltzmann aplicado para uma amostra sintética de cloreto de potássio com 3% de carbono e 1% de $CuSO_4$. Foram utilizadas seis linhas de emissão de cobre para este propósito.	56
Figura 16 – Emissão de hidrogênio em 656,6 nm. Esta linha, conhecida como H-alpha de acordo com a série de Balmer, apresenta forte alargamento Stark e é amplamente utilizada para cálculos da densidade de elétrons em plasmas. . .	58
Figura 17 – Exemplo de uma curva de calibração para carbono, desenvolvida a partir das áreas de uma emissão atômica de carbono em 247,86 nm obtidas em amostras sintéticas.	60
Figura 18 – Processo de confecção das pastilhas utilizadas neste trabalho. Inicialmente, as amostras em pó foram inseridas nos moldes, nos quais aplicou-se 8 toneladas-força, resultando em pastilhas com as dimensões ideais do porta-amostras do sistema LIBS.	63

Figura 19 – Sistema LIBS comercial da Ocean Optics, modelo LIBS2500plus. Na figura, da esquerda para a direita: laser acomplado à câmara de ablação, fonte do laser e o conjunto de sete espectrômetros.	63
Figura 20 – Esquema experimental do LIBS comercial da Ocean Optics. O laser é acomplado na vertical sobre a câmara de ablação. Seu feixe é focalizado diretamente na superfície da amostra, gerando plasma, cujas emissões são captadas por um conjunto de sete fibras óticas conectadas a sete espectrômetros, os quais fornecem uma ampla região de aquisição de dados entre 188 a 980 nm.	64
Figura 21 – Espectro LIBS composto por todas as sete regiões espectrais, divididas pelas linhas pontilhadas em azul, mostrando o alcance de sensibilidade da cada um dos espectrômetros.	65
Figura 22 – Distribuição dos valores da média dos $\cos \theta$ de cada amostra (soma da linha da matriz similaridade) com relação aos espectros de uma amostra sem e com a aplicação do filtro para remoção de medidas discrepantes.	68
Figura 23 – Exemplo de uma correção de linha de base executada no pico de cobre atômico localizado em 510,53 nm, na qual utilizou-se uma interpolação linear entre seis pontos laterais ao pico.	69
Figura 24 – Exemplo de aplicação da função <i>peakfit</i> em um tripleto de nitrogênio do ar, localizados nos comprimentos de onda 742.364, 744.2298 e 746.8312 nm. A função consegue separar cada um dos picos, permitindo cálculos mais precisos das áreas e de suas larguras à meia altura.	71
Figura 25 – Diagrama de fluxo do algoritmo de implementação do método de correção de linhas auto-absorvidas.	73
Figura 26 – Exemplos de dois picos de Cu I nos quais foram aplicados diferentes métodos para o cálculo de suas áreas. No primeiro, em 510,554 nm, utilizou-se o cálculo numérico através do método do trapézio e no segundo, em 570,024 nm, a função <i>peakfit</i> para a determinação de suas áreas.	76
Figura 27 – Gráficos de $\ln \left(\frac{I_{ki}^{\alpha} \lambda_{ki}^{\alpha}}{g_k^{\alpha} A_{ki}^{\alpha}} \right)$ em função da energia E_k do estado excitado com as nove linhas de Cu I contidas na Tabela 4 para uma medida cuja concentração de C foi de 5 % para ambas as matrizes de KCl + CuSO ₄ e H ₃ BO ₃ + CuSO ₄	81
Figura 28 – Gráficos de $\ln \left(\frac{I_{ki}^{\alpha} \lambda_{ki}^{\alpha}}{g_k^{\alpha} A_{ki}^{\alpha}} \right)$ em função da energia E_k do estado excitado com linhas de Cu I selecionadas pelo critério de plasma oticamente fino para uma medida em uma dada concentração nas matrizes de KCl + CuSO ₄ e H ₃ BO ₃ + CuSO ₄	82
Figura 29 – Gráficos de $\ln \left(\frac{I_{ki}^{\alpha} \lambda_{ki}^{\alpha}}{g_k^{\alpha} A_{ki}^{\alpha}} \right)$ em função da energia E_k do estado excitado com linhas de Cu I corrigidas através da Equação 3.8 para uma medida em uma dada concentração nas matrizes de KCl + CuSO ₄ e H ₃ BO ₃ + CuSO ₄	84
Figura 30 – Comparação das temperaturas médias para cada concentração de carbono nas diferentes matrizes.	85

Figura 31 – Comparação das densidades de elétrons estimadas pelo alargamento Stark da linha alfa do hidrogênio para as matrizes de KCl e H_3BO_3 acrescidas de CuSO_4 .	87
Figura 32 – Densidades de elétrons estimadas para as matrizes de a) KCl e b) H_3BO_3 acrescidas de CuSO_4 através da equação de Saha.	88
Figura 33 – Comparação entre os métodos de quantificação das densidades de elétrons para as matrizes de a) KCl + CuSO_4 e b) H_3BO_3 + CuSO_4	89
Figura 34 – Comparação da largura à meia altura do pico de hidrogênio alfa para uma medida de uma amostra contendo 5% de carbono para as matrizes de a) KCl e b) H_3BO_3 acrescidas de CuSO_4	90
Figura 35 – Aplicação do critério de McWhirter, de acordo com a Equação 2.29, às densidades de elétrons estimadas para as matrizes de cloreto de potássio e ácido bórico acrescidas de sulfato de cobre (II).	92
Figura 36 – Curvas de calibração para as emissões atômicas de carbono em 193,03, 247,86, 909,48, 911,18 e 940,57 nm para as matrizes de KCl e H_3BO_3 acrescidas de CuSO_4	95
Figura 37 – Comparação entre as inclinações das curvas de calibração relativas a cada uma das cinco emissões para cada matriz.	97
Figura 38 – Correlação ponto a ponto entre a área do pico de carbono em 247,86 nm e o espectro LIBS para o intervalo espectral entre 188,7 e 618,30 nm para a matriz de KCl + CuSO_4	98
Figura 39 – Correlação ponto a ponto entre a área do pico de carbono em 247,86 nm e o espectro LIBS para o intervalo espectral entre 620 e 970 nm para a matriz de KCl + CuSO_4	99
Figura 40 – Correlação ponto a ponto entre a área do pico de carbono em 247,86 nm e o espectro LIBS para o intervalo espectral entre 188,7 e 618,30 nm para a matriz de H_3BO_3 + CuSO_4	100
Figura 41 – Correlação ponto a ponto entre a área do pico de carbono em 247,86 nm e o espectro LIBS para o intervalo espectral entre 620 e 970 nm para a matriz de H_3BO_3 + CuSO_4	101
Figura 42 – Curvas de calibração de carbono (emissões 193,03 e 247,89 nm) normalizadas a partir da emissão de cloro atômico em 837,59 nm para a matriz de KCl + CuSO_4	101
Figura 43 – Curvas de calibração de carbono (emissões 909,48, 911,18 e 940,57 nm) normalizadas a partir da emissão de cloro atômico em 837,59 nm para a matriz de KCl + CuSO_4	102
Figura 44 – Curvas de calibração de carbono (emissões 193,03 e 247,89 nm) normalizadas a partir da emissão de boro iônico em 345,08 nm para a matriz de H_3BO_3 + CuSO_4	103

Figura 45 – Curvas de calibração de carbono (emissões 909,48, 911,18 e 940,57 nm) normalizadas a partir da emissão de boro iônico em 345,08 nm para a matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$	104
Figura 46 – Curvas de calibração normalizadas a partir da emissão de cobre iônico em 224,72 nm para as emissões atômicas de carbono em 193,03, 247,86, 909,48, 911,18 e 940,57 relativas às matrizes de ácido bórico e cloreto de potássio acrescidas de sulfato de cobre (II).	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas de interesse dos diferentes elementos nas amostras investigadas.	61
Tabela 2 – Composição das amostras para cada uma das concentrações para as matrizes de KCl e H ₃ BO ₃ com CuSO ₄	62
Tabela 3 – Intervalos espectrais selecionados de acordo com a sensibilidade do espectrômetro para as análises quantitativas.	68
Tabela 4 – Emissões de cobre atômicas e iônicas selecionadas para cálculos de temperatura e densidade de elétrons.	75
Tabela 5 – Temperaturas médias para cada concentração e seus respectivos desvios-padrão (σ) para cada tipo de matriz.	86
Tabela 6 – Densidades de elétrons (Ne) estimadas pela equação de Saha para as matrizes de cloreto de potássio e ácido bórico acrescidas de sulfato de cobre (II). . .	91
Tabela 7 – Emissões de carbono com seus respectivos parâmetros físicos utilizadas na construção das curvas de calibração para as quatro matrizes.	93
Tabela 8 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 324,754 e 327,396 nm. . . .	119
Tabela 9 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 510,554 e 324,754 nm. . . .	119
Tabela 10 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 324,754 e 570,024 nm. . . .	120
Tabela 11 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 324,754 e 578,213 nm	120
Tabela 12 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 327,396 e 510,554 nm. . . .	121
Tabela 13 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 327,396 e 570,024 nm. . . .	121
Tabela 14 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 327,396 e 578,213 nm. . . .	122
Tabela 15 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 510,554 e 570,024 nm. . . .	122
Tabela 16 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 510,554 e 578,213 nm. . . .	123
Tabela 17 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 515,324 e 521,820 nm. . . .	123
Tabela 18 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 570,024 e 578,213 nm. . . .	124

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Análises de carbono em solo	26
1.2	Efeitos de matriz	28
1.3	Objetivos do estudo	32
2	CONCEITOS FUNDAMENTAIS EM LIBS	35
2.1	Plasma	35
2.2	Interação laser - matéria	36
2.3	Ablação a laser, ignição e evolução temporal do plasma LIBS	38
2.4	Linhas e perfis espectrais	45
2.4.1	Principais problemas nas linhas de emissão do espectro LIBS	49
2.5	Caracterização do plasma LIBS	53
2.5.1	Plasma opticamente fino	54
2.5.2	Equilíbrio termodinâmico e equilíbrio termodinâmico local	54
2.5.3	Temperatura	56
2.5.4	Densidade de elétrons	57
2.5.4.1	Alargamento Stark	57
2.5.4.2	Equação de Saha	58
2.6	Curvas de calibração	59
3	EXPERIMENTO E MÉTODOS ANALÍTICOS	61
3.1	Amostras	61
3.2	Aquisição dos espectros LIBS	62
3.3	Tratamento dos espectros LIBS	64
3.3.1	Plataforma R	65
3.3.2	Importação e pré-tratamento dos dados	66
3.3.3	Função <i>peakfit</i>	69
3.3.4	Cálculos de Correlação	70
3.3.5	Correção dos efeitos de auto-absorção para cálculos de temperatura	72
4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO PLASMA LIBS	75
4.1	Linhas opticamente finas e matrizes de correlação	75
4.2	Temperatura	80
4.3	Densidade de elétrons e equilíbrio termodinâmico local	85
4.4	Matrizes de correlação - Carbono	93

5	CURVAS DE CALIBRAÇÃO E NORMALIZAÇÃO DOS ESPECTROS LIBS	95
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS . .	107
6.1	Perspectivas de trabalhos futuros	109
	REFERÊNCIAS	111
	APÊNDICE A – RAZÕES ENTRE LINHAS DE EMISSÃO	119

1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido a laser (em inglês, *laser-induced breakdown spectroscopy* - LIBS) é uma técnica de análise química multi-elementar, largamente empregada nos últimos 20 anos, com potencial de ser empregada diretamente no campo. (1) O termo LIBS foi cunhado por Loree e Radziemski em 1981 para se referirem ao fracionamento do ar por pulsos de laser durante a formação de um plasma. (2) Esta técnica utiliza pulsos de laser de alta intensidade como fonte de excitação, os quais são focalizados diretamente na superfície da amostra para gerar estado de plasma com temperaturas da ordem de 10^5 K. Após alguns microssegundos no caso de sistemas de laser de nanossegundos, quando o plasma está menos quente (10^4 K), é possível identificar os elementos químicos presentes na amostra através da radiação emitida por eles. (1)

A LIBS permite análises químicas de amostras tanto nos estados sólido e líquido quanto no gasoso, com pouca ou nenhuma geração de resíduos, praticamente não requer preparos das amostras e faz medidas muito rápidas (menos de 1s por medida). (1) A instrumentação necessária é significativamente simples, robusta e pode ser compactada, o que a confere alto poder de portabilidade, mostrando que a LIBS é altamente versátil. (3) Suas aplicações não estão restritas somente aos laboratórios das universidades ou centros de pesquisa, mas também às indústrias, com áreas de atuação que vão desde física, biologia, química, saúde, meio ambiente até a aeroespacial. (4)

De acordo com Zorov et al. (5), a técnica LIBS tem se mostrado fortemente relevante na literatura, em especial a partir de 1996, frente a outros métodos tradicionais de espectrometria como ICP - AES (*induced coupled plasma - atomic emission spectroscopy*) e ICP - MS (*induced coupled plasma - mass spectroscopy*), sendo que em 2004 Winefordner et al. (6) a definiu como a "próxima *super star*" das espectroscopias atômicas. De fato, isso parece ser verdade ao observar os dados da Figura 1, construída a partir dos artigos indexados na base de dados *PubMed*, que mostra a quantidade de artigos publicados por ano a respeito da LIBS no período entre 1990 e 2016. Nesta figura está claro o quão prolífica a técnica se tornou, especialmente na última década.

Inicialmente, a técnica apresentou-se como uma alternativa às análises elementares qualitativas, cujos principais objetivos eram a identificação elementar de diversos compostos e contaminantes em diferentes tipos de ambientes. Em particular, as primeiras aplicações da LIBS foram feitas por um grupo de pesquisa do Laboratório Nacional de Los Alamos, órgão do Departamento de Energia dos Estados Unidos, com o objetivo de detectar poeiras tóxicas de berílio presentes no ar (7), em aerossóis (8) e, posteriormente, em filtros. (9) Desde então, a LIBS foi aperfeiçoada e utilizada não só para identificação, mas também para quantificação elementar de amostras ambientais como minerais e rochas (10), classificação de amostras (11), detecção de

Figura 1 – Publicações anuais de artigos relacionados à técnica LIBS desde 1990 até 2016, de acordo com a base de dados *PubMed*.

Fonte: Elaborada pelo autor.

contaminantes (12), otimização de processos farmacêuticos (13) e análises remotas. (14)

Recentemente, análises em pedras preciosas e minerais mostraram que a LIBS é capaz de identificar eventuais falsificações desses materiais através de características peculiares em seus espectros, com acurácias de 95% para o diamante e 98% para esmeraldas e rubis. (15, 16) Aplicações remotas foram desenvolvidas para estudos da composição de amostras sólidas em ambientes de alta pressão, cujos valores são superiores a 30 MPa (17, 18), o que torna possível análises em ambientes como rios, lagos ou até mesmo em grandes profundidades oceânicas. (19) Análises da superfície lunar e planetárias por LIBS foram primeiro propostas por Blacic et al. (20) e Kane et al. (21) e seguidamente por Knight et al. (22).

Estes trabalhos motivaram o desenvolvimento dos principais instrumentos de investigação do jipe marciano *Curiosity*, desenvolvido pela NASA (National Aeronautics and Space Administration) em parceria com o JPL (*Jet Propulsion Laboratory*), que permanece instalado em Marte desde seu lançamento em 2012, o qual possui um conjunto de instrumentos de análise conhecido por ChemCam, que é capaz de determinar a composição química de solo e rochas presentes na superfície marciana com um equipamento LIBS a distâncias entre 1,3 e 7 metros. (14, 24) A Figura 2 apresenta uma "*selfie*" do jipe Curiosity, mostrando em seu ponto mais alto o conjunto de instrumentos (ChemCam) do qual o mais importante é um sistema LIBS telescópico de longo alcance. Dentre os inúmeros resultados obtidos pelo Curiosity a respeito

Figura 2 – Jipe marciano *Curiosity*, lançado pela NASA em 2012, com seu grande conjunto de instrumentos analíticos, em especial, o ChemCam que está localizado em seu ponto mais alto.

Fonte: Adaptada de CHEMCAM on Mars. (23)

de diversas características do terreno marciano, um dos mais relevantes foi a confirmação da presença de lagos antigos em Marte, cuja existência data de mais de um bilhão de anos, os quais foram capazes de armazenar água por longos períodos de tempo. (25)

Uma das áreas de maior destaque de aplicação da LIBS é, sem dúvida, a agricultura, que apresenta diversos trabalhos desenvolvidos com intuito de utilizá-la principalmente nas análises de solos e fertilizantes. Suas áreas mais abrangentes são a investigação e controle de contaminantes (12, 26, 27, 28), detecção e quantificação de macro e micronutrientes (29, 30, 31), classificação de solos (32), discriminação de texturas (33) e, com maior interesse, na quantificação de carbono em solos. (34) A importância do carbono reside no fato de ele ser componente fundamental de diversos tipos de moléculas orgânicas e inorgânicas presentes no solo e no ar, neste último principalmente na forma de aerossóis de CO e CO₂, e atua no controle do efeito estufa de acordo com seu ciclo biogeoquímico. (35) A estocagem de carbono no solo é o principal meio de controle desse fenômeno, uma vez que ele consegue armazenar cerca de quatro vezes mais carbono que a biomassa vegetal e até três vezes mais que a atmosfera. (36, 37) O manejo sustentável do solo reflete na qualidade dos processos de sequestro de carbono, pois a matéria orgânica lá presente não fica exposta até ser degradada e retornar à atmosfera. (34) Dessa forma,

há uma crescente demanda por métodos analíticos cada vez mais precisos e economicamente viáveis para carbono, sendo que neste quesito a técnica LIBS apresenta-se como uma poderosa alternativa.

1.1 Análises de carbono em solo

Um dos primeiros trabalhos a estudar carbono em solos foi desenvolvido por Cremers et al. (38), a partir da detecção da emissão de carbono em 247,89 nm e sua eventual quantificação por modelos univariados, construídos pelas curvas de calibração em solos de diferentes texturas. O grupo conseguiu atingir limites de detecção da técnica para carbono de 300 mg/Kg com precisão de 4 a 5% e acurácia de 3 a 14% , o que sugeriu naquele momento que a LIBS seria muito promissora para medidas de carbono total em solo.

Martin et al. (39) utilizaram o mesmo pico de carbono, em 247,8 nm, entretanto, ressaltaram a dificuldade em separá-lo do pico de ferro, localizado em 248,4 nm. O trabalho argumentou que desvios-padrão altos relativos a amostras de baixa concentração de carbono indicam alta interferência da emissão do ferro, o que resulta em maior dificuldade na obtenção de sua intensidade integrada. Os resultados mostraram que a correlação entre o modelo construído com a linha 247,89 nm e as concentrações medidas pela técnica de referência foi de 0,97 com desvio-padrão entre 10 e 15%. Com intuito de verificar a capacidade da técnica LIBS em determinar carbono orgânico, as amostras de solo foram lavadas com ácido para extração da contribuição inorgânica, e obteve-se correlação de 0,905 com desvios-padrão da ordem de 8%.

Objetivando contornar o problema da interferência da emissão de ferro na linha de carbono em 247,8 nm, Ebinger et al. (40) escolheram a linha de emissão de carbono em 193,03 nm, apesar da interferência com a linha 193,04 nm do Al, pois a intensidade da segunda linha foi baixa em relação à primeira no conjunto de amostras analisado. Dessa forma, construiu-se modelos de regressão linear entre a intensidade da linha de C (193,03 nm) normalizada pelas intensidades somadas de Al (199 nm) e Si (212 nm) e a porcentagem de carbono obtida pela técnica de referência. Essa razão foi utilizada, segundo os autores, para maximizar a probabilidade de reprodutibilidade das medidas e minimizar efeitos de matriz e de formação do plasma. Foram obtidas correlações de 0,99 para o modelo de calibração e validação de 0,95.

Da Silva et al. (41) utilizaram um sistema LIBS portátil para análises quantitativas de carbono em solos tropicais do tipo argissolo. Para isso, análises estatísticas univariadas foram desenvolvidas com a emissão de carbono em 193,03 nm, além de modelo de regressão linear multivariada. A correlação resultante da regressão linear simples entre intensidade do pico de carbono e sua concentração foi de 0,95, enquanto que a modelagem multivariada retornou correlação de 0,97 para o modelo de validação, construído com seis pontos do espectro correspondentes ao pico de carbono em 193,03 nm. Isso mostrou que esta última abordagem fornece melhor modelagem na quantificação de carbono, mas ainda assim apresenta certas falhas no que tange a usar pontos pertencentes ao pico de carbono, uma vez que este ainda apresenta

interferência de alumínio.

O modelo de regressão linear multivariado também foi utilizado para quantificação de carbono em solos nos trabalhos de Martin et al. (42) e (43). O primeiro estudou solos com diferentes texturas, obtidos no Los Alamos National laboratory. O trabalho construiu modelos de regressão linear univariado e multivariado *Partial Least Square* (PLS) com intuito de compará-los. O primeiro modelo relacionou intensidade integrada da linha de carbono em 247,8 nm com a concentração em porcentagem de massa de carbono nas amostras, obtendo coeficiente de correlação de 0,56 com incerteza quadrática média (RMSEC) de 0,90. A modelagem multivariada PLS resultou em coeficiente de correlação 0,97 com RMSEC de 0,25, o que significa que a modelagem multivariada permitiu o desenvolvimento de um modelo de calibração robusto para um conjunto com algumas texturas de solo. Apesar dos bons resultados, o modelo ainda foi desenvolvido para um conjunto específico de amostras de solo. Modelos multivariados que usam partes do espectro estão sujeitos a *overfit*, e tendem a não funcionar em amostras fora do conjunto de calibração.

O outro trabalho de Martin et al. utilizou abordagens estatísticas multivariadas para desenvolver modelos de calibração em LIBS independentes da composição química dos solos e de suas propriedades físicas e avaliou como o espectro LIBS variou conforme o comprimento de onda de excitação do laser e a energia por pulso. Para determinar os efeitos das condições experimentais, foram feitos testes com os comprimentos de onda de excitação do laser em 1064 nm, com energias por pulso de 90 e 135 mJ, e em 532 nm, com energias por pulso de 45 e 90 mJ. Observaram-se que as linhas de emissão são mais intensas para a emissão do laser em 532 nm, o que pode ser devido ao fato de que a energia dos fótons em 532 nm é maior (2,33 eV) que a dos fótons de 1064 nm (1,67 eV), de forma que, para o primeiro, o acoplamento laser-matéria é mais efetivo. A análise univariada foi empregada para cada tipo de textura do solo (amostras de solo de Michigan, North Dakota e Illinois), correlacionando a intensidade do pico de carbono em 247,85 nm com as concentrações de carbono em solo obtidas pela técnica de referência (analisador CN, da Elementar Americas). Obteram-se os seguintes resultados para o coeficiente de Pearson ρ : $\rho = 0,93$ para argila, $\rho = 0,86$ para barro e $\rho = 0,66$ para areia. Também construiu-se um modelo univariado sem distinção de textura dos solos para todas as condições experimentais do laser, que obteve o melhor resultado, $\rho = 0,86$ com RMSEC de 0,55% para 532 nm e 45 mJ. Fez-se a mesma análise com a modelagem multivariada PLS com os melhores resultados obtidos sendo aqueles relativos à configuração experimental de 532 nm com 45 mJ de energia do laser em que o modelo de calibração retornou $\rho = 0,97$ com RMSEC de 0,25 % e validação cruzada com $\rho = 0,96$ com RMSEC de 0,31%.

De forma a contornar o problema de interferências nas linhas de carbono, Nicolodelli et al. (44) desenvolveram um método de deconvolução capaz de isolar a contribuição da emissão do alumínio da linha de carbono em 193,03 nm. O trabalho utilizou solos amazônicos do tipo espodossolo e latossolo com diferentes concentrações de carbono, os quais apresentam grandes

quantidades de alumínio e ferro. O método consistiu em considerar que o pico em 193,03 nm é a soma dos picos de C e Al. Considerou-se também a contribuição do pico de Al em 193,03 nm pela área do pico de Al em 193,56 nm. Assim, a área de carbono, A_C , pode ser escrita em termos da área do pico 193,03 como $A_C = A_{193,03 \text{ nm}} - \alpha A_{193,56 \text{ nm}}$, onde α foi otimizado para melhorar a correlação do modelo. A correlação obtida entre o pico de carbono corrigido e sua concentração nas amostras foram maiores que 0,91, o indica a potencialidade do método não só para carbono, como também para outros elementos interferidos.

Mesmo com resultados significativos associados às análises estatísticas com as áreas dos picos de carbono, o maior desafio, o qual é comum a todo tipo de análise quantitativa em LIBS, são os efeitos de matriz. Em especial, os efeitos de matriz são mais agravantes no solo, uma vez que este apresenta uma gama de elementos químicos, os quais interferem entre si de forma direta ou indireta, além do fato de que a textura do solo é um agravante em especial às análises quantitativas. (33) Efeitos de matriz são definidos como uma forte dependência da intensidade das linhas de emissão com a amostra que se deseja estudar. Diversos fatores são apontados como motivos para essa relação, sendo eles físicos ou químicos, ou seja, dependem tanto do tipo de material (metal, óxido, solo, planta etc.) quanto de sua composição elementar. (45, 46) Essa diferença na resposta experimental pode ser atribuída à interação laser-matéria, que muda os mecanismos de ablação, e à dinâmica de formação do plasma, além de processos que estão ligados a esses dois fatores concomitantemente. Isso ocasiona efeitos não-lineares, que acabam com a proporcionalidade direta de primeira ordem entre a intensidade das emissões com suas concentrações nas amostras. (47) A próxima seção tem por objetivo apresentar uma revisão bibliográfica e conceitual a respeito dos principais avanços no entendimento dos efeitos de matriz, cujo escopo, de acordo com o intuito deste trabalho, é minimizá-lo no tratamento de dados.

1.2 Efeitos de matriz

Wisbrun et al. (48) apresentaram um dos estudos mais antigos acerca dos efeitos de matriz em LIBS. O trabalho buscou desenvolver um detector para análise elementar de metais pesados em solos, areia e lama de esgoto através da técnica LIBS. Para isso, estudou os efeitos que a umidade e a granulometria têm na intensidade das diversas linhas de emissão estudadas. Notou-se que a intensidade das linhas diminui conforme a quantidade de água aumenta, sendo que, no caso de solos, há uma otimização da intensidade em determinada concentração e que a partir da qual há um forte declínio. Com relação ao tamanho dos grãos, estes mudam o coeficiente angular da curva de calibração e o aumentam conforme diminuem seu tamanho. Além disso, existe uma relação linear entre coeficiente angular e tamanho do grão.

Bublitz et al. (49) estudaram soluções de Ba^{2+} em experimentos de percolação no solo, buscando explicar qual a influência da água no sinal LIBS. A técnica utilizada neste estudo permitiu uma investigação resolvida no espaço dos efeitos de adsorção e dessorção do íon de interesse em solos alemães. Os resultados desde estudo mostraram que há um aumento na

intensidade da linha de Ba em 455,4 nm até determinada concentração de água, aproximadamente 6%, e depois ocorre um decréscimo exponencial com o aumento da umidade. Tal fenômeno é explicado através das ondas de choque, uma vez que elas criam menos poeira conforme as amostras vão ficando mais molhadas, de forma que o espalhamento e absorção da radiação do laser ficam diminuídos. Além disso, o estudo verificou a relação entre a intensidade da linha de Ba com relação a sua concentração para as amostras com diferentes graus de umidade, obtendo-se linearidade em suas correlações. Mostrou-se que o limite de detecção de Ba obtido nos solos estudados foi de 0,1%, o que é bem inferior à quantidade observada nos experimentos de percolação com $BaCl_2$ (tipicamente 2,5%), indicando que a LIBS é atrativa para detecção quantitativa de espécies químicas em percolação de solo resolvida espacialmente.

Bulatov et al. (50) e Krasniker et al. (51) desenvolveram uma investigação multidimensional para entender melhor as causas mais fundamentais dos efeitos de matriz. Seus experimentos foram criados de forma que intensidade, comprimento de onda, tempo de aquisição e distância de aquisição de dados variassem conjuntamente. Eles descobriram que os efeitos de matriz apresentam forte relação com a quantidade de energia disponível no plasma, que pode ser medida através da velocidade de propagação de suas ondas de choque durante seu crescimento e evolução, além de que fortes emissões de elementos facilmente ionizáveis existentes na matriz sejam a provável causa desses efeitos.

Eppler et al. (52) analisaram efeitos de especiação analítica e da composição de matrizes na determinação de chumbo e bário em solos e areia através da técnica LIBS. As análises foram desenvolvidas através da linha de bário (II) em 233,5 nm, pois essa linha encontra-se na mesma região espectral da linha de C(I), em 247,8 nm, e Si(I), em 243,5 nm. Observou-se que o desvio padrão relativo (RSD) da razão Ba(II)/Si(I) obtido através das lentes esféricas é maior que para a razão utilizando lentes cilíndricas e que os valores de RSD obtidos para a razão Ba(II)/C(I) permaneceram idênticos para ambas as lentes, o que pode ser devido à homogeneidade da amostra. Notou-se que as linhas de Ba(II) e Pb(I) têm suas emissões dependentes da especiação analítica na amostra e que isso não está correlacionado apenas com uma propriedade física, já que mudanças na superfície da matriz de areia pura para solo puro diminuem o sinal da razão Ba(II)/C(I), ocasionando no aumento na densidade de elétrons do plasma, o que indica mudanças significativas na concentração de espécies ionizadas. Tais resultados mostraram que há uma dependência da emissão do analito com certas propriedades da amostra, as quais apresentaram diferentes propriedades como capacidade térmica e volume molar.

Segnini et al. (53) estudaram efeitos de matriz para quantificação de carbono em solo do tipo argissolo e latossolo vermelhos, os quais apresentam grandes quantidades de alumínio e ferro, buscando minimizar a interferência do alumínio na linha de emissão do carbono, além de desenvolver modelos de calibração por regressão linear simples para as diferentes texturas (curvas de calibração). Para isso, utilizaram o pico de carbono em 193,03 nm, que foi deconvoluído do pico de alumínio em 193,58 nm de acordo com o método proposto por (44). Mostrou-se

que os modelos construídos foram satisfatórios para descrever separadamente cada tipo de solo, entretanto, não foi encontrado um que pudesse descrever todos os solos ao mesmo tempo. Isso mostra que esse tipo de abordagem só limita o problema dos efeitos de matriz, uma vez que sua solução depende de modelos globais, os quais devem ser válidos para qualquer situação.

Diversos trabalhos foram desenvolvidos no sentido de empregar normalizações da linha espectral de interesse com diversos fatores, sejam eles experimentais ou físicos do plasma. Gornushkin et al. (54) aplicaram uma normalização da emissão espectral de Mg através da densidade superficial das amostras para redução dos efeitos de matriz. Amostras de carbono dopadas com Mg orgânico e inorgânico em concentrações entre 0 e 1% foram feitas para esse propósito. As curvas de calibração construídas sem normalização apresentavam diferentes inclinações, sendo que com a normalização elas coincidiram, o que representou um significativo avanço no problema de encontrar padrões de normalização em LIBS. Panne et al. (55, 56) propuseram um método de normalização para os elementos majoritários de vidro (Si, Al, Ca) onde a intensidade das linhas foi corrigida através de sua razão pela temperatura do plasma. Para isso, o procedimento levou em consideração relações de equilíbrio provenientes das equações de Saha-Boltzmann. Como resultado, as variações na intensidade das linhas de uma matriz para outra foram significativamente reduzidas e calibrações lineares com altos coeficientes de correlação (maiores que 0,9) foram obtidas com acurácias entre 8 – 20%.

As maiores motivações do estudo desenvolvido neste trabalho foram as desenvolvidas por Ismail et al. (45), Diwakar et al. (57) e Judge et al. (46), nas quais propriedades físico-químicas das amostras foram relacionadas com as do plasma, o que representou significativos efeitos nas intensidades integradas das linhas de emissão de interesse e, conseqüentemente, na construção das curvas de calibração. Ismail et al. (45) investigou as diferenças no limite de detecção para um mesmo elemento em matrizes de ligas de alumínio e aço padrão. Também avaliou como a matriz modifica parâmetros físicos do plasma, como temperatura e densidade de elétrons. Os elementos químicos avaliados foram Mg, Si, Mn e Cu. Para obter o melhor limite de detecção, otimizou-se o tempo de aquisição dos espectros tanto para emissões atômicas quanto iônicas através de um gráfico da razão entre emissões de ferro com a radiação de fundo e o tempo de aquisição, definindo que 1,5 μs seria o tempo ideal. Observou-se que as curvas de calibração com melhor linearidade foram obtidas com Mn e Cu em ligas de aço, enquanto que as construídas com Mg e Si tiveram melhor resposta nas ligas de alumínio. O mesmo ocorreu com o limite de detecção. Notou-se que Mn e Cu apresentam algumas propriedades físicas como peso atômico, ponto de ebulição, calor específico, densidade e potencial de ionização próximos ao do ferro, enquanto que as do Mg e Si são próximas ao do alumínio. E com relação à temperatura e densidade de elétrons, notou-se que suas diferenças entre ambas as matrizes são devidas à diferença nos potenciais de ionização dos elementos majoritários de ambas as matrizes.

Diwakar et al. (57) examinaram um tipo de efeito de matriz que ocorre localmente ao introduzir diferentes elementos metálicos como Cu e Cd em amostras de aerossóis contendo Mg

e Na, o qual muda a intensidade de emissão desses analitos. A investigação explorou também o perfil temporal da temperatura do plasma nas vizinhanças das partículas do aerossol através de razões entre as emissões de elementos iônicos e atômicos. Descobriu-se que ao misturar Cu com Na na proporção de 1:9 Na:Cu houve uma melhora no sinal de sódio de 1,53 com o tempo de aquisição fixo. Além disso, nas misturas de magnésio e cádmio observou-se que as emissões de Mg II diminuem conforme aumenta o tempo de aquisição dos espectros e que a um tempo de atraso fixo as linhas de Cd I e Cd II tornam-se mais proeminentes conforme a fração de massa aumenta nas proporções 1:5, 1:11 e 1:17 de Mg:Cu. A explicação para a diminuição das intensidades das linhas de Mg II deve-se ao fato de que em tempos longos os processos de recombinação no plasma atuam de maneira significativa, tornando-o mais populado por espécies atômicas de Mg. No geral, concluiu-se que as emissões de Mg e Na aumentaram com a adição de outros elementos às amostras e que em tempos de aquisição longos, da ordem de $60\mu s$, esses efeitos tendem a ser fortemente minimizados.

O trabalho de Judge et al. (46) surgiu como um complemento do trabalho anterior, mas restringindo-se apenas à adição de diferentes concentrações de cobre em amostras contendo Mg e Na, uma vez que aquele não investigou como a densidade de elétrons variou e qual a relação entre ela e a intensidade das linhas de emissão de interesse. Utilizou-se os seguintes compostos químicos para a construção das amostras: carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$), óxido de cobre (CuO) e ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) como ligante. As quantidades de sódio e magnésio permaneceram constante enquanto que a de cobre variou nas proporções 1:1, 1:3 e 1:9 para Mg e 1:3 e 1:9 para Na, além de amostras de Mg e Na puras. Parâmetros experimentais como tempo de atraso e energia do pulso do laser foram variados com intuito de observar mudanças nas emissões de Na I em 588,99 nm e 589,59 nm, Mg I em 277,98 nm e Mg II em 279,08 nm. O trabalho também utilizou modelagem computacional para previsões a respeito da variação das linhas de emissão de interesse. Com relação aos resultados para o sódio, a teoria previu que a razão entre as linhas 588,99 nm e 589,59 nm seria de 2:1, que foi aproximadamente obtida experimentalmente para o caso das amostras sem cobre e que no caso da amostra de proporção 1:9 de Na:Cu, mediu-se um valor ligeiramente menor, indicando provavelmente efeitos de auto-absorção. Mesmo assim, houve uma melhora significativa nas emissões de ambas as linhas para todas as três concentrações de Cu, tendo seu valor máximo em 1,98 vezes a intensidade de uma amostra sem dopagem, o que já foi superior ao obtido por Diwakar. (57) A variação do tempo de aquisição mostrou que, como esperado, em longos tempos o plasma está mais frio e a intensidade do sódio decai. Entretanto ocorreu que as intensidades de Na nas amostras que continham cobre caiu mais que aquela da amostra pura, o que indica que quando o plasma está maior que aquele existente em tempos de aquisição menores há maior probabilidade de auto-absorção.

As densidades de elétrons aumentaram de acordo com o acréscimo de cobre, e variaram entre $1,3 \times 10^{16}$ a $3,2 \times 10^{16}$ para as proporções de 1:1 e 1:9, respectivamente. De acordo com o grupo, o aumento na densidade de elétrons aumenta as taxas de recombinações iônicas no

plasma, populando-o com elementos atômicos, resultando no aumento das linhas de emissão de Na I. Resultados similares foram obtidos para o caso do magnésio. O que é mais relevante aqui é o fato de que o aumento na densidade de elétrons provocou aumento na intensidade da emissão do Mg I enquanto que a do Mg II caiu na mesma proporção, demonstrando claramente que o plasma, de fato, torna-se populado por espécies atômicas devido ao aumento dos processos de recombinação iônicos.

Esses resultados trouxeram à tona questionamentos a respeito do papel que elementos de diferentes potenciais de ionização presentes na composição da matriz exercem na temperatura, densidade de elétrons e intensidade das emissões de elementos de interesse como é o caso do carbono, os quais são os objetivos deste projeto de pesquisa. Com o intuito de entender como diferentes matrizes interferem nas intensidades das curvas de calibração para o carbono, neste trabalho propomos investigar as propriedades físico-químicas dos plasmas obtidos de amostras sintéticas menos complexas que o solo, compostas por elementos majoritários de diferentes potenciais de ionização e diferentes concentrações de carbono. Isso possibilitou a aplicação de métodos para cálculos de densidade de elétrons e temperatura baseados na literatura, além de meios para minimizar incertezas nas análises dos dados, o que resultou em maior eficácia nas quantificações de propriedades de interesse.

1.3 Objetivos do estudo

Este trabalho se propôs a investigar relações entre a composição química de diferentes matrizes sintéticas compostas por ácido bórico e cloreto de potássio com concentração fixa de sulfato de cobre (II) com propriedades físicas do plasma e o comportamento das curvas de calibração para suas diferentes concentrações de carbono, objetivando compreender os efeitos de matriz em sua quantificação. Para isso, procurou-se entender qual a diferença nas inclinações das curvas de calibração para matrizes compostas por elementos majoritários de diferentes potenciais de ionização, sendo eles potássio e boro, e como os coeficientes angulares dessas curvas são afetados. Além disso, foi quisto saber se ocorre algum tipo de interferência na formação de um plasma opticamente fino através dos fenômenos de auto-absorção. Assim, seria possível verificar qual o vínculo entre esse resultado e as principais propriedades do plasma LIBS, como temperatura e densidade de elétrons.

Para atingir esses propósitos, etapas intermediárias, que se tornaram objetivos parciais, precisaram ser cumpridas, sendo elas:

- busca, identificação e caracterização de emissões atômicas para cálculos de temperatura e emissões atômicas e iônicas para densidade de elétrons;
- busca, identificação e caracterização de picos de carbono para construção de curvas de calibração;
- desenvolvimento de algoritmos computacionais para cálculos precisos das áreas das

linhas de emissão de interesse, temperatura, densidade de elétrons e análises estatísticas de correlação para grandes conjuntos de dados;

- comparação dos diferentes métodos de cálculos de densidade de elétrons, sendo eles por alargamento Stark e pela razão entre as intensidades de elementos atômicos e iônicos na equação de Saha e quais são suas principais fontes de incerteza;
- aplicação de métodos encontrados na literatura para minimização de eventuais fontes de incerteza nos picos, como fenômenos de auto-absorção e interferência;
- definição de um critério baseado na literatura para identificação de linhas de emissão utilizadas como fator de normalização para as curvas de calibração.
- e, por fim, entender qual a relação entre os diferentes potenciais de ionização dos elementos majoritários das matrizes com as propriedades dos diversos plasmas formados e as curvas de calibração para carbono.

Portanto, a organização deste trabalho foi dividida nos seguintes capítulos: o Capítulo 2 discute os fundamentos teóricos necessários ao entendimento dos processos que levam à geração de plasma através de pulsos de laser de alta energia, e como esses processos são importantes na caracterização do plasma de acordo com suas temperatura e densidade de elétrons; o Capítulo 3 apresenta as amostras e como elas foram confeccionadas, além dos métodos de análise de dados empregados nos espectros LIBS; o Capítulo 4 contém os resultados das análises de caracterização dos plasmas originados das diferentes matrizes com diferentes concentrações de amostras e suas consequências, enquanto que o Capítulo 5 apresenta uma discussão sobre as curvas de calibração obtidas, as relações entre elas e as propriedades do plasma, além de um método para normalizá-las. Finalmente, o Capítulo 6 apresenta o fechamento do trabalho com conclusões gerais e perspectivas de trabalhos futuros.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS EM LIBS

Neste capítulo estão descritos, de modo geral, os princípios físicos que governam a técnica LIBS e que são fundamentais para o entendimento e desenvolvimento do estudo proposto neste trabalho. São eles a interação laser-matéria, ablação de material da amostra de interesse, ignição e evolução do plasma. São discutidos também a forma dos espectros, as linhas de emissão e seus parâmetros principais, como energias dos níveis quânticos superior e inferior em que ocorrem os processos de excitação e relaxação eletrônicos, degenerescência, probabilidade de transição e acurácia. Com isso, é possível efetuar cálculos de propriedades fundamentais que caracterizam o plasma LIBS, como temperatura e densidade de elétrons, as quais permitem inferir se o plasma é opticamente fino e se apresenta equilíbrio termodinâmico local para as espécies químicas de interesse.

Essas informações são de grande importância, porque as equações que relacionam intensidade das linhas de emissão com temperatura e densidade de elétrons do plasma e sua concentração nas amostras são, necessariamente, aplicáveis em condições de equilíbrio termodinâmico. Além disso, os efeitos de matriz são relevantes nas análises quantitativas, uma vez que os processos de formação do plasma, os espectros e as intensidade das linhas de emissão dependem de como as relações entre laser, matriz e elemento de interesse ocorrem. Isso significa que análises quantitativas precisas através das curvas de calibração requerem profundo conhecimento dos processos físicos que existem no plasma e que sua completa caracterização seja efetuada da forma mais precisa possível.

2.1 Plasma

Fisicamente, o plasma pode ser considerado um estado da matéria, no qual átomos, íons, elétrons e radiação coexistem interagindo entre si, trocando energia e que é eletricamente neutro. (58) Uma de suas propriedades mais importantes é a sua tendência em permanecer blindado eletrostaticamente, o que significa que mesmo infinitesimais desequilíbrios na densidade de carga lá existentes geram intensas forças eletrostáticas que agem no sentido de restaurar sua neutralidade.

De forma rigorosa, diz-se que um gás ionizado é considerado plasma quando a distância de blindagem de Debye, λ_D , que é um parâmetro que dá a distância em que a influência de um campo elétrico perturbativo é sentida no interior do plasma (por exemplo, quando uma densidade de carga é inserida no interior do plasma e outras cargas ali presentes a sentem e atuam de forma a neutralizar a região), for pequena se comparada à densidade de partículas ou temperatura ou alguma outra grandeza física de interesse. A Figura 3 ilustra a esfera de Debye, que é a região tri-dimensional do gás responsável pela blindagem devido ao surgimento de uma perturbação eletrostática no plasma. O comprimento de blindagem de Debye, derivado a partir

de considerações no potencial eletrostático na região do plasma é definido como: (58)

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T}{2 N_0 e^2} \right)^{1/2}, \quad (2.1)$$

onde ϵ_0 , k_B , T , N_0 e e são a permissividade do vácuo, constante de Boltzmann, temperatura, densidade de partículas (elétrons, átomos e íons) e a carga do elétrons, respectivamente. Esta é uma aproximação utilizada para o caso em que a densidade de elétrons é muito maior que a densidade de outras espécies, como as atômicas e as iônicas, e é perfeitamente cabível para o caso dos plasmas LIBS.

Figura 3 – A região do gás blindada eletrostaticamente, cujo raio é o comprimento de Debye, λ_D , é conhecida por esfera de Debye.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Além do comprimento de Debye, um plasma é caracterizado, dentre outros fatores, por seu grau de ionização. São considerados plasmas fracamente ionizados aqueles cuja razão entre elétrons e outras espécies é da ordem de 10%, e fortemente ionizados aqueles cuja população de espécies em diferentes graus de ionização é elevada, ou seja, há átomos em diferentes estágios de ionização e a razão entre elétrons e essas espécies é elevada. Os plasmas formados pela técnica LIBS são classificados como fracamente ionizados (1) e, neste sentido, é fundamental compreender todo o processo que leva a sua formação e a relevância dos diversos fenômenos físicos em cada etapa, o que permite, inicialmente, compreender a técnica e ajustá-la nas condições ideais para coleta de dados e, por fim, entender e propor meios para atacar eventuais dificuldades que a técnica apresenta, como os efeitos de matriz.

2.2 Interação laser - matéria

A forma como ocorre a interação entre laser e alvo depende de fatores como comprimento de onda, largura, duração do pulso do laser e sua radiância (energia/área), bem como de características intrínsecas do material, como, por exemplo, capacidade térmica, condutividade térmica e coeficiente de absorção, que serão fundamentais no processo de ablação e, consequentemente, ignição do plasma. (1, 4) Entretanto, para que ocorram tais etapas, é necessário que aconteça um fenômeno conhecido como *breakdown*, ou quebra, o qual será o alvo desta seção.

Quando um laser de alta intensidade (cuja irradiância é da ordem de $10^7 - 10^{11} \text{ W/cm}^2$) atinge a superfície da amostra, esta absorve radiação num período da ordem de 10^{-13} s , em que a temperatura superficial alcança ordens de aproximadamente 10^4 K . (5) Essa interação entre o campo elétrico associado à luz e o material resulta em faíscas (em inglês, *sparks*), que nada mais são que elétrons livres que absorvem luz do laser e a reemitem, além da geração de íons. Tal fenômeno é conhecido como ruptura induzida a laser (59), e está esquematizado na Figura 4.

Figura 4 – Interação laser-matéria ocasionando a ruptura induzida a laser. Um feixe de laser de alta intensidade é focalizado na superfície da amostra, que absorve radiação e a aquece. Quanto mais escura a cor na região do aquecimento maior a temperatura. Esta escala de cores foi empregada para fins didáticos. Além disso, a interação do campo elétrico da luz com o material ocasiona a ruptura induzida a laser, originando partículas carregadas, como elétrons e íons.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A ruptura leva à produção de íons através da absorção de fótons pelos átomos do material-alvo, gerando aquecimento superficial e pares elétron-íons, os quais serão os componentes da pluma do plasma (região externa que envolve o plasma) e do plasma. Neste ponto, o elétron livre absorve radiação (um quanta de luz) e, devido sua interação com o campo elétrico das espécies existentes na região, este é acelerado (ganha ainda mais energia cinética) e pode colidir com um átomo, ionizando-o, como pode ser visto na Figura 5. O processo como um todo é conhecido como *Bremsstrahlung* inverso e resulta em dois elétrons de menor energia e um íon.

Os dois elétrons livres absorvem radiação e, sucessivamente, ionizam outros átomos, formando um efeito de ionização em cascata ou avalanche, que é caracterizado por ser exponencial ($dn_e/dt \approx n_e$). Esse processo ocorre até que uma quantia suficiente de elétrons seja gerada (de acordo com a presença dos pulsos de luz), os quais agora atuam, através de *Bremsstrahlung* inverso, na retirada de mais elétrons dos íons (1, 59), o que é configurado como uma transição de fase. Tal efeito em cascata, juntamente com a absorção intrínseca de radiação por parte dos elementos da amostra, causará um rápido aquecimento de sua superfície, o que leva à fusão e,

eventualmente, vaporização de material, dando origem à ablação e formação de plasma, que será tratada na seção seguinte.

Figura 5 – Processo de *Bremsstrahlung* inverso. Em (1), o elétron livre absorve energia luminosa, ganhando energia cinética. Sua interação com o campo elétrico local das diversas espécies lá presentes (átomos, íons, outros elétrons e, eventualmente, o campo elétrico do ainda presente feixe de luz) lhe fornece ainda mais energia. Este, ao colidir com um elétron presente na eletrosfera de um átomo, cria um íon, como visto na etapa (2). Como resultado, sobram dois elétrons livres com energia menor que aquela inicial do primeiro elétron, os quais, ao absorver radiação do laser, continuam o processo, dando origem ao efeito cascata. (3)

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3 Ablação a laser, ignição e evolução temporal do plasma LIBS

A ablação a laser é definida como ejeção de material da superfície de um alvo devido aos processos de fusão, sublimação, ionização e/ou erosão, os quais dependem da absorção de energia da luz do laser pela superfície da amostra para ocorrerem. (59) A ablação a laser é governada por processos não lineares e não necessariamente leva à formação de plasma, uma vez que isso depende das condições do laser utilizado no experimento. (4) Esta seção discute apenas o processo que ocorre para lasers de nanossegundos, pois esta é a ordem de grandeza temporal do pulso gerado no equipamento utilizado neste trabalho.

Quando um pulso de laser da ordem de nanossegundos atinge a superfície da amostra, esta, ao absorver energia, aquece e dá origem aos processos de ablação. (59) Devido a tal absorção, a temperatura superficial da amostra aumenta, como visto na Figura 4. O gradiente de temperatura obedece a equação da condução de calor, escrita como: (60)

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\kappa}{C_p \rho_s} \right) \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right] + \frac{\alpha}{C_p \rho_s} I(x, t), \quad (2.2)$$

onde $I(x, T)$ é a intensidade do pulso de luz, T é a temperatura no interior da amostra, x é a posição à partir de sua superfície, t é o tempo, κ , C_p , ρ_s e α são a condutividade térmica, capacidade térmica, densidade de massa e coeficiente de absorção, respectivamente. De forma a simplificar o modelo e torná-lo acessível, assume-se que as não-linearidades nos parâmetros da amostra são negligenciáveis e que suas propriedades físicas termais são independentes do tempo.

O primeiro termo à direita da Equação 2.2 representa a condução térmica pelo material e o segundo é relativo à absorção de energia da fonte de luz. Com relação a este termo, a irradiância do laser, $I(x, t)$, pode ser escrita como função da posição na amostra e do tempo:

$$I(x, t) = I_0(t)e^{-\alpha x}[1 - R], \quad (2.3)$$

em que $I_0(t)$ é a irradiância do laser na superfície e R é sua refletividade. O fato de o cálculo ser efetuado apenas na dimensão x é que o comprimento de absorção, calculado por $l_{abs} = 1/\alpha$, tem a ordem de nanômetros, enquanto que o diâmetro do feixe de laser é da ordem de $100 \mu m$, ou seja, o feixe de laser abrange uma área muito maior que sua absorção, que ocorre apenas numa fina camada superficial. (60)

Conforme a temperatura da superfície da amostra aumenta significativamente, certa quantidade de material começa a evaporar, de acordo com a seguinte equação:

$$J_\nu = 1.06 \times 10^6 \sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T_S}} e^{-\frac{L_\nu}{k_B} \left(\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T_B} \right)}, \quad (2.4)$$

onde J_ν é a taxa de evaporação termal, M é a massa do vapor, L_ν é o calor de vaporização, T_B e T_S são a temperatura do ponto de ebulição do material que compõe a amostra e a temperatura da amostra, respectivamente. (59) Esse volume vaporizado (da ordem de $10^{18} - 10^{20} cm^{-3}$), ao absorver energia da radiação incidente, será em parte ionizada por processos multifotônicos, de forma que os elétrons livres serão os responsáveis pela ionização em cascata, através do *Bremsstrahlung* inverso, cujo coeficiente de absorção é: (4, 59, 60)

$$\alpha_{IB} = \left[Q N_e N_0 + \frac{4e^6 \lambda^3 N_e Z^2 N_i}{3hc^3 m_e} \times \left(\frac{2\pi}{3m_e k_B T_e} \right)^{1/2} \right] \times \left[1 - e^{-\left(\frac{hc}{\lambda k_B T_e} \right)} \right], \quad (2.5)$$

onde Q é a seção de choque em que um elétron é capaz de absorver um fóton e colidir com um átomo, ionizando-o; c é a velocidade da luz, h é a constante de Plack, Z é a carga dos íons, N_e , N_0 e N_i são as densidades de elétrons, átomos e íons, respectivamente; T_e e m_e são a temperatura dos elétrons e a massa eletrônica, respectivamente. A Equação 2.5 mostra explicitamente as interações que ocorrem no processo de *Bremsstrahlung* inverso, sendo o primeiro termo do lado direito relativo às interações elétron-átomos e o segundo relativo às interações elétron-íon.

Com o aumento da quantidade de elétrons e íons na região do material vaporizado (pluma do plasma), ocorre a ignição do plasma, o qual é formado por uma mistura de átomos, íons e espécies químicas tanto provenientes da massa ablada da amostra quanto da atmosfera ambiente.

Inicialmente, as propriedades do plasma (densidade de elétrons e temperatura) são fortemente dependentes das propriedades do laser (59), dependência esta que se torna pouco relevante com sua evolução temporal (é claro que diferentes tipos de laser formam diferentes tipos de plasma, cujas condições iniciais são determinísticas em seu processo de evolução).

A interação entre a pluma do plasma e o ambiente externo dita sua evolução temporal, que ocorre em velocidade supersônica. A expansão do plasma em ambiente gasoso dá origem às ondas de choque, que são compressões do gás ambiente pela alta pressão exercida pela rápida expansão do plasma, o que transfere energia ao vapor circundante, aquecendo-o. (4, 5, 59) A Figura 6 ilustra o processo de formação e evolução do plasma e as ondas de choque, em que as cores mais quentes (próximas ao vermelho) significam plasma mais quente, cujo volume é menor, e cores mais frias são relativas ao plasma mais frio, cujo volume é maior. Novamente, é importante deixar claro que esta escolha de escala nas cores não reflete o padrão físico em que o azul é a cor mais quente e foi empregada para fins didáticos. A borda preta é a região de fronteira do plasma que entra em contato com o gás externo e com a pluma do plasma, originando as ondas de choque.

Figura 6 – Ilustração do processo de ignição do plasma e sua evolução, além da formação das ondas de choque. Na figura, estão identificadas as regiões nas quais dominam os diferentes tipos de emissão, sendo que a emissão contínua é relativa ao plasma mais quente (em seus estágios iniciais de formação) e as linhas de emissão são preponderantes quando o plasma está mais frio, após aproximadamente $1\mu s$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O tempo de vida de plasmas formados em vácuo é muito menor do que aqueles formados em ambientes de gás, justamente porque ambientes mais densos o confinam. (1, 4) Isso reflete diretamente nas características físicas do plasma, o que significa diferentes temperaturas e densidades de elétrons em todas as etapas de sua evolução (grandezas essas maiores para o caso em que o plasma expande fora do vácuo).

Enquanto o plasma encontra-se fracamente ionizado no início de sua ignição, este absorve uma quantidade significativa da energia do laser (aproximadamente 80%, de acordo com (5)),

num processo denominado blindagem do plasma. (1) Esta blindagem ocorre quando o meio torna-se opaco à luz, o que resulta em um aumento considerável de sua temperatura devido a fortes processos colisionais entre elétrons, átomos e íons, atingindo ordens de grandeza de $10^5 K$ e densidades de elétrons de aproximadamente $10^{21} cm^{-3}$, causado pelo *Bremsstrahlung* inverso atuando não somente nas interações elétron-átomo, mas também elétron-íon. (45, 59)

Com relação às emissões do plasma, durante os primeiros 50 - 200 ns de sua existência, elas são provenientes das radiações de *Bremsstrahlung* e de recombinação, as quais são denominadas radiações contínuas. (1) Após isso, as emissões de relaxação atômicas e iônicas começam a surgir no espectro, tornando-se preponderantes a partir de $1\mu s$. É importante ressaltar que até aproximadamente $1\mu s$, a expansão do plasma é considerada adiabática, ou seja, não há troca de calor do ambiente repleto de gás ionizado e vapor com o plasma, o que significa que o trabalho realizado pelo sistema consome sua energia interna, refletindo em diminuição da temperatura. (59)

A radiação de *Bremsstrahlung* é relativa à perda de energia dos elétrons quando estes interagem com campos elétricos de átomos e íons e são desacelerados, sendo a diferença de energia liberada na forma de fótons. Este processo está ilustrado e descrito na Figura 7.

De acordo com Singh, J. P. e Thakur, S. N (59), a densidade de energia espectral emitida pela radiação *Bremsstrahlung*, considerando-se que a distribuição de velocidades eletrônicas é Maxweliana (plasma em equilíbrio termodinâmico), é aproximadamente:

$$I_\nu \approx Z_{eff} \frac{N_e N_Z}{T_e^{1/2}} e^{-\frac{h\nu}{k_B T_e}}, \quad (2.6)$$

onde N_e e N_Z são a densidade de elétrons e densidade de íons de carga Z , Z_{eff} é a carga efetiva para emissão *Bremsstrahlung*, T_e é a temperatura do gás de elétrons no plasma e ν é a frequência da luz emitida.

O processo de emissão de radiação por recombinação eletrônica ocorre quando um elétron livre é capturado por um íon e emite um fóton. (1) A rigor, um elétron livre cuja energia cinética é ξ_e , é capturado pelo nível eletrônico n de um íon de carga $(Z - 1)$, cuja energia de ionização é χ^n . Neste processo, há emissão de um fóton de energia $h\nu = \xi_e + \chi^n$, com a restrição de que apenas há emissão quando $h\nu > \chi^n$, energia esta maior que àquela necessária para ionizar o átomo. (59) A densidade de energia emitida é descrita de forma análoga que a da radiação *Bremsstrahlung*, dada pela Equação 2.6.

Essa radiação contínua emitida principalmente nos instantes iniciais de formação do plasma comporta-se como uma radiação de corpo negro (59) e é descrita matematicamente pela lei de Plack na forma da radiância como: (61)

$$L(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1}, \quad (2.7)$$

Figura 7 – Processo de *Bremsstrahlung*. O elétron livre (1), cuja energia inicial é E , sente o campo elétrico de átomos e/ou íons, no qual sofre desaceleração, liberando a diferença de energia na forma de fótons (2). Na etapa (3), o elétron apresenta energia final, E' , menor, o qual pode ser recapturado por algum íon e participar do processo de emissão por reabsorção ou ganhar energia novamente, absorvendo fótons do plasma e emitir energia novamente por interação com campos elétricos locais, o que torna o processo cíclico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

onde h , c , k_B , T e λ são a constante de Planck, a velocidade da luz, a constante de Boltzmann, a temperatura e o comprimento de onda, respectivamente. A potência emitida por unidade de área por um corpo negro é calculada pela lei de Stefan-Boltzmann, e é proporcional à temperatura elevada à quarta potência:

$$I = \sigma T^4, \quad (2.8)$$

onde $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ é a constante de Stefan-Boltzmann. Conforme o plasma expande e esfria, suas emissões tornam-se dominadas por linhas espectrais, pois os elétrons foram capturados, fazendo com que o *Bremsstrahlung* cesse, e as taxas de decaimento da radiação contínua são muito maiores que aquelas para as linhas de emissão, o que significa que as medições em LIBS devem ser efetuadas a partir de um certo tempo de atraso. (59)

A Figura 8 representa um esquema da evolução temporal do plasma LIBS, desde sua ignição até sua extinção. Nota-se que as emissões contínuas atingem um pico alguns nanossegundos após o máximo de intensidade transmitida pelo pulso do laser e persiste até muito depois de o pulso terminar. Na figura também estão explícitas as janelas temporais nas quais

as diferentes espécies emitem, incluindo-se moléculas, em que t_d é tempo de atraso relativo necessário para a tomada de dados e t_b é a janela ideal para aquisição de espectros, na qual a relação entre sinal das diversas linhas de emissão e ruído de fundo da radiação contínua é maximizada (relação sinal-ruído), o que permite análises elementares não apenas qualitativas, mas também quantitativas.

Figura 8 – Evolução temporal do plasma LIBS. Na figura, estão relacionados o tempo do pulso do laser com o surgimento da radiação contínua e seu decaimento, frente às emissões atômicas, iônicas e moleculares, em que t_d é o tempo de atraso necessário ao espectrômetro para captação das linhas de emissão e t_b é o tempo no qual as diversas espécies químicas podem ser medidas conjuntamente.

Fonte: Adaptada de MIZIOLEK; PALLESCHI; SCHECHTER. (62)

A Figura 8 mostra que, devido às relações entre tempo de aquisição e tempo de emissão das espécies, o sistema LIBS deve sofrer uma otimização no sentido de maximizar a relação sinal-ruído para os diferentes elementos químicos de interesse. Além disso, como mostra a figura, diferentes espécies químicas (atômicas e iônicas) emitem com maior intensidade em diferentes pontos da janela espectral, e isso significa que, por exemplo, o tempo ideal para medição de carbono não é exatamente o mesmo para cobre ou outro elemento metálico, principalmente se houver necessidade de medição de emissões iônicas, que deixam de existir após, aproximadamente, $5\mu s$, devido aos processos de recombinação e relaxação.

As linhas de emissão atômicas e iônicas são provenientes dos processos de relaxação, nos quais elétrons oriundos de estados quânticos fundamental ou excitados absorvem quantidades de energia muito específicas, onde cada quantidade é um quantum de energia, com frequências muito bem definidas ($E = h\nu$) e povoam outros níveis de maior energia. Existe uma probabilidade desses elétrons excitados relaxarem e povoarem estados quânticos de energias mais baixas,

dada pelo coeficiente de Einstein, o que significa que cada transição entre níveis apresenta um coeficiente de Einstein diferente. Ainda, dependendo da transição feita pelo elétron no processo de relaxação, há a emissão de um fóton com comprimento de onda muito específico, e essa especificidade caracteriza o tipo de átomo ou íon no qual houve o processo e está ilustrado na Figura 9, considerando ainda a ionização e a recombinação eletrônica.

Figura 9 – Processos de absorção e relaxação. As linhas pretas representam as transições eletrônicas para estados de maior energia, nos quais ocorrem absorção de fótons, enquanto que as linhas vermelhas são relativas às transições eletrônicas para estados de mais baixas energias, com emissão espontânea de luz. A linha amarela representa o processo de recombinação eletrônica.

Fonte: Adaptada de RADZIEMSKI; CREMERS. (1)

Abaixo estão, de forma simplificada, as reações responsáveis pelas linhas de emissão:

em que a Equação 2.9 refere-se ao processo de recombinação, a Equação 2.10 à relaxação eletrônica em íons e a Equação 2.11 à relaxação eletrônica em átomos. A Figura 10 é um espectro LIBS típico. Neste caso, ele refere-se a uma amostra sintética de cloreto de potássio com 5% de carbono e 1% de CuSO_4 , na qual cada uma das linhas de emissão observadas está relacionada a um tipo de espécie química. Nota-se claramente que, ainda que o sinal da linha de emissão seja bastante pronunciado, há uma certa linha de base resultante da radiação contínua de fundo.

Existem bancos de dados em que é possível identificar com alta precisão qual elemento químico está vinculado a cada emissão, além de outras propriedades físicas, como os níveis de energia envolvidos na transição, a degenerescência quântica de cada estado envolvido, seu coeficiente de Einstein e sua respectiva acurácia. O banco de dados mais comum e utilizado em espectroscopia atômica é o NIST (63) e foi lá que os parâmetros espectrais das linhas de emissão de interesse deste trabalho tiveram seus parâmetros obtidos.

Figura 10 – Espectro LIBS de uma amostra sintética de cloreto de potássio com 5% de carbono e 1% de $CuSO_4$. Neste espectro, estão identificadas algumas linhas de emissão de carbono e de cobre iônico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.4 Linhas e perfis espectrais

As análises desenvolvidas na técnica LIBS envolvem, basicamente, relações entre propriedades do plasma e características da linha espectral. As linhas apresentam alargamentos e pequenos deslocamentos ao redor do comprimento de onda esperado, e isso é devido a diversos processos físicos que ocorrem na região do plasma, além do princípio da incerteza de Heisenberg, que diz que há uma incerteza intrínseca relacionada que é da ordem de $\hbar$. Os principais mecanismos de alargamento são: instrumental, natural, efeito Doppler e efeito Stark, os quais modelam a forma das linhas como gaussianas, lorentzianas ou voigts, que é a convolução das duas primeiras (1, 4) e podem ser vistas esquematicamente na Figura 11.

Figura 11 – Contribuições dos alargamentos das linhas de emissão, sendo o perfil Gaussiano relativo ao efeito Doppler, o perfil Lorentziano relativo ao alargamento natural, instrumental e por efeito Stark e perfil Voigt, que é a composição de todas as contribuições.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Alargamentos instrumentais são relacionados à montagem experimental e, principalmente, às limitações do equipamento. A maior fonte de incerteza está nos espectrômetros de baixa resolução, os quais acrescentam maiores imprecisões na determinação das linhas, principalmente se essas sofrerem interferência de outras emissões ou fenômenos de reabsorção, os quais serão discutidos em outra seção. Esse tipo de alargamento é descrito por uma função lorentziana e pode ser determinado pela medida da largura à meia altura de linhas de mercúrio através do uso de lâmpadas padrão de Hg de baixa pressão (45) e tem ordem de grandeza de, aproximadamente, 10^{-2} nm .

O alargamento natural é ocasionado pelo princípio da incerteza de Heisenberg, que estabelece uma imprecisão intrínseca quântica na determinação do nível de energia de um estado excitado de um átomo ou íon, uma vez que seu tempo de vida é finito. Considerando um átomo em um certo estado, então o tempo em que ele permanecerá neste estado é relacionado com a

incerteza da energia do estado por:

$$\Delta E \Delta t \sim \hbar, \quad (2.12)$$

onde $\hbar = h/2\pi$ é a constante de Planck reduzida. Se há um grande número de estados em que um átomo pode efetuar uma transição eletrônica, então a probabilidade dessa transição ocorrer é muito grande, o que significa que Δt é muito pequeno, de forma que a incerteza no valor da energia torna-se elevada. Isso significa que uma grande quantidade de frequências podem estar envolvidas na transição tanto para aquele estado quanto saindo dele. Portanto, qualquer linha resultante de tal transição estará alargada. (64) O deslocamento natural é calculado por:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \left(\frac{1}{\Delta t_i} - \frac{1}{\Delta t_f} \right), \quad (2.13)$$

onde Δt_i e Δt_f são os tempos de vida dos estados inicial e final, respectivamente. De acordo com Collins, G.W. (64), a probabilidade de encontrar um átomo excitado de um estado i para um estado j , cuja função de onda é Ψ_j é tal que:

$$\int P_j(t) dr^3 = \int \Psi_j^* \Psi_j e^{-\Gamma t} dr^3, \quad (2.14)$$

onde Γ é o coeficiente de Einstein para emissão espontânea A_{ji} . Como a probabilidade apresenta uma função exponencial, assim como sua forma clássica, então a sua função densidade de probabilidade é obtida de forma análoga, e, fisicamente, é a potência de emissão espectral, que possui a forma lorentziana e é dada por:

$$I(\nu) = \frac{\Gamma/(2\pi)}{(\nu - \nu_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2}, \quad (2.15)$$

onde ν é frequência final e ν_0 é a frequência inicial. Como ilustração da ordem de grandeza do alargamento natural, para uma transição entre dois níveis de energia com tempos de vida de 10 ns , a largura ocasionada pelo efeito natural será de, aproximadamente, $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e, de acordo com Cremers, D. A. e Radziemski, L. J. (1), no comprimento de onda de 500 nm , a largura da linha seria modificada de 0.002 nm , o que não é detectável nos espectrômetros utilizados na técnica LIBS, cuja resolução é da ordem de 10^{-2} nm . Assim, o alargamento natural pode ser desconsiderado nas análises LIBS sem perdas relevantes de informação.

Movimentos aleatórios de átomos e íons no interior do plasma podem causar um desvio nas frequências da luz absorvida e/ou emitida pelas diversas espécies através do efeito Doppler. (4, 59) As espécies que contribuem para o alargamento são aquelas que se deslocam com uma certa velocidade na direção do detector. A frequência da luz absorvida por alguma espécie química na

linha de observação do espectrômetro e que encontra-se em movimento no plasma é desviada da frequência original ν_0 de acordo com a equação do efeito Doppler:

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_i}{c} \right), \quad (2.16)$$

onde v_i é a velocidade da i -ésima espécie em deslocamento pela linha de observação e c é a velocidade da luz. Supõe-se que o plasma encontra-se em equilíbrio termodinâmico local (o que será tratado em detalhes em outra seção), de forma que o número de espécies que sofrem efetivamente o efeito Doppler é dado por uma distribuição de Maxwell-Boltzman, tal que:

$$\frac{dn(v_i)}{n_{tot}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_i^2}{2k_B T}} dv_i, \quad (2.17)$$

em que n_{tot} é o número total de espécies e m é a massa da espécie atômica ou iônica. A Equação 2.16 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} v_i &= \frac{c(\nu - \nu_0)}{\nu_0}, \\ dv_i &= \frac{c d\nu}{\nu_0} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Assim, a Equação 2.17 fica reescrita em termos da frequência como:

$$\frac{dn(\nu)}{n_{tot}} = \frac{c}{\nu_0} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mc^2(\Delta\nu)^2}{2\nu_0^2 k_B T}} d\nu. \quad (2.19)$$

Com isso, define-se, neste ponto, a largura Doppler como:

$$\Delta\nu_D \equiv \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 k_B T}{m}}, \quad (2.20)$$

com a qual pode-se reescrever a Equação 2.19 como:

$$\frac{dn(\nu)}{n_{tot}} = \frac{1}{\Delta\nu_D \sqrt{\pi}} e^{-\frac{mc^2(\Delta\nu)^2}{2\nu_0^2 k_B T}} d\nu. \quad (2.21)$$

Nota-se o perfil Gaussiano da Equação 2.21, com largura à meia altura em termos do comprimento de onda de:

$$\Delta\lambda = \frac{2\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2 k_B T \ln 2}{m}}, \quad (2.22)$$

cuja ordem de grandeza é 10^{-2} nm .

Por fim, a última contribuição para o perfil das linhas espectrais medidas em LIBS é devido às colisões que ocorrem no interior do plasma. Todas as espécies que emitem radiação lá

localizadas estão sujeitas às perturbações de campo eletromagnético oriundas dos elétrons que se movem com grande velocidade e dos relativamente lentos movimentos dos íons. (59)

Essa perturbação coulombiana age sobre um determinado átomo com magnitude $E = e/4\pi\epsilon_0 r^2$ inversamente proporcional ao quadrado da distância, e ocasiona a abertura de um determinado nível de energia em subníveis. Tal divisão ocorre quando o campo elétrico polariza o átomo e, então, interage com seu momento de dipolo elétrico resultante. O momento de dipolo depende da magnitude de m_J , que é o numero quântico do momento angular total secundário, pois está relacionado com a projeção z do momento angular total e tem valores entre $j + 1$ e $j - 1$ para o caso de spin 1 e $j + 1/2$ e $j - 1/2$ para spin 1/2. (59)

Na maior parte dos átomos que sofrem o efeito Stark, as transições de estrutura fina de dois níveis de diferentes números quânticos m_J não são simétricas, o que resulta em uma linha de emissão deslocada. (1) Se a abertura dos níveis de energia não for muito espaçada, então o resultado será um alargamento simétrico de perfil Lorentziano cuja equação é análoga à do alargamento natural dada pela Equação 2.15.

O alargamento Stark é extremamente importante em LIBS, pois ele é amplamente utilizado pela literatura nos cálculos de densidade de elétrons, através da linha de hidrogênio em 656,6 nm, a qual sofre fortemente o efeito. (1, 4, 65, 66) Além disso, de acordo com Cremers, D. A. e Radziemski, L. J. (1), o efeito Stark é muito mais intenso que o Doppler, e essa dominância diminui com o número atômico, o que significa que o perfil espectral LIBS é, portanto, dominado por formas lorentzianas.

2.4.1 Principais problemas nas linhas de emissão do espectro LIBS

Como visto, o perfil das linhas de emissão depende de propriedades intrínsecas do plasma e das características experimentais. Tais aspectos são fundamentais para a qualidade da informação coletada e para seu eventual objetivo, que são análises qualitativas e, principalmente, quantitativas. A técnica LIBS apresenta como propósito maior análises quantitativas com elevado grau de precisão e acurácia nas concentrações das diversas espécies químicas nas amostras.

Análises quantitativas são baseadas na relação entre a resposta de um sistema experimental com a concentração de determinado analito nas amostras de interesse. A intensidade de uma transição eletrônica $k - i$ de espécies no estado de ionização Z (onde $Z = 0$ é relativo a átomos neutros, $Z = 1$ a átomos ionizados de apenas um elétrons etc) de um elemento α em um plasma que é opticamente fino e em equilíbrio termodinâmico local é dada por: (67, 68)

$$I_{ki,Z}^{\alpha} = f(\lambda^{\alpha}) F n_Z^{\alpha} \frac{g_{k,Z}^{\alpha} A_{ki,Z}^{\alpha}}{\lambda_{ki,Z}^{\alpha} U_Z^{\alpha}} \exp\left(-\frac{E_{k,Z}^{\alpha}}{k_B T}\right), \quad (2.23)$$

onde $f(\lambda^{\alpha})$ é um fator de eficiência do sistema de detecção espectral, que depende da região na qual estão sendo efetuadas as medidas e que em condições ideais tem o valor unitário. $F = hcL/4\pi$, L é o comprimento característico do plasma, h é a constante de Planck, c é a

velocidade da luz, k_B é a constante de Boltzmann, $E_{k,Z}$ e $g_{k,Z}$ são a energia e a degenerescência do estado excitado k , $A_{ki,Z}$ e λ_{ki} são o coeficiente de Einstein e o comprimento de onda relacionados à transição $k - i$, U_Z é a função de partição da espécie e n_Z é a densidade de espécies no estado de ionização Z .

Todavia, existem diversas fontes de erro que podem causar imprecisões nos cálculos da área de uma linha de emissão. Os principais são baixa acurácia na determinação do coeficiente de Einstein (erros podem chegar a até 50% (63)), dificuldades em calcular corretamente a função de eficiência do espectrômetro, possibilidade de haver duas ou mais linhas de emissão em comprimentos de onda muito próximos (69), auto-absorção das linhas e fatores geométricos experimentais.

Nesta seção estão focados os principais problemas encontrados neste trabalho, os quais serão abordados na discussão dos resultados, que foram interferência, auto-absorção e absorção atmosférica das linhas de emissão no espectro LIBS. Conforme discutido em seções anteriores, emissões de luz ocorrem devido a transição de elétrons de um nível quântico de maior energia para um de menor. Isso significa que podem ocorrer transições eletrônicas em energias muito próximas umas das outras, acarretando em emissões cujos comprimentos de onda são muito próximos. Somando-se a isso, há o alargamento do perfil da linha, o que origina as interferências de picos, como pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 – Espectro LIBS de uma amostra de cloreto de potássio com 5 % de carbono e 1% de $CuSO_4$, no qual há duas linhas de cobre iônico interferidas no intervalo espectral 222,5 – 226 nm.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Muitas vezes, há a necessidade de utilizar linhas de determinados elementos químicos que são encontradas interferidas. Um dos casos mais conhecidos é o do carbono em amostras de solos brasileiros, os quais são ricos em alumínio e ferro, e as duas principais linhas de emissão de carbono, que são em 193,03 e 247,8 nm, são interferidas por alumínio em 193 nm e ferro

em 248 nm. (38, 40, 41, 44, 70) A forma convencional de resolver o problema de interferência é efetuando a deconvolução dos picos através de algoritmos computacionais, nos quais são fornecidos parâmetros das linhas, como ponto de máxima intensidade, largura à meia altura e o tipo do perfil (por exemplo, bi-lorentziano). Como o interesse é a área de cada pico, a deconvolução fornece uma alternativa fácil e simples para sua estimativa e foi aplicada com sucesso neste trabalho. Maiores detalhes serão discutidos no Capítulo 3.

Auto-absorção de linhas de emissão é geralmente detectada quando constroem-se gráficos do pico de determinada emissão de uma dada espécie emissora em função de sua concentração na amostra e nota-se uma tendência da curva, conhecida como curva de calibração, atingir um platô e seguir nele, mesmo com o aumento da concentração (1) (note que, em condições ideais, a Equação 2.23 estabelece uma relação linear entre intensidade da linha de emissão e sua concentração, fixando-se a temperatura). Quando isso ocorre, diz-se que houve uma perda de sensibilidade a altas concentrações.

A auto-absorção é geralmente observada em linhas de emissão cuja energia mais baixa da transição é a do estado fundamental, ou outra muito próxima dele. Isso acontece, porque o estado fundamental e os próximos a eles apresentam maior probabilidade de estarem ocupados. Como as transições são, quanticamente, específicas de um elemento, então uma mesma espécie apresenta uma alta probabilidade em reabsorver um eventual fóton emitido.

O plasma apresenta regiões com diferentes densidades de elementos atômicos e iônicos em diferentes estados de excitação, como pode ser visto na Figura 13 a). A região mais interna, conhecida como núcleo interior, apresenta maiores gradientes de temperatura e densidade de elétrons, o que significa que há também maior quantidade de átomos no estado excitado. A próxima região é a do núcleo exterior, que envolve o núcleo interior, é relativamente mais fria e é povoada por átomos no estado fundamental. Quando os átomos excitados do núcleo interior relaxam e emitem fótons, os do núcleo exterior tem uma alta probabilidade de absorvê-los, ocasionando em redução da intensidade da linha de emissão. Conforme a concentração aumenta, o número de átomos na região do núcleo exterior aumenta, assim como a quantidade de fótons absorvidos, resultando no platô. (1) A Figura 13 b) mostra um exemplo de forte auto-absorção de linhas atômicas de potássio, ambas com energias do estado excitado próximas e mais baixa energia no estado fundamental.

Existem diversas alternativas na literatura para correção do fenômeno de auto-absorção, e muitas delas utilizam o conceito de curva de crescimento para tanto. (71, 72, 73, 74) Em termos gerais, a curva de crescimento descreve como a intensidade da linha de emissão aumenta de acordo com a profundidade ótica. Essas curvas contém informações analíticas e de parâmetros fundamentais do plasma.

Contudo, o método que mais chamou a atenção foi desenvolvido por Sun e Yu (75), no qual eles desenvolveram um algoritmo iterativo que corrige a auto-absorção através de considerações na Equação 2.23, o que também leva em conta as incertezas nos valores do

Figura 13 – a) Regiões do núcleo de um plasma LIBS; b) Auto-absorção extremamente evidente em duas linhas atômicas de potássio numa amostra de cloreto de potássio com 5 % de carbono e 1% de $CuSO_4$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

coeficiente de Einstein e da função do espectrômetro. Este método será abordado com maiores detalhes no capítulo de materiais e métodos.

A atmosfera ambiente além de ser decisiva na forma como o plasma evolui temporalmente e determinar suas principais características, também pode agir como um elemento absorvedor de radiação eletromagnética. Moléculas presentes no gás ambiente absorvem fótons proveniente das diversas espécies químicas presentes no plasma, o que adiciona um erro considerável nas curvas de calibração e diretamente na quantificação elementar. (4) A Figura 14 apresenta o coeficiente de absorção de massa para oxigênio, ozônio e vapor d'água no intervalo espectral de 100 nm a 30 μm . O caso mais extremo ocorre com a linha de emissão de carbono em 193,03 nm, que é absorvida por moléculas de O_2 e apresenta sua intensidade reduzida por até um fator de 5, uma vez que isso depende da espessura da atmosfera ambiente. De acordo com a Figura 14, é notável que na região do ultravioleta o coeficiente de absorção aumenta significativamente.

O problema da absorção de radiação por gases do ambiente requer, muitas vezes, a troca da atmosfera para que seja feito o experimento, por exemplo, ao utilizar um gás inerte como o argônio ou câmaras de vácuo. Porém, esse tipo de solução pode ter custo elevado, o que significa que a escolha de linhas de emissão para a caracterização do plasma quanto a temperatura e densidade de elétrons, além da construção de curvas de calibração precisas, devem ser feitas de forma rigorosa e cuidadosa, buscando sempre aquelas menos susceptíveis às interferências aqui discutidas. A próxima seção trata da utilização da área dos picos das linhas de emissão e das condições nas quais as medidas devem ser efetuadas para garantir que o plasma seja caracterizado precisamente.

Figura 14 – Coeficiente de absorção de massa em função do comprimento de onda para gás oxigênio, ozônio e vapor de água.

Fonte: adaptada de NOLL.(4)

2.5 Caracterização do plasma LIBS

A escolha das linhas de emissão para caracterização física do plasma, que envolve a determinação da temperatura e densidade de elétrons, requer cuidados especiais para contornar fontes de incerteza como as discutidas na seção anterior. Isso significa que linhas que apresentam coeficientes de Einstein elevados e transições que tem como nível inferior de energia o estado fundamental ou algum outro muito próximo dele devem ser evitadas, bem como linhas interferidas e que sofrem algum tipo de absorção do gás ambiente. Eventualmente, será necessária a utilização de algumas dessas linhas, o que irá requerer um tratamento de dados eficiente. Este trabalho empregou diversos métodos de análise de dados para garantir uma caracterização eficaz e explorar propriedades físicas relacionadas aos fenômenos de auto-absorção e interferência de linhas nas curvas de calibração, o que está discutido com mais detalhes no Capítulo 3.

Para que sejam feitas análises quantitativas, o plasma necessita apresentar certas condições para o emprego da Equação 2.23 ser válido: proporcionalidade entre a concentração dos diversos analitos da amostra e a encontrada no plasma, que ele seja opticamente fino e que apresente equilíbrio termodinâmico local. (1) Cada um desses critérios garante que as espécies existentes no plasma sejam descritas por distribuições Maxwellianas, as quais são a base teórica por trás da equação Equação 2.23 e da equação de Saha-Boltzman, que será descrita mais adiante. (4)

2.5.1 Plasma oticamente fino

Plasmas são considerados oticamente finos quando a radiação emitida por átomos e íons em seu interior escapa sem sofrer absorções ou espalhamentos significativos. (1) A intensidade emitida por um plasma pode ser escrita em termos de sua emissividade ($\epsilon(\lambda)$) e de seu coeficiente de absorção ($\alpha(\lambda)$) como: (1)

$$I(\lambda) = \left(\frac{\epsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \right) (1 - \exp(-\alpha(\lambda)L)), \quad (2.24)$$

onde L é o comprimento do plasma ao longo da linha de detecção. Se há pouca (ou nenhuma - no caso ideal) absorção, então $\alpha(\lambda)$ é pequeno, de forma que o termo exponencial na Equação 2.24 pode ser escrito como $\exp(-\alpha(\lambda)L) \approx 1 - \alpha(\lambda)L$, o que resulta em:

$$I(\lambda) \approx \epsilon(\lambda)L, \quad (2.25)$$

mostrando que emissões provenientes de um plasma oticamente fino são aproximadamente seu coeficiente de emissividade multiplicado pelo seu comprimento. O critério para verificar se um plasma é oticamente fino é desenvolvido através da razão entre intensidades de duas linhas de emissão de um elemento específico no mesmo estado de ionização Z : (76)

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{\lambda_{nm,Z}}{\lambda_{ki,Z}} \right) \left(\frac{A_{ki,Z}}{A_{nm,Z}} \right) \left(\frac{g_{k,Z}}{g_{n,Z}} \right) \exp \left(-\frac{E_{k,Z} - E_{n,Z}}{k_B T} \right), \quad (2.26)$$

em que I_1 é a intensidade da linha de emissão relativa à transição eletrônica $k - i$ e I_2 é a intensidade da linha de emissão relativa à transição eletrônica $n - m$. Ao considerar duas emissões cujos níveis de energia do estado excitado sejam os mesmos ou, pelo menos, muito próximos, e estejam localizadas em um mesmo intervalo espectral relativo à aquisição do espectrômetro, então a Equação 2.26 perde sua dependência com a temperatura e com a função de eficiência do espectrômetro. Comparando-se os valores experimentais com os teóricos é possível inferir, portanto, se o plasma é oticamente fino. Esse critério demonstra que elementos em diferentes graus de ionização apresentam diferentes condições para plasma oticamente fino e que esta condição não é satisfeita para elementos que sofrem auto-absorção.

2.5.2 Equilíbrio termodinâmico e equilíbrio termodinâmico local

Sistemas em equilíbrio termodinâmico são caracterizados por funções termodinâmicas de estado que não dependem do caminho que o sistema tomou para atingir sua configuração final e que apresentam grandezas como a entropia em seu valor máximo e a energia livre de Gibbs, que é aquela disponível para execução de trabalho útil pelo sistema, em seu valor mínimo. (77) Neste tipo de sistema, suas diversas regiões não trocam calor entre si, o que, de acordo com a lei zero da termodinâmica, significa que elas apresentam uma mesma temperatura. Portanto, um plasma ideal em equilíbrio termodinâmico possui suas espécies constituintes (átomos, íons e

elétrons), assim como toda a radiação concentrada em seu interior, em equilíbrio térmico (1) e pode ser descrito através da mecânica estatística como um ensemble cujas distribuições são Maxwellianas. (78)

Em condições de equilíbrio termodinâmico, a população de elementos α em diferentes estados de ionização Z e $Z + 1$ é descrita pela equação de Saha: (76, 78)

$$\frac{n_e n_{Z+1}^\alpha}{n_Z^\alpha} = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{U_{Z+1}^\alpha}{U_Z^\alpha} \exp \left(-\frac{\chi_Z^\alpha}{T} \right), \quad (2.27)$$

onde n_e , n_{Z+1}^α e n_Z^α são a densidade de elétrons (cm^{-3}), de elementos nos estados de ionização $Z + 1$ e Z , respectivamente, e χ_Z^α é a energia de ionização (eV) do elemento α no estado de ionização Z .

Além disso, a energia do fóton a uma temperatura T é descrita pela lei de Planck (Equação 2.7). Em plasmas induzidos a laser, entretanto, o equilíbrio termodinâmico não é atingido, uma vez que há perda de energia nas emissões de radiação que não ficam confinadas no interior do plasma, o que torna a distribuição de energias diferentes daquela descrita pela lei de Planck. Isso afeta o balanceamento energético entre elétrons, íons e átomos. Todavia, essa perda é pequena, se comparada a outros processos que ocorrem localmente no interior do plasma, como os colisionais. (1) Espécies de maior massa equilibram-se termodinamicamente com seus pares mais rapidamente que com outras de menor massa, de forma que, tempos depois, tendem a atingir o equilíbrio entre si. Isso caracteriza equilíbrios termodinâmicos locais nas diferentes regiões do plasma, com diferentes temperaturas. Em cada região na qual é atingido o equilíbrio termodinâmico local (ETL), as equações de Saha-Boltzman e as distribuições Maxwellianas permanecem válidas. Neste caso,

$$T_{exc} = T_e = T_i = T_a \neq T_f, \quad (2.28)$$

onde T_{exc} é a temperatura de excitação, T_e é a temperatura dos elétrons, T_i é a temperatura dos íons, T_a é a temperatura dos átomos e T_f é a temperatura dos fótons. Um critério amplamente utilizado para verificação de ETL é conhecido como critério de MCWhirter. (45, 78, 79) Este critério estabelece um limite inferior para a densidade de elétrons a partir do qual há ETL e é expressado matematicamente por:

$$n_e (cm^{-3}) > 1,6 \times 10^{12} T_{exc}^{1/2} (\Delta E_{nm})^3, \quad (2.29)$$

em que ΔE_{nm} é a maior diferença de energia entre o estado excitado e o estado de mais baixa energia para um elemento em um dado estado de ionização. Isso significa que existem diferentes limites de densidade de elétrons para os diferentes elementos químicos em diferentes estados de ionização. Como regra geral, se o critério for válido para o elemento mais leve ionizado encontrado na matriz, então ele será válido para todos os outros elementos que a compõe. (79)

2.5.3 Temperatura

Como discutido nas seções anteriores, quando o plasma é óticamente fino para os elementos químicos que se deseja estudar e apresenta equilíbrio termodinâmico local, então a distribuição de partículas e de suas velocidades no plasma são localmente descritas por distribuições Maxwellianas. Isso significa que a Equação 2.23 descreve a relação entre intensidade de uma emissão com propriedades do plasma, como temperatura e população de determinado elemento químico no estado de ionização Z .

O método mais amplamente utilizado na literatura para cálculos de temperatura do plasma LIBS é conhecido como método gráfico de Boltzmann e é mais preciso que métodos alternativos como o das duas linhas (80). Isso acontece, pois este compara a razão entre a intensidade de duas linhas de emissão cujos parâmetros espectrais (coeficientes de Einstein, degenerescências, energias do estado ionizado e função de partição) são conhecidos e aquele utiliza múltiplas linhas para este propósito. Além disso, a temperatura calculada pelo método gráfico de Boltzmann representa a temperatura média do plasma. (1) Para isso, a Equação 2.23 pode ser reescrita aplicando-se logaritmo natural em seus dois lados, o que resulta em:

$$\ln \left(\frac{I_{ki}^\alpha \lambda_{ki}^\alpha}{g_k^\alpha A_{ki}^\alpha} \right) = -\frac{E_k^\alpha}{k_B T} + \ln \left(\frac{f(\lambda^\alpha) F n^\alpha}{U^\alpha} \right). \quad (2.30)$$

Figura 15 – Método gráfico de Boltzmann aplicado para uma amostra sintética de cloreto de potássio com 3% de carbono e 1% de $CuSO_4$. Foram utilizadas seis linhas de emissão de cobre para este propósito.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao plotar o termo à esquerda em função da energia E_k para diversas linhas de emissão, obtém-se uma reta cujo coeficiente angular é $-1/k_B T$, de onde é extraída a temperatura. A Figura 15 é um exemplo de um gráfico construído através do método de Boltzmann, com seis linhas de emissão de cobre cuidadosamente escolhidas para uma amostra sintética de cloreto de

potássio com 3% de carbono e 1% de $CuSO_4$, cuja temperatura é de 6108 K e correlação linear de $\rho = 0,99$.

2.5.4 Densidade de elétrons

O cálculo da densidade de elétrons de plasmas LIBS pode ser efetuado fundamentalmente a partir de duas formas: pelo alargamento Stark das linhas de emissão e pela razão entre as populações de diferentes estágios de ionização descritas pela equação de Saha. Os métodos são equivalentes e estão discutidos detalhadamente nas seguintes subseções.

2.5.4.1 Alargamento Stark

Conforme discutido na seção referente ao perfil de uma linha espectral, o alargamento devido ao efeito Stark é muito proeminente e domina a forma das emissões em LIBS, e tem como causa principal as interações entre as diversas espécies no interior do plasma. A densidade de elétrons está relacionada com a largura da linha de emissão através da seguinte relação: (45)

$$N_e = C(N_e, T) \Delta\lambda_{1/2}^{3/2}, \quad (2.31)$$

onde $C(N_e, T)$ é um parâmetro relativo à contribuição das colisões dos elétrons aos campos eletrostáticos e que depende fracamente de N_e e da temperatura T e $\Delta\lambda_{1/2}$ é o comprimento à meia altura de uma determinada linha de emissão devido ao efeito Stark. Seu valor real, calculado em relação à largura medida $\Delta\lambda_{medido}$ e aquela relativa ao instrumento de aquisição $\Delta\lambda_{instrumento}$, é obtido a partir da seguinte relação:

$$\Delta\lambda_{real} = \Delta\lambda_{medido} - \Delta\lambda_{instrumento}. \quad (2.32)$$

O alargamento instrumental $\Delta\lambda_{instrumento}$ pode ser medido experimentalmente através da utilização de uma lâmpada padrão, por exemplo, de mercúrio de baixa pressão e é da ordem de 0,05 nm. A emissão do hidrogênio em 656,6 nm é o caso mais extremo de alargamento Stark e pode ser visto para o caso de um espectro LIBS na Figura 16. Esta emissão é muito importante para espectroscopias de emissão atômica em geral, uma vez que sua largura à meia altura é amplamente utilizada pela literatura (66, 80, 81) para a determinação da densidade de elétrons, de acordo com a seguinte equação:

$$N_e = 8,02 \times 10^{12} \left[\frac{\Delta\lambda_{1/2}}{\alpha} \right], \quad (2.33)$$

onde α é conhecido como comprimento de onda reduzido e depende tanto da densidade de elétrons como da temperatura do plasma e pode ser encontrado tabelado. (82) A forma com que esse cálculo é usualmente desenvolvido, através de valores tabelados, retorna alta imprecisão, uma vez que α depende tanto da temperatura quanto da densidade de elétrons e não há valores suficientemente espaçados que forneçam elevado grau de confiabilidade na interpolação da

Figura 16 – Emissão de hidrogênio em 656,6 nm. Esta linha, conhecida como H-alpha de acordo com a série de Balmer, apresenta forte alargamento Stark e é amplamente utilizada para cálculos da densidade de elétrons em plasmas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Equação 2.33. (66) Assim, Pardini et al. (66) desenvolveu um método empírico para o cálculo de α , onde:

$$\alpha = \frac{1}{a + b/\sqrt{N_e}}, \quad (2.34)$$

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

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

A partir das expressões 2.34 e por meio de uma função de otimização computacional, a densidade de elétrons é mais precisamente determinada se comparada com o cálculo da Equação 2.33. Todavia, esta não é a única opção para cálculos precisos da densidade de elétrons, como será abordado adiante.

2.5.4.2 Equação de Saha

O cálculo da densidade de elétrons pode ser também efetuado através da equação de Saha (Equação 2.27), na qual se calcula a razão entre duas linhas de emissão de um mesmo elemento, mas em diferentes estados de ionização: (76)

$$n_e = \frac{I'_Z}{I'_{Z+1}} 6,04 \times 10^{21} T^{3/2} \exp \left(\frac{(-E_{k,Z+1} + E_{k,Z} - \chi_Z)}{k_B T} \right), \quad (2.35)$$

onde:

$$I'_Z = \frac{I_Z \lambda_{ki,Z}}{g_{k,Z} A_{ki,Z}}, \quad (2.36)$$

e a unidade de n_e é em cm^{-3} .

A vantagem desta abordagem é que ela depende exclusivamente da razão entre as intensidades das linhas, de seus parâmetros físicos e da temperatura, o que significa que ela está menos suscetível à efeitos de matriz, que podem contribuir para o alargamento Stark, tornando imprecisa a primeira abordagem. Por outro lado, esta equação apresenta algumas dependências que podem acrescentar incertezas, que são a forte dependência com a temperatura se comparada com o α da Equação 2.33 e o coeficiente de Einstein. A questão é, portanto, verificar em qual condição cada equação melhor descreve os plasmas formados.

2.6 Curvas de calibração

Curvas de calibração são métodos amplamente utilizados em química analítica para obtenção da concentração elementar de amostras desconhecidas que correlacionam medidas instrumentais com a concentração de determinado analito em amostras de referência (83) e tem sido largamente empregadas em LIBS. (1, 4) De acordo com a Equação 2.23, a intensidade de uma determinada linha de emissão é diretamente proporcional à sua densidade de partículas no plasma, que é proporcional à sua concentração na amostra, o que significa que há uma correlação linear entre intensidade e concentração. A Figura 17 é um exemplo real de como é a forma de uma curva de calibração, na qual correlacionou-se a área do pico da emissão de carbono atômico em 247,89 nm com sua concentração em amostras sintéticas de referência.

Os coeficientes angulares e lineares das curvas de calibração apresentam significados físicos, os quais permitem inferir propriedades do plasma e de limites da técnica. Por exemplo, através do coeficiente linear é possível inferir a relação entre densidades populacionais de uma dada espécie no plasma e como isso está relacionado com os limites de detecção e quantificação deste analito pela técnica LIBS. (1, 4)

Contudo, nem sempre as curvas de calibração apresentam comportamento linear durante todo o intervalo de concentrações, e isso é devido à perdas de sensibilidade que podem ocorrer à baixas ou altas concentrações (1). As principais causas dessa perda são interferências espectrais de outras emissões que não as de interesse, alta intensidade da radiação de fundo, a qual pode apresentar correlação positiva ou negativa, problemas com a técnica de referência, saturação do detector, absorção da linha de interesse por gases do ambiente, condições não ideais do plasma (auto-absorção e inexistência de equilíbrio termodinâmico local) e efeitos de matriz. (1, 53, 84)

Figura 17 – Exemplo de uma curva de calibração para carbono, desenvolvida a partir das áreas de uma emissão atômica de carbono em 247,86 nm obtidas em amostras sintéticas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de resolver o problema da não-linearidade das curvas de calibração através de métodos de correlação multivariados e de normalização. (28, 31, 55, 85, 86, 87, 88) Cada um deles baseia-se em diferentes premissas, como uso de redes neurais e regressão por mínimos quadrados parciais, normalização pela emissão de algum elemento majoritário da matriz ou por emissão de nitrogênio ou hidrogênio do ar, normalização pela área da radiação de fundo sob o pico de interesse ou até mesmo em atingir condições ideais de temperatura e densidade de elétrons no plasma.

Ainda assim, o maior desafio está no entendimento e solução dos problemas de matriz, pois, além de comportamentos não-lineares, eles retornam diferentes curvas de calibração para um mesmo elemento químico e isso ocasiona grandes incertezas nas análises quantitativas.

3 EXPERIMENTO E MÉTODOS ANALÍTICOS

Neste capítulo estão apresentados o processo de confecção das amostras, o equipamento utilizado na aquisição de dados e os métodos de tratamento empregados. Cada um desses pontos são discutidos detalhadamente, deixando claro qual a importância de cada passo na obtenção de resultados precisos para análises qualitativas e quantitativas de qualidade.

3.1 Amostras

Foram gerados dois conjuntos de amostras formados por matrizes com diferentes potenciais de ionização e diferentes concentrações de carbono. Para isso, foram utilizados dois compostos principais, sendo eles cloreto de potássio (KCl) e ácido bórico (H_3BO_3), cujas características importantes a este estudo estão presentes na Tabela 1. A essas matrizes foram adicionadas concentrações de carbono em forma de grafite, que variaram entre 0,5 e 10%, além de quantidades fixas de sulfato de cobre II (CuSO_4) em 1% de massa. O CuSO_4 foi acrescentado porque análises prévias com os conjuntos de KCl e H_3BO_3 mostraram que seus espectros não continham linhas de emissão suficientes para cálculos de temperatura e densidade de elétrons dos plasmas, e com o referido composto foi possível trabalhar com linhas de Cu I e Cu II para tais propósitos. O H_3BO_3 utilizado apresentava teor de pureza de 99,5%, produzido pela empresa Labsynth, enquanto que o KCl e o CuSO_4 , apresentavam teor de pureza de 99% e 97% e foram produzidos pelas empresas Dinâmica Química Contemporânea Ltda e Vetec Química Fina, respectivamente.

A confecção das amostras ocorreu da seguinte forma: estipulou-se que a massa total das misturas em pó para cada amostra seria de 1g. Através de razões estequiométricas, variaram-se as massas das matrizes e do grafite até que este atingisse 10%, começando em 0%. Com relação ao CuSO_4 , sua massa permaneceu fixa em 0,01 g, o que corresponde a 1%. A Tabela 2 apresenta

Tabela 1 – Propriedades físicas de interesse dos diferentes elementos nas amostras investigadas.

Elemento	Número atômico	Peso atômico/u	1º Potencial de ionização (eV)
H	1	1,00	13,60
B	5	10,81	8,30
C	6	12,00	11,26
O	8	16,00	13,62
S	16	32,07	10,36
Cl	17	35,45	12,97
K	19	39,10	4,34
Cu	29	63,55	7,72

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 2 – Composição das amostras para cada uma das concentrações para as matrizes de KCl e H₃BO₃ com CuSO₄.

Concentração (% de massa)	Matriz (g)	CuSO ₄ (g)	Carbono (g)
0,0	0,990	0,010	0,000
0,5	0,985	0,010	0,005
1,0	0,980	0,010	0,010
1,5	0,975	0,010	0,015
2,0	0,970	0,010	0,020
2,5	0,965	0,010	0,025
3,0	0,960	0,010	0,030
3,5	0,955	0,010	0,035
4,0	0,950	0,010	0,040
4,5	0,945	0,010	0,045
5,0	0,940	0,010	0,050
7,0	0,920	0,010	0,070
9,0	0,900	0,010	0,090
10,0	0,890	0,010	0,100

Fonte: Elaborada pelo autor.

massa de cada um dos compostos para cada uma das amostras. Para cada amostra, foram feitas 2 pastilhas com aproximadamente 300 mg da mistura, as quais foram pressionadas com um pastilhador, conforme Figura 18.

3.2 Aquisição dos espectros LIBS

Neste trabalho foi usado um sistema LIBS comercial desenvolvido pela empresa norte-americana Ocean Optics (Dunedin, FL, USA), modelo LIBS2500plus (Figura 19). A Figura 20 apresenta uma ilustração esquemática do processo de tomada e aquisição de dados. Este sistema é composto por um laser *Q-switched* de Nd:YAG, produzido pela Quantel (Bozeman, MT, USA), cujo comprimento de onda de excitação é de 1064 nm e pulsos com duração de 8 ns, operando com energia máxima de 75 mJ de energia e taxa de repetição de 10 Hz. O feixe de laser é focalizado sobre a superfície da amostra, localizada dentro de um porta amostra que se encontra no interior de uma câmara de ablação. A emissão do plasma é coletada por um conjunto de sete espectrômetros, que cobrem o intervalo espectral de 188 a 980 nm, cada um acoplado a uma matriz de CCD de silício de 2048 elementos, cuja resolução é de aproximadamente 0,1 nm (FWHM).

Neste estudo, o sistema LIBS foi otimizado a partir de diversos testes desenvolvidos pelo grupo e foi utilizada energia por pulso de laser de 50 mJ com tempo de integração de aproximadamente 2 ms e tempo de atraso na aquisição dos dados fixo em 2 μ s. Estimou-se que a fluência (energia liberada por unidade de área) foi da ordem de 8333 J/cm² e irradiância de $1,04 \times 10^{12}$ W/cm², que é suficiente para ultrapassar o limite para ignição do plasma, como

Figura 18 – Processo de confecção das pastilhas utilizadas neste trabalho. Inicialmente, as amostras em pó foram inseridas nos moldes, nos quais aplicou-se 8 toneladas-força, resultando em pastilhas com as dimensões ideais do porta-amostras do sistema LIBS.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 – Sistema LIBS comercial da Ocean Optics, modelo LIBS2500plus. Na figura, da esquerda para a direita: laser acomplado à câmara de ablação, fonte do laser e o conjunto de sete espectrômetros.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 20 – Esquema experimental do LIBS comercial da Ocean Optics. O laser é acoplado na vertical sobre a câmara de ablação. Seu feixe é focalizado diretamente na superfície da amostra, gerando plasma, cujas emissões são captadas por um conjunto de sete fibras óticas conectadas a sete espectrômetros, os quais fornecem uma ampla região de aquisição de dados entre 188 a 980 nm.

Fonte: Elaborada pelo autor.

discutido no Capítulo 2. Foram executadas 60 medidas em cada amostra, cada medida composta por dois tiros, sendo um para “limpeza” superficial da amostra e outro para aquisição dos dados, cujo objetivo foi obtenção de robustez estatística.

A Figura 21 é um espectro completo obtido pelo sistema experimental da Ocean Optics para uma amostra sintética de KCl + grafite + CuSO_4 . As divisões em azul mostram as regiões nas quais os sete espectrômetros atuam e onde eles perdem sensibilidade, nas quais o equipamento não consegue fornecer informações de qualidade quanto às emissões reais das diversas espécies. É importante dizer que durante as análises tomou-se o cuidado em excluir essas regiões, privilegiando apenas as de melhor resposta do equipamento.

3.3 Tratamento dos espectros LIBS

É bem conhecido que os espectros LIBS variam a cada medida. (38) Isso se deve em parte à sua dependência com o sistema de aquisição, efeitos hidrodinâmicos da atmosfera ambiente e, principalmente, com a não-linearidade das condições de ignição, formação e evolução do plasma. Como discutido no Capítulo 2, essas condições apresentam comportamento estocástico no sentido de que todos os fenômenos físicos (Bremmstrahlung, Bremmstrahlung inverso, recombinações, efeito Stark etc.) não ocorrem da mesma maneira a cada medida. Outras causas para a não-reprodutibilidade das medidas é o fato de que a formação não-linear do plasma LIBS não segue uma distribuição normal, mas sim uma distribuição generalizada de valores extremos (89), o que

Figura 21 – Espectro LIBS composto por todas as sete regiões espectrais, divididas pelas linhas pontilhadas em azul, mostrando o alcance de sensibilidade da cada um dos espectrômetros.

Fonte: Elaborada pelo autor.

foi verificado por outros grupos a partir do comportamento da intensidade dos picos, mostrando que utilizar apenas a média dos espectros, ao invés de todos eles para cálculos de caracterização do plasma, leva a elevadas imprecisões.

Além disso, as emissões individuais de cada tipo de átomo em seus estágios de ionização apresentam problemas de auto-absorção e interferência que necessitam ser resolvidos, uma vez que o objetivo maior da técnica LIBS são análises quantitativas precisas. Portanto, diversos métodos analíticos de tratamento de dados existentes na literatura foram empregados neste trabalho e desenvolvidos computacionalmente, os quais estão descritos nas seções seguintes.

3.3.1 Plataforma R

O processamento dos espectros consistiu em utilizar métodos computacionais de correção de linha de base, remoção de ruídos, deconvolução de picos e cálculo de áreas implementados em R. (90) R é uma linguagem e também um ambiente computacional, direcionada a cálculos estatísticos, análise de dados e construção de gráficos. O ambiente computacional R possui um infindável acervo de pacotes com os mais diversos tipos de aplicação, o que se apresentou como sendo de grande interesse, uma vez que notou-se que muitos deles eram relacionados com as análises espectrais aqui desenvolvidas, os quais estão disponíveis livremente na Internet, a partir de seu site oficial.

Os principais pacotes utilizados neste trabalho foram *pracma* e *plotly*. (91, 92) As funções encontradas no pacote *pracma* estão relacionadas com análises numéricas, otimização, álgebra linear, equações diferenciais e séries temporais e a principal utilizada neste trabalho foi a `trapzfun()`. Esta função efetua a integração numérica dos picos através de uma aproximação numérica pela regra do trapézio (93) da seguinte forma:

$$\int_b^a f(x)dx \approx (b - a) \left(\frac{f(a) + f(b)}{2} \right), \quad (3.1)$$

em que a e b são os limites do intervalo de integração, por exemplo, relativo ao comprimento de onda no espectro LIBS no qual encontra-se um pico de interesse. Numericamente, para um dado domínio discreto composto por N espaços (ou $N + 1$ pontos), seus pontos de extremo são tais que $a = x_1 < x_2 < \dots < x_{N+1} = b$ e o espaçamento h entre cada ponto é tal que:

$$h = \frac{(b - a)}{N}, \quad (3.2)$$

de forma que a aproximação fica escrita como:

$$\int_b^a f(x)dx \approx \frac{h}{2} \sum_{k=1}^N (f(x_{k+1}) + f(x_k)) = \frac{(b - a)}{N} (f(x_1) + 2f(x_2) + 2f(x_3) + \dots + 2f(x_N) + 2f(x_{N+1})). \quad (3.3)$$

Importante ressaltar que quanto menor o valor de h maior a precisão do método. Os parâmetros da função são tais que a é o ponto inicial relativo à coordenada x e b é o ponto final, `maxit` é o número máximo de iterações e `tol` é a tolerância. Os valores retornados são a integral da região de interesse e a incerteza relativa.

A importância do pacote *plotly* é que ele apresenta ótimas representações gráficas e diversos recursos que o R não apresenta em sua forma padrão. De forma geral, ao se instalar o R em um computador e utilizar a plataforma RStudio (94) para execução dos códigos, os recursos gráficos lá existentes são limitadores de certas análises gráficas que necessitam de maior interação do usuário com regiões específicas dos gráficos, ou até mesmo no que tange à qualidade das imagens criadas. Um dos maiores avanços que a plataforma *plotly* oferece é a possibilidade de ampliação, diminuição e movimentação de regiões nos gráficos e recursos em três dimensões, inclusive para histogramas, importante para as análises desenvolvidas neste trabalho.

3.3.2 Importação e pré-tratamento dos dados

Os dados coletados pelo sistema LIBS da Ocean Optics precisaram ser importados apropriadamente para a plataforma R, uma vez que eles têm o formato “.ols” e o R lê no formato `.RData`. Dessa forma, foi criado um código específico que busca o conteúdo nas pastas

onde estão cada um dos espectros de cada amostra, importa-os e os concatena em matrizes de 60 colunas correspondentes às intensidades dos 60 espectros. Cada matriz é relativa a uma amostra e todas são reunidas em uma lista que é salva no formato `.RData`, além de um vetor contendo os comprimentos de onda.

Assim que os dados são importados para o código principal no formato `.RData`, inicia-se, de fato, o tratamento. Durante o processo de tomada de dados, fez-se a aquisição de um espectro “branco”, correspondente ao ruído instrumental, obtido para cada uma das amostras e eventualmente subtraído de cada um dos espectros. A partir disso, espectros cujas características como intensidade das linhas de emissão e da linha de base são muito diferentes da média são removidos num processo conhecido como remoção de medidas discrepantes. Existem diversos trabalhos presentes na literatura que discutem formas corrigi-los, seja através de métodos estatístico-probabilísticos de Monte Carlo (95), maximização da razão entre emissões atômicas e linha de base (96) ou técnicas de análise multivariada relacionadas com discriminantes. (5)

O critério de remoção de medidas discrepantes empregado neste trabalho considerou um produto escalar entre dois espectros **A** e **B** (por exemplo, duas medidas da mesma amostra), conforme a seguinte equação: (97)

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \|\mathbf{A}\| \cdot \|\mathbf{B}\| \cos \theta, \quad (3.4)$$

onde $\|\cdot\|$ denota a área do espectro. O objetivo aqui foi calcular $\cos \theta$ de todos os espectros para todas as medidas de cada amostra e compará-los entre si. O cálculo do $\cos \theta$ origina uma matriz de similaridade, cujas linhas são somadas e as medidas mais discrepantes terão valores médios de $\cos \theta$ mais baixos. A comparação é feita através da diferença entre esse valores médios com o desvio padrão multiplicado a um parâmetro denominado α . Assim, quanto menor o valor $\cos \theta$, mais discrepante é um espectro de outro, afinal, num caso ideal, esse valor seria igual a 1 (ou $\theta = 0$).

A Figura 22 mostra a distribuição dos valores de $\cos \theta$ para os espectros de uma amostra sem a remoção das medidas discrepantes e com a remoção. No primeiro histograma é evidente que há amostras que diferem bastante das demais, cujo $\cos \theta$ tem valor aproximado de 0,98. Este valor não é baixo, entretanto, como são usados todos os comprimentos de ondas, os espectros precisariam ser muito diferentes para ter valores um pouco mais baixos. Ao aplicar a remoção com $\alpha = 1$, ou seja, excluindo-se aquelas que diferem de um desvio padrão da média, há significativa melhora no valor dos $\cos \theta$ e, aplicando a remoção mais uma vez, refina-se os dados ainda mais, havendo pouca variabilidade entre esses espectros. É importante ressaltar que é possível aplicar este filtro de remoção das medidas discrepantes não para todo o espectro, mas para regiões específicas nas quais encontram-se emissões de interesse. Isso, como foi verificado em testes prévios, aumentou consideravelmente a qualidade das análises.

Com os melhores espectros selecionados, a etapa seguinte foi a divisão das sete regiões

Figura 22 – Distribuição dos valores da média dos $\cos \theta$ de cada amostra (soma da linha da matriz similaridade) com relação aos espectros de uma amostra sem e com a aplicação do filtro para remoção de medidas discrepantes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

espectrais de acordo com a sensibilidade de cada espectrômetro, cujos intervalos efetivamente utilizados estão na Tabela 3.

Tabela 3 – Intervalos espectrais selecionados de acordo com a sensibilidade do espectrômetro para as análises quantitativas.

Espectrômetro	Intervalo (nm)
1	188,7 - 290,0
2	295,0 - 380,8
3	384,5 - 504,6
4	509,3 - 612,0
5	615,0 - 714,5
6	717,8 - 799,0
7	801,2 - 980,0

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com isso, refinou-se a escolha das regiões nas quais encontram-se os picos de interesse. Neste ponto, aplicou-se uma necessária correção de linha de base, uma vez que, devido a diversos fatores relacionados aos fenômenos que ocorrem dentro do plasma, sua linha de base é bastante pronunciada, o que dificulta os cálculos de área, levando a imprecisões (este problema

Figura 23 – Exemplo de uma correção de linha de base executada no pico de cobre atômico localizado em 510,53 nm, na qual utilizou-se uma interpolação linear entre seis pontos laterais ao pico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

é conhecido em LIBS e amplamente discutido na literatura (1, 4, 74, 47)). Na Figura 21 são visíveis as diferentes linhas de base de acordo com cada região espectral.

Como neste trabalho necessitou-se apenas da realização de correções locais, ou seja, entre regiões laterais ao pico de interesse, aplicou-se um método relativamente simples a partir de uma interpolação dos pontos da base do pico com uma função linear ou quadrática. Para isso, a função desenvolvida necessitou como parâmetros o tipo da correção (linear ou quadrática) e o número de pontos ao redor dos picos, que não permaneceu fixo, uma vez que diferentes picos apresentaram diferentes parâmetros. A Figura 23 é um exemplo da correção de linha de base de uma emissão de cobre atômico em 510,53 nm, na qual aplicou-se correção linear com seis pontos laterais ao pico, mostrando a melhora na qualidade do pico, possibilitando cálculos mais precisos de área.

3.3.3 Função *peakfit*

A função *peakfit* foi desenvolvida com intuito de criar curvas de ajustes em picos que sofrem interferência, separando-os, possibilitando a determinação de suas áreas. Este método é muito importante, uma vez que sua abordagem para cálculos de área é mais ampla e precisa que a do método numérico e fornece parâmetros importantes do pico, como largura à meia altura que é útil no cálculo da densidade de elétrons através do efeito Stark. O principal mecanismo de funcionamento da função *peakfit* está na construção de um modelo de regressão não-linear por mínimos quadrados, cujo método encontra-se no pacote *caTools*. (98)

De modo geral, cria-se um modelo de regressão entre a matriz dos espectros de uma dada amostra e uma função de ajuste. Essa função requer como parâmetros um vetor X contendo os comprimentos de onda da região do pico e um vetor Y com as intensidades correspondentes para cada medidade, o centro, a largura à meia altura e o grau de simetria do pico além do tipo de distribuição, que pode ser gaussiana, bigaussiana, lorentziana ou bilorentziana. É importante ressaltar que a adição de diversas distribuições melhora o ajuste dos picos, o que resulta em maior precisão de suas áreas, entretanto, pode ser que isso dificulte a convergência do ajuste dos picos. Além do mais, notou-se que a distribuição que melhor é ajustada em grande parte dos picos foi a bilorentziana, o que mostra explicitamente a grande influência do alargamento colisional devido efeito Stark nas linhas de emissão.

Dessa forma, é criado o modelo, que fornece a incerteza de cada ajuste em cada pico, a qual é minimizada através de sucessivas iterações até atingir uma tolerância de convergência da ordem de 10^{-4} . Assim, os picos deconvoluídos são obtidos, bem como seus respectivos parâmetros. A função deixa a cargo do usuário a opção de fixar o ponto de máximo do pico e seu grau de simetria, caso seja necessário. A Figura 24 é um exemplo de aplicação da função *peakfit* em um tripleto de nitrogênio atômico do ar, encontrado no intervalo entre 740 e 750 nm. Os picos em questão são (em ordem crescente de comprimento de onda) 742.364, 744.2298 e 746.8312 nm. Na figura, o espectro está representado pela linha preta, a azul é o ajuste simultâneo dos três picos e a vermelha é a deconvolução de cada pico. É importante ressaltar as assimetrias vistas, por exemplo, nos picos da Figura 24. De acordo com a discussão desenvolvida no Capítulo 2, os picos deveriam ser simétricos e ter a forma lorentziana, conforme Equação 2.15. Entretanto, essa equação está escrita em termos da frequência ν da radiação, e não de seu comprimento de onda, que é o caso dos espectros LIBS. Quando é feita a mudança do espaço de frequências para o espaço dos comprimentos de onda, então temos que $\nu = c/\lambda$, o que muda a forma da equação, justificando, assim, as assimetrias.

3.3.4 Cálculos de Correlação

Conforme discutido em capítulos e seções anteriores, a técnica LIBS apresenta baixa reprodutibilidade devido a diversos fatores como flutuações das características do plasma a cada pulso de laser e a cada tipo de amostra. Muitos são os trabalhos que discutem formas de minimizar esse problema a partir de normalizações das emissões de interesse com referências padrão. Entretanto, muitas dessas referências são escolhidas arbitrariamente, por exemplo, a partir da linha espectral mais intensa ou de uma relativa ao elemento mais abundante da amostra. O fato é que utilizar um padrão interno de normalização nada mais é que empregar linhas de emissão e referências que estejam ambas relacionadas com as variações nos parâmetros físicos do plasma e nos processos de ablação. Nesse sentido, um trabalho chamou muito a atenção, pois seu escopo foi examinar o uso de correlações como um critério para seleção de linhas de referência em diferentes matrizes, como ligas de aço e solo, e cuja aplicação estendeu-se para plasmas fora do equilíbrio termodinâmico local. (99)

Figura 24 – Exemplo de aplicação da função *peakfit* em um triplete de nitrogênio do ar, localizados nos comprimentos de onda 742.364, 744.2298 e 746.8312 nm. A função consegue separar cada um dos picos, permitindo cálculos mais precisos das áreas e de suas larguras à meia altura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O método considera o cálculo de correlação entre a área da linha de emissão de interesse e todos os pontos do espectro LIBS através do coeficiente de Pearson. Esse coeficiente é usualmente representado por ρ e assume valores entre -1 e 1 , sendo que $\rho \geq 0.7$ indica forte correlação, $0.3 < \rho < 0.7$ representa correlação moderada e $\rho \leq 0.3$ acusa uma fraca correlação entre os resultados. Os casos em que ρ apresenta valores negativos são considerados casos de anti-correlação entre variáveis, o que significa que o comportamento de uma variável é oposto ao de outra. (100)

Com os valores das correlações constrem-se gráficos comparando-as com as intensidades das linhas de emissão no espectro LIBS. O critério de escolha da linha de referência, de acordo com o artigo, apresenta três requerimentos: i) que a linha apresente um elevado valor de ρ^2 (o mais alto possível); ii) as intensidades das linhas de referência e das do elemento de interesse tem que ser comparáveis e não podem variar mais que 5 - 10 vezes; iii) de preferência, utilizar linhas de referência cuja concentração do elemento varia pouco de uma amostra para outra. (99)

Durante as análises dos resultados, descobriu-se que as melhores linhas de referência que retornaram as curvas de calibração mais lineares e com baixa dispersão de pontos não são aquelas encontradas através do valor de ρ^2 , mas sim as que apresentaram maior anti-correlação com o elemento de interesse (neste caso, carbono) e, por isso, estipulou-se que o primeiro requerimento do critério de correlação discutido no artigo seria modificado para esta situação. A técnica forneceu, como será discutido nos resultados, muito mais informações a respeito de uma

dada linha do que apenas um fator de normalização como, por exemplo, a respeito da influência do efeito Stark nas linhas e como ele é, na realidade, uma dificuldade na escolha das linhas de referência e, eventualmente, em quantificações elementares. Além disso, foi percebido que as linhas que sofrem auto-absorção apresentam um padrão muito específico nos picos de correlação e que tal critério pode ser empregado neste tipo de identificação.

3.3.5 Correção dos efeitos de auto-absorção para cálculos de temperatura

O método utilizado neste trabalho para correção dos efeitos de auto-absorção de linhas de emissão foi desenvolvido através de considerações na equação de Boltzmann, adicionando nela um fator multiplicativo f , conhecido como coeficiente de auto-absorção. (75) Esse coeficiente apresenta valores entre 0 e 1, em que o primeiro significa que a linha foi completamente reabsorvida no caminho ótico e o segundo que esta não sofreu nenhum tipo de absorção. De forma a deixar clara as considerações físicas do método, a Equação 2.23 pode ser reescrita como:

$$I_{\lambda}^{ji} = I^{ji} \times \lambda = f_{\lambda}^b F C_s A_{ji} \frac{g_j}{U_s(T)} e^{-E_j/k_b T}, \quad (3.5)$$

onde f_{λ}^b é o fator de auto-absorção, F é um fator que considera tanto a eficiência do espectrômetro quanto a densidade total de espécies no plasma e C_s é a concentração da espécie s que emitiu a luz coletada.

Considera-se a razão entre duas intensidades de linhas de emissão: uma que é considerada livre de efeitos de auto-absorção (referência interna) e outra que não é. A seleção da linha livre de auto-absorção é feita através da constatação de que essas apresentam alta energia do estado excitado e baixas probabilidades de transição. Ao isolar a razão entre os coeficientes de auto-absorção, obtém-se que:

$$\frac{f_{\lambda}^b}{f_{\lambda R}^b} = \frac{I_{\lambda}^{ji}}{I_{\lambda}^{nm}} \frac{A_{nm} g_n}{A_{ji} g_j} e^{-(E_n + E_j)/k_b T}, \quad (3.6)$$

onde $f_{\lambda R}^b$, A_{nm} , g_n e E_n são o coeficiente de auto-absorção, coeficiente de transição de Einstein, degenerescência e energia do estado excitado da linha de emissão considerada como referência interna.

Como considera-se que ela praticamente não sofre nenhum tipo de absorção, então seu coeficiente f é aproximadamente igual a um, de forma que é possível escrever:

$$f_{\lambda}^b \approx \frac{I_{\lambda}^{ji}}{I_{\lambda}^{nm}} \frac{A_{nm} g_n}{A_{ji} g_j} e^{-(E_n + E_j)/k_b T}, \quad (3.7)$$

ou seja,

$$I_{\lambda, real}^{ji} \approx \frac{I_{\lambda}^{ji}}{f_{\lambda}^b} = \frac{A_{ji} g_j I_{\lambda}^{nm}}{A_{ji} g_j} e^{(E_n - E_j)/k_b T}, \quad (3.8)$$

Figura 25 – Diagrama de fluxo do algoritmo de implementação do método de correção de linhas auto-absorvidas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

em que $I_{\lambda,real}^{ji}$ é o valor real da intensidade integrada sem os efeitos de auto-absorção. A implementação do método foi desenvolvida computacionalmente, na plataforma R, através de iterações condicionais, conforme algoritmo da Figura 25. O critério de convergência do coeficiente de auto-absorção foi atingir um valor muito próximo ou igual à um para cada uma das linhas auto-absorvidas, retornando gráficos de Boltzmann com o mínimo de dispersão de pontos.

4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO PLASMA LIBS

O estudo quantitativo de carbono nas matrizes de ácido bórico e cloreto de potássio através das curvas de calibração requer uma investigação completa das características físicas dos plasmas obtidos em cada concentração de carbono. Afinal, como discutido no Capítulo 2, informações relacionadas à temperatura e densidade de elétrons só podem ser encontradas através das equações de Saha e Boltzmann quando o plasma apresenta condições de equilíbrio termodinâmico local, plasma opticamente fino e proporcionalidade entre a composição elementar da amostra e a do plasma. Como esta última é uma hipótese amplamente aceita pela comunidade LIBS (4), as outras duas podem ser verificadas a partir da caracterização do plasma LIBS, o que permitirá também a investigação dos efeitos de matriz nas curvas de calibração de carbono em matrizes de diferentes potenciais de ionização.

4.1 Linhas opticamente finas e matrizes de correlação

A caracterização do plasma começou a partir da identificação de emissões atômicas e iônicas que pudessem ser aproximadamente opticamente finas e que fossem úteis aos cálculos de temperatura e densidade de elétrons. Foram empregados dois critérios para essa identificação, sendo eles através da aplicação da Equação 2.26, comparando a razão teórica das intensidades das linhas selecionadas com seu valor real e a partir da construção de uma matriz de correlações, que será discutida com maiores detalhes adiante.

Tabela 4 – Emissões de cobre atômicas e iônicas selecionadas para cálculos de temperatura e densidade de elétrons.

Elemento	λ (nm)	E_i (eV)	E_k (eV)	$A_k i$ (s^{-1})	g_k	Acurácia
Cu I	296,116	1,389	5,575	$3,760 \times 10^6$	8	C+
Cu I	324,754	0,000	3,817	$1,395 \times 10^8$	4	AA
Cu I	327,396	0,000	3,785	$1,376 \times 10^8$	2	AA
Cu I	510,554	1,389	3,817	$2,000 \times 10^6$	4	C+
Cu I	515,324	3,786	6,191	$6,000 \times 10^6$	4	C+
Cu I	521,820	3,817	6,192	$7,500 \times 10^7$	6	C+
Cu I	529,252	5,395	7,737	$1,090 \times 10^7$	8	C+
Cu I	570,024	1,642	3,817	$2,400 \times 10^5$	4	C+
Cu I	578,213	1,642	3,786	$1,650 \times 10^6$	2	C+
Cu II	224,700	2,719	8,235	$3,270 \times 10^8$	5	-
Cu II	219,220	2,833	8,486	$2,540 \times 10^8$	9	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram selecionados nove picos de cobre atômicos e dois iônicos, que estão mostrados na Tabela 4, conjuntamente aos seus respectivos parâmetros físicos, os quais foram extraídos da

base de dados NIST. (63) Notou-se que há poucas linhas de Cu II na tabela e, de modo geral, poucas emissões iônicas foram de fato encontradas. Isso se deve basicamente à dificuldade em trabalhar com matrizes cujos elementos apresentam energias de ionização mais altas que aquelas alcançadas no interior do plasma. Com relação às linhas de Cu II, a maior parte das existentes encontram-se na região relativa ao primeiro espectrômetro. Mesmo havendo inúmeras delas, um problema chamou a atenção: nas bases de dados constam apenas os comprimentos de onda de suas emissões e, na grande parte dos casos, praticamente não existem informações a respeito de seus coeficientes de Einstein e probabilidades de transição. Entretanto, isso não foi um empecilho, pois, de acordo com a Equação 2.35, é necessária apenas a razão entre duas emissões, sendo uma atômica e outra iônica, para caracterizar o plasma com relação à sua densidade de elétrons, portanto poucas delas já são suficientes.

Figura 26 – Exemplos de dois picos de Cu I nos quais foram aplicados diferentes métodos para o cálculo de suas áreas. No primeiro, em 510,554 nm, utilizou-se o cálculo numérico através do método do trapézio e no segundo, em 570,024 nm, a função *peakfit* para a determinação de suas áreas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com as linhas selecionadas, suas áreas foram calculadas tanto através do método numérico quanto através da utilização do *peakfit*, ambos citados no Capítulo 3. O critério escolhido para o emprego de cada um deles foi a dificuldade em selecionar a linha de interesse dentre as que eventualmente estariam ocupando regiões próximas, ocasionando interferências. Por exemplo, na Figura 26 estão duas linhas de Cu I, 510,554 e 570,024 nm, nas quais foram aplicados diferentes métodos para os cálculos de suas áreas. Note que o pico em 510,554 nm encontra-se livre de interferências laterais de outras emissões, enquanto que o localizado em 570,024 nm está sobre a banda lateral de uma larga emissão, o que significa que no primeiro pico o método numérico pode ser aplicado de forma precisa, enquanto que no segundo são necessárias deconvoluções para separar o pico de interesse da região de interferência, possibilitando, assim, o cálculo de sua

área.

As áreas foram calculadas para cada uma das emissões em cada uma das 60 medidas, que foram alocadas em uma lista de 14 posições, nas quais as colunas representaram as áreas dos picos. Isso garante um cálculo muito mais robusto para temperatura e densidade de elétrons do que simplesmente calcular a média dos espectros e, a partir dela, inferir propriedades do plasma. Assim, tendo as áreas de cada pico para cada medida e amostra, construiu-se o que foi denominado como matriz de correlação. As matrizes de correlação são compostas, basicamente, pelos coeficientes de correlação de Pearson entre as áreas das diversas emissões em um dado estágio de ionização, onde o elemento a_{ij} da matriz é a correlação do pico i com o pico j . As principais propriedades dessa matriz são:

- os elementos da diagonal principal da matriz ($i = j$) são iguais a unidade;
- a matriz de correlação é simétrica.

A ideia da matriz de correlação foi desenvolvida devido as análises e discussões de diversos conjuntos de dados LIBS, além de motivada pelas ideias de buscas por normalizações internas através de correlações. Ela apresentou uma visão geral a respeito de como as emissões estão relacionadas entre si, se elas variaram similarmente no plasma, e indicou aquelas que não são ópticamente finas ou estão sofrendo algum tipo auto-absorção. Durante as análises, a matriz de correlação foi utilizada como uma etapa intermediária entre a seleção das linhas que de fato serão empregadas nos cálculos e a caracterização de plasma ópticamente fino, desenvolvida pela Equação 2.26.

Com isso, para o conjunto de nove emissões de Cu I construiu-se uma matriz de correlações, M , relativa cada um dos conjuntos de amostras. A ordem dos picos em M , para $i = 1$ até 9 e $j = 1$ até 9, é 296,116; 324,754; 327,396; 510,554; 515,324; 521,820; 529,252; 570,02 e 578,213 nm, respectivamente. Para o conjunto de KCl + CuSO₄, a matriz M_1 está apresentada abaixo:

$$M_1 = \begin{pmatrix} 1,00 & 0,56 & 0,56 & 0,47 & 0,53 & 0,54 & 0,44 & 0,13 & 0,30 \\ 0,56 & 1,00 & 0,99 & 0,63 & 0,73 & 0,81 & 0,69 & 0,22 & 0,36 \\ 0,56 & 0,99 & 1,00 & 0,67 & 0,75 & 0,78 & 0,64 & 0,19 & 0,42 \\ 0,47 & 0,63 & 0,67 & 1,00 & 0,93 & 0,61 & 0,31 & -0,05 & 0,91 \\ 0,53 & 0,73 & 0,75 & 0,93 & 1,00 & 0,81 & 0,55 & 0,04 & 0,75 \\ 0,54 & 0,81 & 0,78 & 0,61 & 0,81 & 1,00 & 0,87 & 0,21 & 0,29 \\ 0,44 & 0,69 & 0,64 & 0,31 & 0,55 & 0,87 & 1,00 & 0,25 & -0,03 \\ 0,13 & 0,22 & 0,19 & -0,05 & 0,04 & 0,21 & 0,25 & 1,00 & -0,16 \\ 0,30 & 0,36 & 0,42 & 0,91 & 0,75 & 0,29 & -0,03 & -0,16 & 1,00 \end{pmatrix}$$

E para o conjunto de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$, a matriz M_2 está escrita abaixo:

$$M_2 = \begin{pmatrix} 1,00 & 0,29 & 0,30 & 0,28 & 0,31 & 0,31 & 0,27 & 0,16 & 0,32 \\ 0,29 & 1,00 & 0,99 & 0,79 & 0,92 & 0,94 & 0,84 & 0,47 & 0,77 \\ 0,30 & 0,99 & 1,00 & 0,82 & 0,91 & 0,94 & 0,83 & 0,48 & 0,78 \\ 0,28 & 0,79 & 0,82 & 1,00 & 0,89 & 0,88 & 0,71 & 0,52 & 0,92 \\ 0,31 & 0,92 & 0,91 & 0,89 & 1,00 & 0,98 & 0,85 & 0,52 & 0,88 \\ 0,31 & 0,94 & 0,94 & 0,88 & 0,98 & 1,00 & 0,88 & 0,49 & 0,87 \\ 0,27 & 0,84 & 0,83 & 0,71 & 0,85 & 0,88 & 1,00 & 0,46 & 0,71 \\ 0,16 & 0,47 & 0,48 & 0,52 & 0,52 & 0,49 & 0,46 & 1,00 & 0,44 \\ 0,32 & 0,77 & 0,78 & 0,92 & 0,88 & 0,87 & 0,71 & 0,44 & 1,00 \end{pmatrix}$$

Ao inspecionar as matrizes M_1 e M_2 nota-se que há uma significativa discrepância na forma com que as linhas estão correlacionadas entre si, o que mostra que os efeitos de matriz mudam a relação entre as intensidades das linhas de Cu I. Na matriz M_1 , inclusive, anti-correlações foram obtidas, o que foi surpreendente, uma vez que era esperado que tais emissões apresentassem comportamentos semelhantes e não contrários. Muito provavelmente isso é devido a fortes ocorrências de auto-absorção no caminho ótico da luz do plasma até o espectrômetro, o que provavelmente torna o plasma longe de ser óticamente fino para tais emissões. Outra causa para esse comportamento pode ser a questão de eventuais interferências entre emissões que não foram corrigidas corretamente.

Para o conjunto $\text{KCl} + \text{CuSO}_4$, a emissão de Cu I em 570,024 nm foi a que apresentou as correlações mais discrepantes, enquanto que para o conjunto de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$, as menores correlações foram obtidas com a emissão em 296,116 nm, o que indica que estas linhas podem não ser úteis aos cálculos de temperatura. No geral, as maiores correlações entre emissões ocorreram para o caso do $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$, muito provavelmente pelo fato de que os plasmas originados por matrizes cuja composição é majoritariamente formada por elementos com elevados potenciais de ionização apresenta menores quantidades de elétrons livres, o que resulta em menos processos de recombinação e processos de blindagem do plasma menos intensos, o que provavelmente reflete em maior similaridade nos comportamentos das emissões.

A equação Equação 2.26 foi utilizada, como comentado anteriormente, para comparar a razão entre as intensidades integradas dos diversos picos de emissão com seu correspondente valor teórico. De forma a contornar a dependência com a temperatura ainda não calculada, escolheu-se para este objetivo emissões cujas energias do estado excitado fossem as mais próximas possíveis. As emissões 324,754, 327,396, 510,554, 570,024 e 578,213 nm apresentam energias do estado excitado entre 3,785 e 3,817 eV, enquanto que as 515,324 e 521,820 nm têm seu valor em 6,191 eV. Os resultados das razões encontram-se nas Tabelas 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18, localizadas no Apêndice A.

Foi observado que a maior parte das linhas sofreram algum tipo de interferência, provavelmente auto-absorção, uma vez que as razões entre suas intensidades não retornaram exatamente

os valores teóricos. As que menos sofreram esse problema foram as razões 510,554 e 578,213 nm, 515,324 e 521,820 e 570,024 e 578,213 nm, encontradas nas Tabelas 16, 17 e 18, respectivamente. Em especial, as razões das Tabelas 16 e 17 foram mais próximas do valor teórico para as matrizes de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$ que aquelas para $\text{KCl} + \text{CuSO}_4$, enquanto que as das Tabelas 15 e 18 apresentaram comportamento contrário. Em especial, na Tabela 15 é constatado que a emissão é aproximadamente oticamente fina apenas para altas concentrações de carbono (9 e 10%).

Além disso, notou-se que a presença de carbono nas amostras interfere no comportamento das razões, em muitos casos tornando-as mais próximas de ser oticamente finas para maiores concentrações e em outros casos com atuação contrária. Um ponto em particular foi o da Tabela 16, pois, enquanto que menores concentrações de carbono privilegiaram um plasma mais oticamente fino na matriz de $\text{KCl} + \text{CuSO}_4$, no caso da de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$, para 3% de carbono em massa, a razão entre as emissões 510,554 e 578,213 nm foi a mais próxima do valor teórico. Esse resultado corroborou o que foi obtido nas matrizes de correlação M_1 e M_2 , especialmente em M_2 , já que as linhas 510,554 e 578,213 nm apresentaram altas correlações com praticamente todas as outras, excluindo-se aquela em 570,024 nm. Por outro lado, na matriz M_1 a emissão em 570,024 nm correlaciona muito fracamente (ou até mesmo anticorrelaciona) com outras linhas, o que significa que esta linha está mais susceptível a fenômenos de auto-absorção na matriz de $\text{KCl} + \text{CuSO}_4$.

De forma geral, as razões entre as emissões 515,324 e 521,820 nm apresentaram resultados relativamente próximos daqueles calculados pela teoria e boas correlações com as demais linhas (excluindo-se aqui as emissões 570,024 e 578,213 nm para a matriz de $\text{KCl} + \text{CuSO}_4$ e 570,024 e 296,116 nm para a matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$), o que significa que elas estão em regimes próximos de serem oticamente finas. Por comparação das matrizes de correlação com os resultados das razões entre linhas é possível inferir alguns comportamentos acerca das emissões 296,116 e 529,252 nm. Com relação a primeira, é bem provável que ela sofra fortes efeitos, muito provavelmente de auto-absorção, principalmente na matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$. Já a segunda emissão correlacionou bem com a maior parte das linhas em ambas as matrizes e é bem provável que ela seja oticamente fina.

Com relação às razões entre as intensidades das áreas dos picos 324,754 e 327,396 nm, localizadas na Tabela 8, seus valores não ficaram criticamente destoantes do teórico, entretanto, as razões desses picos com os outros selecionados absolutamente não tiveram concordâncias. Isso deixou claro que essas linhas, cujas emissões partem do estado fundamental com elevados coeficientes de Einstein (da ordem de 10^8 s^{-1}), sofreram fortes auto-absorções no interior do plasma. Como comentado no Capítulo 2, este era um resultado esperado e importante, pois, mesmo com as auto-absorções, suas correlações com as outras linhas para ambas as matrizes químicas vistas nas matrizes de correlação, no geral, foram elevadas, o que significa que a auto-absorção de linhas intensas não é capaz de mudar seu comportamento em relação àquelas

que sofreram menos desses efeitos. E isso não acontece para o caso das emissões com baixos coeficientes de Einstein e elevadas energias do estado excitado.

Para as linhas de Cu II, suas matrizes de correlação, $M_{1,CuII}$ e $M_{2,CuII}$, foram as seguintes:

$$M_{1,CuII} = \begin{pmatrix} 1,000 & 0,996 \\ 0,996 & 1,000 \end{pmatrix}$$

$$M_{2,CuII} = \begin{pmatrix} 1,000 & 0,993 \\ 0,993 & 1,000 \end{pmatrix}$$

onde $M_{1,CuII}$ é relativa à matriz de KCl + CuSO₄ e $M_{2,CuII}$ à matriz de H₃BO₃ + CuSO₄. Nelas, está claro que as emissões 224,70 e 219,22 nm tiveram elevada correlação, o que indica que elas devem ser ópticamente finas. Portanto, ainda que elas sofram poucas auto-absorções no plasma, essas linhas se mostraram boas opções para aplicação nos cálculos de densidade de elétrons através da equação de Saha.

4.2 Temperatura

De acordo com a discussão feita, foi possível calcular temperaturas a partir do método gráfico de Boltzmann com as linhas de Cu I. Dois gráficos de $\ln \left(\frac{I_{ki}^\alpha \lambda_{ki}^\alpha}{g_k^\alpha A_{ki}^\alpha} \right)$ em função de E_k para as matrizes de KCl + CuSO₄ e H₃BO₃ + CuSO₄ com as 9 linhas de Cu I para uma medida em uma concentração de carbono estão contidos na Figura 27. Nesta figura está exposto um comportamento recorrente em todas as medidas de todas as amostras de cada uma das matrizes, o qual deixou claro que algumas linhas sofreram mais efeitos como os de auto-absorção do que outras. Um problema adicional que agravou esse comportamento foi a questão de suas baixas acurácias, que acarretaram em imprecisões da ordem de até 18% no valor real do coeficiente de Einstein (linhas de acurácia C+, de acordo com NIST (63)), e isso acrescentou significativas incertezas na determinação da temperatura real do plasma. Com relação à questão do plasma ópticamente fino, esse resultado mostra que há, de fato, necessidade em selecionar linhas que menos sofreram problemas e que mais estavam correlacionadas entre si, conforme discussão desenvolvida na seção anterior, para cálculos com maior precisão.

É necessário ressaltar que a única opção para calcular temperaturas neste estudo foi a partir das linhas de Cu I, uma vez que não havia outras emissões com variações significativas na energia do estado excitado E_k que fossem suficientes para a precisão deste cálculo. A seleção de linhas úteis ao cálculo de temperatura é um problema recorrente em LIBS e traz à tona a necessidade da busca por soluções, sejam na literatura ou desenvolvidas pelo pesquisador, que consigam contornar problemas como acurácia e efeitos de auto-absorção nas linhas.

As emissões mais distantes de serem ópticamente finas, relativas aos picos 324,754 e 327,396 nm, foram excluídas (para ambas as matrizes), bem como aquelas com baixas correlações. No caso da matriz de KCl + CuSO₄, foram excluídas as emissões mais problemáticas em

Figura 27 – Gráficos de $\ln \left(\frac{I_{ki}^{\alpha} \lambda_{ki}^{\alpha}}{g_k^{\alpha} A_{ki}^{\alpha}} \right)$ em função da energia E_k do estado excitado com as nove linhas de Cu I contidas na Tabela 4 para uma medida cuja concentração de C foi de 5 % para ambas as matrizes de KCl + CuSO₄ e H₃BO₃ + CuSO₄.

Fonte: Elaborada pelo autor.

570,024 e 578,213 nm, e no da matriz de H₃BO₃ + CuSO₄ apenas a emissão em 570,024 nm, sobrando cinco linhas para a primeira matriz e seis para a segunda. A Figura 28 apresenta os novos gráficos de Boltzmann para uma mesma medida para ambas as matrizes nessa condição.

Ao comparar as Figuras 27 e 28 ficou claro que os ajustes lineares dos pontos de cada matriz apresentaram melhoramentos, com coeficientes de correlação que foram de $\rho = 0,62$ para $\rho = 0,66$ para a matriz de KCl + CuSO₄ e de $\rho = 0,58$ para $\rho = 0,72$ no caso da matriz de H₃BO₃ + CuSO₄. Os coeficientes angulares das curvas também mudaram, o que ocasionou em

Figura 28 – Gráficos de $\ln \left(\frac{I_{ki}^\alpha \lambda_{ki}^\alpha}{g_k^\alpha A_{ki}^\alpha} \right)$ em função da energia E_k do estado excitado com linhas de Cu I selecionadas pelo critério de plasma óticamente fino para uma medida em uma dada concentração nas matrizes de KCl + CuSO₄ e H₃BO₃ + CuSO₄.

Fonte: Elaborada pelo autor.

diminuições nos valores das temperaturas. Entretanto, a questão de problemas nas linhas como, provavelmente, os de auto-absorção ainda dita o comportamento das curvas de ajuste, como pode ser visto nos pontos de mesma energia do estado excitado, mas com diferentes valores no logaritmo natural. Além disso, o ponto deslocado, relativo à emissão em 296,116 nm, é um ponto discrepante que tende a colocar o ajuste para baixo da região que se espera que ele esteja. Como este é um ponto cuja energia do estado excitado contribui para uma melhor variação dos pontos no gráfico, mas que provavelmente está sofrendo significativos problemas como auto-absorções, ele não foi excluído, mas sim adicionado ao conjunto de pontos que foram corrigidos a partir do

emprego da Equação 3.8.

Para o propósito de aplicação do método de correção dos efeitos de auto-absorção, foi necessário estipular qual seria a linha utilizada em cada matriz cuja emissão pudesse apresentar coeficiente de auto-absorção aproximadamente igual a 1. Para isso, foram selecionadas duas emissões cujas razões delas com outras linhas mais se aproximaram do valor teórico e cujas correlações com outras linhas fossem positivas e comparativamente altas. As que se encaixaram nestes critérios, coincidentemente para ambas as matrizes, foram as linhas 510,554 e 515,324 nm. As duas linhas foram testadas separadamente e a que melhor conseguiu corrigir as diversas auto-absorções, além de minimizar o desvio-padrão da temperatura média de cada amostra, foi a 510,554 nm para a matriz de KCl + CuSO₄ e a 515,324 nm na matriz de H₃BO₃ + CuSO₄. A Figura 29 apresenta, novamente, o gráfico de Boltzmann, mas agora com as intensidades das linhas de Cu I corrigidas, para a medida de uma amostra.

Ficou claro como a correção das intensidades das linhas auto-absorvidas a partir da Equação 3.8 foi efetiva e retornou gráficos de Boltzmann com excelentes ajustes lineares entre os pontos, cujas correlações para ambas as matrizes foram de $\rho = 0,99$ e baixa dispersão dos pontos. Além disso, nota-se que as temperaturas sofreram, novamente, mudanças em seus valores com relação aos obtidos na Figura 28, as quais foram menores que aquelas entre as obtidas com o primeiro cálculo da Figura 27, o que significa que, de fato, a auto-absorção muda o coeficiente angular da reta de ajuste, prejudicando o cálculo da temperatura, justificando, portanto, o emprego desse método analítico e de todas as análises previamente desenvolvidas.

Dessa forma, foi possível calcular as temperaturas médias com seus desvios-padrão associadas a cada amostra em ambas as matrizes e compará-las, conforme mostrado na Tabela 5 e na Figura 30. As temperaturas médias para a matriz de KCl + CuSO₄ foram significativamente maiores que as da matriz de H₃BO₃ + CuSO₄, além disso, a taxa de variação da temperatura com relação à concentração de carbono na primeira matriz foi mais intensa que na segunda. Isso significa que conforme aumentam as concentrações de um elemento eletronegativo nas amostras cujos elementos da matriz têm potencial de ionização menor, a temperatura do plasma decresceu mais rapidamente do que no caso da matriz de maior potencial de ionização. Esse comportamento deve estar relacionado com a densidade de elétrons em cada uma dessas concentrações e com a forma com que ela varia, de acordo com os processos colisionais e de recombinação que acontecem no plasma.

Além disso, as diferenças nos desvios-padrão obtidos nos valores das temperaturas médias de ambas as matrizes chamou a atenção. Está claro, de acordo com a Tabela 5, que aqueles calculados para a matriz de KCl + CuSO₄ permaneceram menores do que os da matriz de H₃BO₃ + CuSO₄. Tal fato ocorre, pois as intensidades das linhas de emissão da segunda matriz são bem menores que as da primeira, o que agrava problemas como interferência de linhas, acarretando em dificuldades na deconvolução daqueles picos mais fortemente interferidos, como ocorre com a emissão 570,024 nm. Também foi observado que o acoplamento laser-matéria

Figura 29 – Gráficos de $\ln \left(\frac{I_{ki}^\alpha \lambda_{ki}^\alpha}{g_k^\alpha A_{ki}^\alpha} \right)$ em função da energia E_k do estado excitado com linhas de Cu I corrigidas através da Equação 3.8 para uma medida em uma dada concentração nas matrizes de KCl + CuSO₄ e H₃BO₃ + CuSO₄.

Fonte: Elaborada pelo autor.

com a matriz de ácido bórico não apresentou tanta efetividade quanto a que acontece com a matriz de cloreto de potássio. Este comportamento foi constatado através da intensidade das diversas linhas do espectro e do ruído proveniente das ondas de choque do plasma, os quais são significativamente menores do que os ocorridos com a matriz de cloreto de potássio. Como temperatura e densidade de elétrons e outras espécies químicas estão diretamente relacionadas no plasma, de acordo com as equações 2.30 e 2.35, então é esperado que seus comportamentos devam apresentar certa similaridade. Na próxima seção esta observação ficará clara a partir dos cálculos para a densidade de elétrons.

Figura 30 – Comparação das temperaturas médias para cada concentração de carbono nas diferentes matrizes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Densidade de elétrons e equilíbrio termodinâmico local

Os cálculos de densidades de elétrons foram efetuados tanto pelo efeito do alargamento Stark da linha de hidrogênio em 656,6 nm (linha alfa da série de Balmer) através da aproximação empírica da Equação 2.34 inserida na Equação 2.33, bem como pela equação de Saha, dada pela Equação 2.35. Os cálculos desenvolvidos pelo primeiro método utilizaram a função *peakfit* para estimar a largura à meia altura do pico de hidrogênio para cada uma das 60 medidas de cada amostra de diferentes concentrações de carbono em ambas as matrizes. As densidades de elétrons para elas, considerando o alargamento Stark, estão comparativamente presentes na Figura 31.

Este resultado chamou a atenção pelo fato de que, como a temperatura foi maior para a matriz de KCl + CuSO₄, então sua densidade de elétrons era esperada ser maior, uma vez que essas partículas são as majoritárias no plasma e, por isso, ditam o comportamento da temperatura. Além disso, está claro na Figura 30 que as temperaturas médias para ambas as matrizes decrescem conforme aumentam as concentrações de carbono, mas na Figura 31, similarmente a ambas as matrizes, a densidade de elétrons cresce mais rapidamente entre concentrações de 0 a aproximadamente 2% de carbono e depois permanecem relativamente constantes, não acompanhando o comportamento das curvas das temperatura.

Comparativamente, as densidades de elétrons calculadas pela equação de Saha retornaram

Tabela 5 – Temperaturas médias para cada concentração e seus respectivos desvios-padrão (σ) para cada tipo de matriz.

Composição (% de massa)	KCl + CuSO ₄		H ₃ BO ₃ + CuSO ₄	
	Temperatura (K)	σ (K)	Temperatura (K)	σ (K)
0,0	9900	100	8100	200
0,5	9200	100	7800	100
1,0	8930	100	7700	200
1,5	8600	100	7600	200
2,0	8400	100	7600	200
2,5	8400	100	7500	100
3,0	8400	100	7500	200
3,5	8500	100	7400	200
4,0	8500	200	7400	200
4,5	8200	100	7300	200
5,0	8100	100	7000	200
7,0	8000	200	7000	300
9,0	7900	100	6700	400
10,0	7600	200	6700	300

Fonte: Elaborada pelo autor.

os gráficos da Figura 32. Por questões de escala nas ordens de grandeza das densidades de elétrons estimadas, escolheu-se apresentá-los separadamente. Nota-se que o comportamento desses gráficos acompanhou o das temperaturas da Figura 30, principalmente nos pontos de mínimo e máximo locais, cujas concentrações são 2 e 4 %, coincidentes para a matriz de KCl + CuSO₄ e ponto de máximo local em 3 % para a outra matriz. Além disso, as mais altas densidades de elétrons estão relacionadas às maiores temperaturas e ambas decrescem similarmente. Neste ponto, um questionamento surge ao comparar ambos os métodos: qual deles expressa corretamente as densidades de elétrons? Uma possível explicação surge através de uma comparação entre eles, cujos gráficos estão presentes na Figura 33.

Para a matriz de KCl + CuSO₄, observou-se que ambos os métodos foram equivalentes a partir de 1% de carbono, mas divergiram em concentrações menores. É importante ressaltar que como a temperatura é governada pelos processos físicos relativos principalmente aos elétrons livres presentes no plasma (além, claro, das espécies atômicas e iônicas), isso significa que maiores quantidades de elétrons interagindo entre si distribuem mais rapidamente a energia contida no plasma, de acordo com a distribuição maxwelliana de velocidades, resultando em temperaturas maiores, enquanto que a diminuição na densidade de elétrons reflete, por consequência, em diminuição da temperatura. Claramente, o aumento na concentração de carbono das amostras acarretou no decréscimo da densidade de elétrons, e isso possivelmente é causado pelo aumento na quantidade de recombinações e capturas de elétrons pelas espécies de carbono no plasma, uma vez que ele é eletronegativo e tende a atraí-los. Este comportamento, que está em desacordo com o visto na Figura 31, foi observado nas densidades de elétrons estimadas pela equação de

Figura 31 – Comparação das densidades de elétrons estimadas pelo alargamento Stark da linha alfa do hidrogênio para as matrizes de KCl e H₃BO₃ acrescidas de CuSO₄.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Saha, presentes na Figura 32, o que indica que ela é a mais indicada para esse tipo de cálculo.

Outro fator relevante na comparação dos métodos está relacionado com o comportamento inesperado visto na Figura 31, em que as densidades de elétrons para a matriz de H₃BO₃ + CuSO₄ apareceram maiores que as da outra matriz. Deve-se notar que o comportamento contrário foi observado na Figura 32. De modo geral, as linhas de hidrogênio observadas nos espectros LIBS são relativas à presença deste elemento na atmosfera ambiente, as quais sofrem alargamento Stark e fornecem, consequentemente, as densidades de elétrons dos plasmas gerados. Entretanto, a presença de hidrogênio na matriz influencia no alargamento dessa linha, como é o caso do H₃BO₃ e isso pode ser visto comparativamente na Figura 34, o que mostra que o método não consegue separar apenas a contribuição do efeito Stark.

Dessa forma, de acordo com a Figura 32, observou-se que as densidades de elétrons médias obtidas para todas as concentrações da matriz de KCl + CuSO₄ foram até duas ordens de grandeza maiores que as da matriz de H₃BO₃ + CuSO₄. Na primeira, seus valores variaram entre $(4,0 \pm 0,3) \times 10^{18}$ e $(3,0 \pm 2,0) \times 10^{17}$, enquanto que, na segunda, os valores variaram entre $(9,0 \pm 3,0) \times 10^{16}$ e $(1,0 \pm 1,0) \times 10^{16}$, os quais podem ser vistos na Tabela 6. Este resultado deve-se ao fato de que os potenciais de ionização de elementos eletropositivos são

Figura 32 – Densidades de elétrons estimadas para as matrizes de a) KCl e b) H_3BO_3 acrescidas de CuSO_4 através da equação de Saha.

Fonte: Elaborada pelo autor.

inferiores aos dos elementos eletronegativos, de tal forma que a energia transferida pelo laser à amostra consegue ionizar uma maior quantidade de átomos da matriz através do processo de *Bremsstrahlung* inverso, acarretando em maiores quantidades de elétrons livres e processos colisionais mais intensos, dando origem tanto a densidades de elétrons quanto a temperaturas mais altas. Por outro lado, plasmas oriundos de matrizes de altos potenciais de ionização apresentam menores quantidades de íons e, portanto, de elétrons livres disponíveis para serem

Figura 33 – Comparação entre os métodos de quantificação das densidades de elétrons para as matrizes de a) KCl + CuSO₄ e b) H₃BO₃ + CuSO₄.

Fonte: Elaborada pelo autor.

recombinados, além de processos colisionais menos intensos, o que ocasiona, contrariamente ao caso anterior, em menores densidade de elétrons e temperaturas. Portanto, comparativamente, as taxas de recombinação das diversas espécies nos plasmas compostos por elementos de menor potencial de ionização serão maiores, de forma que é esperado que as intensidades das linhas de emissão do espectro LIBS sejam maiores, de acordo com a Equação 2.23, o que deve intensificar significativamente os efeitos de matriz. No Capítulo 5 esse assunto será discutido com maiores

Figura 34 – Comparação da largura à meia altura do pico de hidrogênio alfa para uma medida de uma amostra contendo 5% de carbono para as matrizes de a) KCl e b) H_3BO_3 acrescidas de CuSO_4 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

detalhes, cujo foco são as intensidades das curvas de calibração para carbono nas diferentes matrizes compostas por elementos majoritários cujos potenciais de ionização variam.

Por fim, com temperaturas e densidade de elétrons determinadas, foi possível aplicar o critério de McWhirter, através da Equação 2.29, e estabelecer densidades de elétrons limítrofes

Tabela 6 – Densidades de elétrons (Ne) estimadas pela equação de Saha para as matrizes de cloreto de potássio e ácido bórico acrescidas de sulfato de cobre (II).

Concentração	KCl+CuSO₄		H₃BO₃+CuSO₄	
	Ne (10^{17} cm^{-3})	σ (10^{17} cm^{-3})	Ne (10^{16} cm^{-3})	σ (10^{16} cm^{-3})
0,0	40	3	9	3
0,5	19	6	6	2
1,0	13	7	4	2
1,5	8	3	6	2
2,0	7	4	4	1
2,5	7	3	5	2
3,0	8	3	5	2
3,5	10	5	4	1
4,0	14	1	4	2
4,5	7	4	3	1
5,0	6	3	3	2
7,0	6	5	3	2
9,0	4	1	2	1
10,0	4	2	1	1

Fonte: Elaborada pelo autor.

para existência de equilíbrio local termodinâmico. Com isso, pôde-se compará-las com as previamente calculadas e dizer em quais condições de plasmas oriundos de ambas amostras sintéticas o critério foi satisfeito ou não. No artigo de Cristoforetti et al. (78) estão apresentados alguns valores para metais e ametais que devem ser utilizados na equação citada para ΔE_{nm} , sendo que para a caracterização desenvolvida neste trabalho foram selecionados os valores para C I, Cu I e Cu II iguais a 7,5, 3,8 e 9,1 eV, respectivamente. A Figura 35 apresenta os resultados da comparação entre a densidade de elétrons estimada para cada matriz em cada concentração conjuntamente ao critério de McWhirter.

As densidades de elétrons estimadas para a matriz de KCl + CuSO₄ se mostraram superiores ao limite imposto pelo critério de McWhirter para praticamente todas as concentrações de carbono. Entretanto, devido aos elevados desvios-padrão da densidade em concentrações iguais e superiores a 7,0%, as barras de erro atingiram os limites do critério e isso indicou que há a possibilidade de que os plasmas gerados nessas concentrações não apresentarem equilíbrio termodinâmico local para espécies como Cu II, que têm seus limites da ordem de 10^{17} cm^{-3} . Na matriz de H₃BO₃ + CuSO₄, a situação foi crítica, uma vez que só houve possibilidades de haver plasmas em equilíbrio termodinâmico local para carbono em concentrações até 2,5%, levando em consideração a barra de erro, e para Cu I em praticamente todas, mas com elevado desvio-padrão em concentrações iguais e superiores a 7,0%.

Esses resultados explicam a questão das altas incertezas observadas nos valores das densidades de elétrons e temperaturas (concentrações maiores ou iguais a 7,0%) calculadas para

Figura 35 – Aplicação do critério de McWhirter, de acordo com a Equação 2.29, às densidades de elétrons estimadas para as matrizes de cloreto de potássio e ácido bórico acrescidas de sulfato de cobre (II).

Fonte: Elaborada pelo autor.

a matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$. Afinal, como o plasma apresenta elevadas incertezas com relação ao equilíbrio termodinâmico de Cu I e a certeza de que não há equilíbrio para o caso do Cu II, então há maior variabilidade em suas condições de formação e evolução até o instante da aquisição do espectro, além da forma com que a energia lá existente é distribuída para essas espécies. Isso significa que as equações de Saha e Boltzmann, as quais são aplicáveis em condições de

Tabela 7 – Emissões de carbono com seus respectivos parâmetros físicos utilizadas na construção das curvas de calibração para as quatro matrizes.

Elemento	λ (nm)	E_i (eV)	E_k (eV)	$A_k i(s^{-1})$	g_k	Acurácia
C I	193,03	1,264	7,685	$3,39 \times 10^8$	3	A
C I	247,86	2,684	7,685	$2,80 \times 10^7$	3	C+
C I	909,48	7,488	8,851	$2,28 \times 10^7$	5	B
C I	911,18	7,488	8,848	$1,35 \times 10^7$	3	B
C I	940,57	7,685	9,003	$2,91 \times 10^7$	5	B+

Fonte: Elaborada pelo autor.

equilíbrio termodinâmico local, não retornam valores precisos. Além disso, a quantificação de carbono nessa matriz por métodos como *Calibration Free* (68) e *One Point Calibration* (69) fica completamente comprometida, uma vez que eles requerem plasmas em equilíbrio termodinâmico local.

4.4 Matrizes de correlação - Carbono

É importante explorar a questão das matrizes de correlação para carbono antes de introduzir as análises por curva de calibração, uma vez que elas podem dar pistas a respeito de linhas a serem utilizadas nos processos de correlação que serão descritos no próximo capítulo. Dessa forma, para as emissões de carbono foram selecionadas cinco emissões atômicas, sendo elas 193,03, 247,86, 909,48, 911,18 e 940,57 nm, cujos parâmetros físicos extraídos da base de dados NIST (63) constam na Tabela 7. É importante deixar claro que essas foram as melhores linhas de carbono encontradas nos espectros. Com as áreas dessas linhas foram construídas as matrizes de correlação $M_{1,C}$ e $M_{2,C}$ que estão escritas abaixo:

$$M_{1,C} = \begin{pmatrix} 1,00 & 0,97 & 0,92 & 0,84 & 0,89 \\ 0,97 & 1,00 & 0,97 & 0,89 & 0,94 \\ 0,92 & 0,97 & 1,00 & 0,92 & 0,98 \\ 0,84 & 0,89 & 0,92 & 1,00 & 0,91 \\ 0,89 & 0,94 & 0,98 & 0,91 & 1,00 \end{pmatrix}$$

$$M_{2,C} = \begin{pmatrix} 1,00 & 0,94 & 0,87 & 0,52 & 0,72 \\ 0,94 & 1,00 & 0,95 & 0,58 & 0,81 \\ 0,87 & 0,95 & 1,00 & 0,60 & 0,81 \\ 0,52 & 0,58 & 0,60 & 1,00 & 0,46 \\ 0,72 & 0,81 & 0,81 & 0,46 & 1,00 \end{pmatrix}$$

No geral, as correlações obtidas em $M_{1,C}$ foram maiores que as da matriz $M_{2,C}$ e vale ressaltar que em ambas as matrizes a emissão em 247,86 nm foi a que melhor correlacionou

com as outras linhas. Relativamente às correlações da primeira matriz, elas mostram que as emissões de carbono nos plasmas de $\text{KCl} + \text{CuSO}_4$ apresentam comportamentos mais similares e provavelmente com menores taxas de auto-absorção que os da matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$. Além disso, notou-se que a emissão em 911,18 nm para o caso daquela última matriz foi a que menos correlacionou com as demais. Alguns fatores podem ser responsáveis por este resultado, como maior variabilidade nas condições de formação do plasma, uma vez que este não apresenta equilíbrio termodinâmico local para o carbono, baixas intensidades da linha nas diversas amostras e eventuais interferências de outras espécies.

A questão dos efeitos de auto-absorção e absorção por componentes da atmosfera ambiente das emissões de carbono não foi explorada nesta seção, uma vez que ela será discutida em maiores detalhes a partir da observação do comportamento de suas curvas de calibração no próximo capítulo. Esses fenômenos, como serão apresentados, dominam a forma dessas curvas, fornecendo comportamentos não-lineares, que resultam nas baixas sensibilidades nas curvas de calibração através de seus comportamentos não lineares. Afinal, em teoria, a relação entre intensidade e concentração deveria apresentar uma dinâmica linear, independentemente de aumento ou diminuição da concentração do elemento químico de interesse.

Com as análises previamente desenvolvidas, o plasma ficou caracterizado para as matrizes de KCl e H_3BO_3 acrescidas de CuSO_4 , as quais apresentam diferentes potenciais de ionização de seus elementos majoritários. No próximo capítulo será visto como os efeitos de matriz são determinantes na inclinação dessas curvas, na mudança de seus coeficientes angulares e em como isso está relacionado com o potencial de ionização dos elementos majoritários nas amostras, o que consequentemente está relacionado com as características de cada tipo de plasma.

5 CURVAS DE CALIBRAÇÃO E NORMALIZAÇÃO DOS ESPECTROS LIBS

As curvas de calibração seguintes foram construídas para as matrizes de cloreto de potássio e ácido bórico com a adição de sulfato de cobre (II) através das áreas dos picos de cinco linhas de emissão de carbono, sendo elas 193,03, 247,86, 909,48, 911,18 e 940,57 nm e estão presentes de forma comparativa na Figura 36.

Figura 36 – Curvas de calibração para as emissões atômicas de carbono em 193,03, 247,86, 909,48, 911,18 e 940,57 nm para as matrizes de KCl e H₃BO₃ acrescidas de CuSO₄.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Elas mostram algumas características a respeito do comportamento das emissões de

carbono em cada tipo de plasma originado de matrizes cujos potenciais de ionização de seus elementos majoritários são diferentes. Está claro que em todas elas há um comportamento não-linear entre concentração de carbono e sua intensidade integrada para porcentagens maiores que 3%, o que está em desacordo com a Equação 2.23, uma vez que esta demonstra linearidade entre a concentração de determinado elemento e sua intensidade. Todavia, como foi comentado no Capítulo 2 e discutido para o cobre no Capítulo 4, alguns fatores são determinantes para esse tipo de comportamento, como interferências espectrais de outras linhas próximas, plasma fora da condição de equilíbrio termodinâmico local e efeitos de absorção, que comprometem o requisito de plasma ópticamente fino.

Com relação às interferências, em especial, as emissões 909,48, 911,18 e 940,57 nm precisaram sofrer deconvoluções pela função *peakfit*, pois estavam interferidas por emissões laterais, o que adiciona incertezas nos cálculos de suas áreas. Além disso, essas emissões não são tão intensas, se comparadas às linhas 193,03 e 247,86 nm, o que resulta em curvas de calibração de menor coeficiente angular. Ainda assim, a principal causa da não linearidade nas curvas de calibração do carbono são os efeitos de auto-absorção, além da contribuição linear da forte absorção pelo oxigênio atmosférico da emissão em 193,03 nm, como visto na Figura 14.

A Figura 37 mostra uma comparação entre as inclinações das curvas de calibração de cada emissão em cada uma das matrizes. Era esperado que a curva de calibração relativa à emissão em 193,03 nm fosse a que apresentasse maior intensidade, uma vez que, de acordo com a Tabela 7, esta linha de acurácia A (incerteza $\leq 3\%$) tem o maior coeficiente de Einstein dentre todas as outras, pelo menos uma ordem de grandeza, o que significa que a probabilidade de ela ocorrer é também maior. Contudo, sua intensidade é a terceira em ordem de grandeza e chega a equiparar com a curva de calibração da emissão em 909,18 nm na matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$. Isso mostra que esta linha está fortemente absorvida pelo oxigênio atmosférico e isso a torna altamente susceptível a incertezas quantitativas.

Outro comportamento observado na Figura 36 é que as curvas de calibração obtidas na matriz de $\text{KCl} + \text{CuSO}_4$ possuem inclinação maior do que aquelas da matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$. Este resultado é muito interessante, pois corrobora o que foi discutido no Capítulo 4, no qual foram obtidas temperaturas e densidades de elétrons médias maiores para a primeira matriz. Pelo fato de haver maiores quantidades de elétrons livres disponíveis para recombinação pelo carbono presente nos plasmas originados daquela matriz, as probabilidades de que cada uma das emissões consideradas deste elemento ocorra são significativamente maiores do que no caso da segunda matriz, o que significa que existirão mais emissões resultando em intensidades maiores, de acordo com a Equação 2.23.

Isso mostra que os efeitos de matriz estão fortemente atrelados à sua composição química pelo potencial de ionização de seus elementos majoritários. Afinal, aquelas matrizes com menores potenciais de ionização, como é o caso daquela composta por KCl , refletem em plasmas com maiores temperaturas e densidades de elétrons, uma vez que o potássio atua como agente

Figura 37 – Comparação entre as inclinações das curvas de calibração relativas a cada uma das cinco emissões para cada matriz.

Fonte: Elaborada pelo autor.

doador de elétrons, o que pode levar às maiores taxas de recombinação, portanto, resultando em maiores inclinações das curvas de calibração. Por outro lado, aquelas matrizes compostas por elementos químicos de maior potencial de ionização e mais eletronegativos fornecem menos elétrons ao plasma, o que implica em temperaturas, densidades de elétrons médias e taxas de recombinação menores, ou seja, menores intensidades das diversas emissões. Dessa forma, conclui-se que a intensidade da emissão deve ser proporcional à temperatura e densidade de

elétrons e inversamente proporcional ao potencial de ionização com a seguinte forma:

$$I^\alpha \propto \frac{f(T, N_e)}{g(\chi^\alpha)}, \quad (5.1)$$

onde I^α é a intensidade do elemento α , $f(T, N_e)$ é uma função que depende tanto da temperatura quanto da densidade de elétrons e $g(\chi^\alpha)$ é uma função do potencial de ionização do elemento α .

No sentido de buscar uma normalização que fosse capaz de resolver o problema das absorções e interferências que ocasionam os comportamentos não lineares observados na Figura 36 e, mais ainda, tentar ao menos minimizar o problema dos efeitos de matriz, aplicou-se o método de normalização discutido no Capítulo 3, na seção de cálculos de correlação, para encontrar: 1) emissões de elementos majoritários (como potássio e cloro para uma matriz ou hidrogênio, boro e oxigênio para outra) que consigam linearizar as curvas, e 2) emissões comuns a ambas as matrizes que consigam também atingir este objetivo, de forma que seja possível compará-las.

Figura 38 – Correlação ponto a ponto entre a área do pico de carbono em 247,86 nm e o espectro LIBS para o intervalo espectral entre 188,7 e 618,30 nm para a matriz de KCl + CuSO₄.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para os fins desejados, selecionou-se a emissão de carbono em 247,86 nm como sendo a referência para os cálculos de correlação para ambas as matrizes, uma vez que, de acordo com as matrizes de correlação calculadas no Capítulo 4, esta linha foi a que melhor correlacionou com todas as outras. As áreas dos picos dessa emissão foram calculadas para cada medida de

Figura 39 – Correlação ponto a ponto entre a área do pico de carbono em 247,86 nm e o espectro LIBS para o intervalo espectral entre 620 e 970 nm para a matriz de KCl + CuSO₄.

Fonte: Elaborada pelo autor.

cada amostra, e seus valores foram correlacionados ponto a ponto com os espectros através de correlação de Pearson. As Figuras 38 e 39 apresentam os gráficos de correlação para a matriz de KCl + CuSO₄, enquanto que as Figuras 40 e 41 contém esses gráficos, mas para a matriz de H₃BO₃ + CuSO₄, os quais estão divididos nas sete regiões espectrais de acordo com a Tabela 3.

Alguns comportamentos presentes nas Figuras 38-41 são significativamente importantes. Como esperado, as correlações nos cinco picos de carbono selecionados para construção das curvas de calibração mostraram-se altas em ambas as matrizes, com coeficientes de correlação de até 0,99. Observou-se que o carbono correlaciona fortemente com emissões de Cu I, como nos casos das linhas utilizadas para os cálculos de temperatura, com correlações que chegam a até 0,96 para a matriz de KCl + CuSO₄, entretanto, apresenta comportamento completamente contrário na matriz de H₃BO₃ + CuSO₄, com anti-correlações que atingem -0,80. Notou-se que o pico de hidrogênio em 656,6 nm contribui com tendências de anti-correlação. Enquanto que para a matriz de KCl + CuSO₄ seu valor mínimo (no ponto máximo do pico) é de 0,35, no caso da matriz de H₃BO₃ + CuSO₄ este valor chega a -0,68, evidenciando que a presença de compostos ligados a hidrogênio nesta matriz de fato contribui para intensificar o efeito Stark nessa linha, alargando-a.

Esses resultados indicam o papel que o carbono desempenha em cada tipo de plasma

Figura 40 – Correlação ponto a ponto entre a área do pico de carbono em 247,86 nm e o espectro LIBS para o intervalo espectral entre 188,7 e 618,30 nm para a matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

formado por matrizes com diferentes potenciais de ionização. Uma vez que os cálculos de correlação medem indiretamente o grau de similaridade no comportamento do carbono em relação às outras emissões existentes no plasma (radiação de fundo e de outras espécies), então estes cujas densidades de elétrons são altas apresentam taxas de recombinação do carbono e do cobre atômicos equivalentes. Como visto no Capítulo 4, o plasma apresenta condições de equilíbrio termodinâmico local tanto para carbono quanto para cobre para essa matriz e isso significa que as distribuições de velocidades dos elétrons nas diversas regiões de equilíbrio são tais que propiciam as recombinações para ambos os elementos.

Por outro lado, naqueles plasmas com menores densidades de elétrons e fora das condições de equilíbrio termodinâmico local para carbono, aparentemente surge uma competição entre carbono (eletronegativo) e o cobre, que tende a recombinar mais elétrons livres conforme sua concentração é aumentada, ocasionando em menores disponibilidades dessas partículas para o mesmo processo ao cobre, dando origem às anti-correlações observadas. Com relação às emissões de Cu II , há também uma forte tendência de anti-correlação, mas agora para ambas as matrizes, em especial na região entre 197 e 226 nm, na qual encontram-se praticamente a totalidade dessas linhas.

Especificamente para a matriz de $\text{KCl} + \text{CuSO}_4$, o carbono correlacionou muito bem

Figura 41 – Correlação ponto a ponto entre a área do pico de carbono em 247,86 nm e o espectro LIBS para o intervalo espectral entre 620 e 970 nm para a matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 42 – Curvas de calibração de carbono (emissões 193,03 e 247,89 nm) normalizadas a partir da emissão de cloro atômico em 837,59 nm para a matriz de $\text{KCl} + \text{CuSO}_4$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

com emissões de potássio, como no duplete localizado em 404,41 e 404,72 nm (correlações de 0,96 e 0,85, respectivamente), com as emissões fortemente auto-absorvidas em 766,48 e 769,90 nm (correlações entre 0,96 e 0,97, respectivamente) e com os picos isolados 691,25 e 694 nm, com correlações entre 0,93 e 0,95. Por outro lado, a emissão que mais anti-correlacionou foi

Figura 43 – Curvas de calibração de carbono (emissões 909,48, 911,18 e 940,57 nm) normalizadas a partir da emissão de cloro atômico em 837,59 nm para a matriz de KCl + CuSO₄.

Fonte: Elaborada pelo autor.

a de cloro I em 837,59 nm, com $\rho = -0,70$. No geral, excluindo-se as linhas de Cu II, as quais serão discutidas em outro momento, poucas foram as anti-correlações de pontos do espectro com a concentração de carbono. Em especial, observou-se que certas regiões desprovidas de emissões apresentaram anti-correlações, como no intervalo 329,6 - 342,8 nm, entretanto, nos sexto e sétimo intervalos, de acordo com a Tabela 3, encontrou-se correlações positivas nessa região, o que mostra que o carbono também correlaciona com a radiação de fundo e que a forma com que isso ocorre depende do comprimento de onda (portanto, da energia) dos seus fótons.

As análises de normalização foram desenvolvidas com as linhas que melhor correlacionaram e anti-correlacionaram com carbono, e foi verificado que as melhores correções nas curvas de calibração ocorreram com aquelas cujas correlações com carbono fossem as mais negativas. Em especial, as melhores normalizações das curvas de calibração da matriz de KCl + CuSO₄ foram obtidas com a razão entre as áreas dos picos de carbono com a área do pico de cloro I em 837,59 nm, e os resultados dessa normalização estão nas Figuras 42 e 43.

No geral, todas as curvas ficaram satisfatoriamente corrigidas, com coeficientes de correlação do ajuste linear que variaram entre 0,92 para a emissão em 911,18 nm e 0,99 para aquela em 247,89 nm. Em especial, para concentrações até 5% as normalizações apresentaram baixíssimas dispersões e elevada correlação. Notou-se que, conforme a quantidade de carbono

aumenta nas amostras, efeitos como os de auto-absorção e possivelmente outros relativos a absorção de energia por elétrons tornam-se mais intensos, o que resulta em maiores dificuldades nas normalizações devido às variabilidades nas condições de formação do plasma, portanto, aumentando as dispersões dos pontos e suas respectivas incertezas. Apesar disso, o ajuste dos pontos obtiveram elevadas correlações com dispersões relativamente baixas. Isso significa que o cloro atômico é uma boa espécie química para normalização interna das curvas de calibração do carbono por ser um elemento majoritário e não comum a ambas as matrizes, uma vez que conseguiu minimizar os efeitos de auto-absorção.

Com relação à matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$, alguns comportamentos apresentaram-se bastante interessantes. Por exemplo, na região espectral entre 773 e 782 nm há a emissão de oxigênio atômico, cujo pico é exatamente em 777,42 nm. Este pico é bastante intenso e apresenta uma forte anti-correlação, de -0,60, o que não acontece com a mesma emissão no espectro de $\text{KCl} + \text{CuSO}_4$, a qual apresenta-se pouco intensa com correlação praticamente nula. Outra linha atômica de O com o mesmo comportamento é o da emissão em 844,67 nm. Na matriz com elementos de menor potencial de ionização, sua correlação foi de 0,57, enquanto que na outra este valor foi de -0,40. No geral, excluindo-se as emissões de carbono, praticamente nenhuma outra obteve forte correlação com o elemento nesta matriz. Observou-se que o carbono anti-correlacionou fortemente com as diversas linhas de boro, sejam elas atômicas ou iônicas. As que mais anti-correlacionaram foram 249,77 (atômica) e 345,08 nm (iônica), com correlações de -0,75 e -0,83, respectivamente. Essas linhas foram utilizadas para as análises de normalização, sendo que a 345,08 nm foi a que melhor conseguiu minimizar as não-linearidades nas curvas de calibração. As Figuras 44 e 45 apresentam as curvas de calibração normalizadas para a matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$.

Figura 44 – Curvas de calibração de carbono (emissões 193,03 e 247,89 nm) normalizadas a partir da emissão de boro iônico em 345,08 nm para a matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A normalização através da razão entre as áreas das emissões de carbono com a do boro iônico consegue corrigir satisfatoriamente, assim como no caso da matriz de $\text{KCl} + \text{CuSO}_4$, as curvas até concentrações de 5%. Entretanto, neste caso, houve problemas, especialmente com

Figura 45 – Curvas de calibração de carbono (emissões 909,48, 911,18 e 940,57 nm) normalizadas a partir da emissão de boro iônico em 345,08 nm para a matriz de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CuSO}_4$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

relação aos picos em 193,03 e 247,89 nm, uma vez que as curvas de calibração destes picos ainda apresentam o comportamento não-linear devido aos diversos efeitos como os de auto-absorção nas linhas e os pontos relativos às concentrações de 6 a 10% praticamente permaneceram fora do ajuste. Por outro lado, as outras emissões foram satisfatoriamente corrigidas com altas correlações (entre 0,97 e 0,99) e baixas dispersões dos pontos. Neste caso, análises através das curvas de calibração só seriam úteis através daquelas emissões normalizadas cujas curvas de calibração apresentassem comportamento linear. Nesse sentido, como isso foi obtido para pelo menos três das cinco emissões, então, para fins de normalização por elementos majoritários da matriz, o boro configura-se como uma alternativa.

Para encontrar uma emissão que pudesse, concomitantemente, normalizar as curvas de calibração em ambas as matrizes, desenvolveu-se os cálculos de correlação entre as áreas dos picos de carbono em 247,89 de cada matriz com todos os espectros. Como já tinha sido observado separadamente a ambas as matrizes, as linhas de cobre iônicas localizadas no intervalo entre 197 e 226 nm foram as que mais se anti-correlacionaram (mesmo considerando as emissões específicas de cada matriz), com valores da ordem de -0,90. As linhas mais significativas foram as 202,50, 214,89, 221,82, 224,27 e 224,72 nm, com correlações de -0,94, -0,92, -0,92, e -0,95, respectivamente. Foram efetuadas normalizações com todas elas e a que retornou as melhores

curvas de calibração foi a emissão em 224,72 nm, cujos gráficos estão presentes na Figura 46.

Figura 46 – Curvas de calibração normalizadas a partir da emissão de cobre iônico em 224,72 nm para as emissões atômicas de carbono em 193,03, 247,86, 909,48, 911,18 e 940,57 relativas às matrizes de ácido bórico e cloreto de potássio acrescidas de sulfato de cobre (II).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao comparar as Figuras 46 e 36, ficou claro que o cobre conseguiu corrigir significativamente as curvas de calibração de todas as emissões, minimizando os efeitos não-lineares até mesmo nas concentrações maiores que 5% de carbono. Há ainda uma certa dispersão para esses pontos, afinal, como comentado, os efeitos de absorção para eles são ainda mais intensos. Entretanto, ao considerar suas incertezas, eles permanecem em contato com a curva de ajuste, o que mostra que, de fato, a normalização foi efetiva, com elevadas correlações entre 0,97 e 0,99.

O mais interessante nesta correção é que ela conseguiu equiparar os coeficientes angulares de três das cinco curvas de calibração. Nas duas em que isso não ocorreu, relativas às emissões em 193,03 e 247,89 nm, seus coeficientes angulares apresentaram baixas discrepâncias, e isso significa, de modo geral, que este método conseguiu minimizar não só os efeitos não-lineares nas curvas, mas também os efeitos de matriz para esse tipo de amostra. Na Figura 36 ficou claro que diferentes matrizes retornaram diferentes curvas de calibração para carbono e isso, como mostrado, está relacionado às características das diferentes condições do plasma, as quais são relativas à temperatura e densidade de elétrons. Quando uma normalização consegue igualar curvas de calibração para um mesmo elemento, mas provenientes de diferentes matrizes, então, no fim, ela fornece os meios de serem efetuados cálculos quantitativos mais precisos, os quais não dependem do tipo de matriz, o que significa que eles são equivalentes e, portanto, mais precisos. Ou seja, resolver o problema dos efeitos de matriz é tornar as análises quantitativas em diferentes matrizes livres do tipo de amostra nas quais encontram-se os elementos de interesse e das condições de formação do plasma, de forma que elas sejam precisas e iguais. Isso foi conseguido a partir deste estudo com amostras sintéticas de diferentes potenciais de ionização.

Dessa forma, os resultados contidos neste capítulo verificaram a existência de uma relação direta entre propriedades do plasma LIBS com os diferentes potenciais de ionização dos elementos majoritários que compõem as amostras, e que isso reflete diretamente nas inclinações das diversas curvas de calibração. Foi constatado que a procura por espécies úteis aos processos de normalização é efetiva através dos cálculos de correlação entre a área dessa emissão e cada ponto do espectro LIBS, o que acarreta também na minimização dos efeitos de matriz. Isso significa que os métodos empregados neste estudo com amostras sintéticas forneceram um avanço no entendimento dos processos físicos que levam às principais incertezas quantitativas da técnica LIBS e isso fornece maiores possibilidades de abordagem a problemas mais aplicados e complexos, como os encontrados na agricultura. Afinal, o solo é uma matriz muito complexa, composta por uma infinidade de elementos químicos, os quais adicionam grandes dificuldades às análises de elementos de interesse, como carbono.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

A técnica LIBS tem se apresentado como uma das principais ferramentas em química analítica para análises elementares relacionadas à identificação e quantificação de espécies de interesse, cujos potenciais de aplicação em diversas áreas são vastos e abrangem desde a aeroespacial até usos na área da saúde, superando, inclusive, métodos tradicionais como ICP - AES e ICP - MS em termos de publicações. Esta técnica utiliza pulsos de laser de alta intensidade para criar ablação de material da superfície de amostras e gerar plasma, cuja luz é captada por espectrômetros e decomposta, fornecendo assim informações a respeito de suas composições elementares. Em especial, a LIBS tem sido muito aplicada na agricultura para análises de propriedades físico-químicas de solos e fertilizantes, sendo que os principais interesses são avaliação de propriedades de textura de solos e quantificação de carbono, além de metais pesados e elementos-traço. Entretanto, a técnica que utiliza laser de nanossegundo é muito sensível aos efeitos de matriz, os quais adicionam comportamentos não-lineares às curvas de calibração, acarretando em incertezas nas análises em diferentes matriz, e dependem de propriedades físico-químicas das amostras. Em particular, os efeitos de matriz são mais intensos em amostras de solo, uma vez que eles são formados por diversas quantidades de elementos químicos cujas distribuições não são homogêneas e cuja granulometria difere entre os diversos tipos de solos.

Dado o exposto, para compreender com mais detalhes os processos que levam às dificuldades nas identificações e quantificações elementares em matrizes complexas como o solo, este trabalho estudou os efeitos que diferentes matrizes compostas por elementos majoritários com potenciais de ionização distintos acrescentam às curvas de calibração de carbono e nas características intrínsecas dos plasmas originados, de acordo com temperatura, densidade de elétrons, opacidade e condições de equilíbrio termodinâmico local em amostras sintéticas. Para isso, foram construídas amostras de KCl e H_3BO_3 com 1% de CuSO_4 e concentrações de carbono que variaram entre 0 e 10%.

Com relação às caracterizações físicas dos plasmas obtidos para as diferentes matrizes nas diferentes concentrações de carbono, as análises baseadas nas matrizes de correlação mostraram-se muito eficientes e úteis quando empregadas conjuntamente aos cálculos de verificação de auto-absorções através da Equação 2.26, fornecendo bons indícios na seleção de emissões para os cálculos de temperatura e densidade de elétrons, reduzindo consideravelmente as incertezas dessas grandezas. Além disso, os cuidados tomados nas análises e tratamentos dos dados através da exclusão das medidas discrepantes e cálculos dos parâmetros de interesse para cada uma das medidas de cada amostra garantiu resultado robustos, com imprecisões relativamente baixas. É importante ressaltar que o método de correção dos efeitos de auto-absorção apresentou-se extremamente útil às emissões de cobre e reduziu significativamente as incertezas

das temperaturas. Observou-se que temperaturas obtidas nas diferentes concentrações de carbono para as matrizes de KCl + CuSO₄ são superiores e apresentam menores incertezas que às da matriz de ácido bórico + CuSO₄, cujos valores variaram entre (9800 ± 100) K e (7600 ± 200) K para a primeira matriz e (8100 ± 200) K e (6700 ± 300) K para a segunda matriz.

Foi verificado que a equação de Saha melhor determina as densidades de elétrons, com menos influências de parâmetros intrínsecos à amostra, como a presença de hidrogênio que afetou a precisão dos resultados obtidos pelo efeito Stark. A partir dela, ficou mostrado que, novamente, as densidades de elétrons para a matriz de KCl + CuSO₄ apresentaram valores maiores com menores incertezas do que os obtidos para a matriz de ácido bórico + CuSO₄, com diferenças entre os resultados obtidos para ambas as matrizes que atingiram duas ordens de grandezas quando não há presença de carbono nelas. Ficou claro que a adição de carbono tende a diminuir tanto a temperatura quanto a densidade de elétrons dos plasmas, e isso deve estar relacionado com mudanças nas taxas ionizações e eventuais recombinações que ocorrem desde o processo de ignição do plasma até o instante da aquisição do espectro.

A aplicação do critério de McWhirter às densidades de elétrons obtidas mostrou que essa condição é satisfeita para todas as espécies de interesse nos plasmas originados da matriz de KCl + CuSO₄. Entretanto, com relação a outra matriz, ele é apenas satisfeito para os maiores valores da densidade para o caso de carbono e praticamente para todos, no caso de Cu I. Mesmo assim, neste último caso, as barras de incerteza ainda atingiram valores menores que os dos limites do critério. Esses resultados indicam que os plasmas originados da matriz KCl + CuSO₄ devem apresentar equilíbrio termodinâmico local para as espécies de interesse, enquanto que os originados da segunda matriz não satisfizeram esse critério. Esses resultados são interessantes, pois estão intimamente relacionados com as variabilidades dos espectros LIBS, as quais resultam nas incertezas obtidas nos valores das áreas das diferentes emissões que são utilizadas para calcular as temperaturas, densidades de elétrons e construir as curvas de calibração.

De modo geral, os resultados das caracterizações mostraram o porquê de as curvas de calibração apresentarem inclinações distintas quando utilizada uma mesma emissão de carbono para ambas as amostras. Como foi verificado, isso está diretamente relacionado ao potencial de ionização dos elementos majoritários que as compõem, o qual deve ser inversamente proporcional à intensidade da emissão de uma dada espécie existente no plasma. Isso se configura, de fato, como uma das principais causas para os efeitos de matriz, levando às diferentes condições de formação dos plasmas com características bem específicas de temperatura e densidade de elétrons. Além disso, os cálculos de correlação a partir da emissão de carbono em 247,89 nm com cada ponto dos espectros LIBS e a interpretação dessas informações foram essenciais para a determinação das emissões que melhor conseguiram minimizar os efeitos não-lineares nas curvas de calibração e, além disso, minimizar os efeitos de matriz ao aproximar (ou até mesmo igualar, como foi obtido) os coeficientes angulares das curvas de calibração.

Portanto, os resultados obtidos neste estudo são de grande importância, pois permitiram

avancar o conhecimento até então existente a respeito dos efeitos de matriz, tornando claras algumas das principais causas desses efeitos nos espectros LIBS e apontam uma possível direção no sentido de minimizá-los através de normalizações internas. Além disso, as análises e tratamentos de dados aqui desenvolvidos mostraram ser eficientes, produzindo informações de qualidade, com baixas incertezas e alto potencial de aplicação a diversos outros conjuntos de amostras dos mais variados tipos. Neste ponto, estão incluídos os dados mais complexos como os relacionados à agricultura, principalmente na questão dos solos e eventuais estudos sobre estocagem de carbono e emissão de gases de efeito estufa. Outras aplicações são igualmente possíveis como detecções e quantificações mais precisas de macro e micro nutrientes, como fósforo, potássio, magnésio e manganês, presentes em plantas e fertilizantes, ou até mesmo em equipamentos portáteis LIBS, cujas medidas são efetuadas diretamente no campo, sem preparos prévios das amostras.

6.1 Perspectivas de trabalhos futuros

Este trabalho apresenta grandes potenciais de continuidade, principalmente no que se referem às análises de correlação ponto a ponto dos espectros LIBS com um elemento de interesse. Muitos dos resultados aqui expostos não foram completamente discutidos, uma vez que mais tempo seria necessário. Durante as análises dos dados foram verificadas algumas tendências nos comportamentos das curvas das correlações com relação a picos mais alargados, que sofreram maiores influências do efeito Stark, e naqueles que eventualmente foram mais afetados por auto-absorções, as quais permanecem em aberto para próximos estudos.

Verificou-se que há uma relação entre altas anti-correlações das áreas dos picos de carbono e cobre atômicos e, por exemplo, a linha de hidrogênio, em 656,6 nm em ambas as matrizes, mas não se sabe a causa disso. Notou-se que lateralmente aos picos que comprovadamente sofrem fortes auto-absorções (como é o caso dos picos de potássio em 766,44 e 782,98 nm) a correlação, por exemplo, de carbono, com esses picos é alta ($\approx 0,93$) apenas no comprimento de onda no qual ocorre, de fato, a emissão, mas lateralmente a ela, a correlação é fortemente negativa. Mais investigações devem ser feitas a fim de validar este resultado como um possível identificador de picos que sofrem auto-absorção. E, além disso, ficou claro que as correlações das regiões de ruído de fundo, nas quais não há picos aparentes, são diferentes em cada região do espectro LIBS, o que significa que pode haver a possibilidade de utilizar essas regiões como normalizações internas para as curvas de calibração.

Outro tópico que merece ser estudado com maior atenção está relacionado ao comprimento de Debye. Como discutido brevemente no Capítulo 2, essa grandeza caracteriza um “tamanho” no qual o arranjo de cargas atua afim de neutralizar o gás de partículas e conforme este comprimento é pequeno, se comparado à grandezas como temperatura e densidade de elétrons, então esse gás pode ser considerado um plasma. O comprimento de Debye pode ser utilizado para caracterizar um plasma conforme sua efetividade em blindar cargas e tornar o gás eletricamente

neutro. Durante o processo de análise e interpretação dos dados, percebeu-se que há conexões entre plasmas com elevadas densidades de elétrons e menores comprimentos de Debye, e isso aparentemente está relacionado com propriedades de equilíbrio termodinâmico local, as quais devem ser verificadas em trabalhos futuros. Por fim, de forma a tornar ainda mais robustos os resultados aqui obtidos, análises similares devem ser realizadas a novos conjuntos de amostras compostas por elementos cujos potenciais de ionização apresentem valores intermediários aos utilizados aqui.

REFERÊNCIAS

- 1 RADZIEMSKI, L. J.; CREMERS, D. A. **Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006.
- 2 LOREE, T.; RADZIEMSKI, L. Laser-induced breakdown spectroscopy: time-integrated applications. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 1, n. 3, p. 271–279, 1981.
- 3 GALBÁCS, G. A critical review of recent progress in analytical laser-induced breakdown spectroscopy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, n. 25, p. 7537–7562, 2015.
- 4 NOLL, R. Laser-induced breakdown spectroscopy. In: **Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications**. New York: Springer, 2012. p. 7–15.
- 5 ZOROV, N. B. et al. Qualitative and quantitative analysis of environmental samples by laser-induced breakdown spectrometry. **Russian Chemical Reviews**, v. 84, n. 10, p. 1021, 2015.
- 6 WINEFORDNER, J. D. et al. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, libs, a future super star. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 9, p. 1061–1083, 2004.
- 7 RADZIEMSKI, L. J.; CREMERS, D. A.; LOREE, T. R. Detection of beryllium by laser-induced-breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 38, n. 1-2, p. 349–355, 1983.
- 8 RADZIEMSKI, L. J. et al. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 1246–1252, 1983.
- 9 CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. Direct detection of beryllium on filters using the laser spark. **Applied Spectroscopy**, v. 39, n. 1, p. 57–63, 1985.
- 10 PEASE, P. Fused glass sample preparation for quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of geologic materials. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 83, p. 37–49, 2013. doi:10.1016/j.sab.2013.03.001.
- 11 ZHU, X. et al. Advanced statistical analysis of laser-induced breakdown spectroscopy data to discriminate sedimentary rocks based on czerny–turner and echelle spectrometers. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 93, p. 8–13, 2014. doi: 10.1016/j.sab.2014.01.001.
- 12 CAPITELLI, F. et al. Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy. **Geoderma**, v. 106, n. 1, p. 45–62, 2002.
- 13 ST-ONGE, L. et al. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, n. 7, p. 1131–1140, 2002.
- 14 MAURICE, S. et al. The chemcam instrument suite on the mars science laboratory (msl) rover: Science objectives and mast unit description. **Space Science Reviews**, v. 170, n. 1-4, p. 95–166, 2012.
- 15 KRZEMNICKI, M.; HANNI, H.; WALTERS, R. A new method for detecting be diffusion-treated sapphires: Laser-induced breakdown spectroscopy (libs). **Gems & Gemology**, v. 40, n. 4, p. 314–322, 2004.

- 16 MCMANUS, C. E. et al. Use of laser induced breakdown spectroscopy in the determination of gem provenance: beryls. **Applied Optics**, v. 47, n. 31, p. G72–G79, 2008.
- 17 THORNTON, B. et al. Spectroscopic measurements of solids immersed in water at high pressure using a long-duration nanosecond laser pulse. **Applied Physics Express**, v. 6, n. 8, p. 082401, 2013.
- 18 THORNTON, B.; SAKKA, T. et al. Long-duration nano-second single pulse lasers for observation of spectra from bulk liquids at high hydrostatic pressures. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 97, p. 7–12, 2014. doi: 10.1016/j.sab.2014.04.008.
- 19 THORNTON, B. et al. Development of a deep-sea laser-induced breakdown spectrometer for in situ multi-element chemical analysis. **Deep Sea Research Part I**, v. 95, p. 20–36, 2015. doi: 10.1016/j.dsr.2014.10.006.
- 20 BLACIC, J. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for remote elemental analysis of planetary surfaces. In: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SPECTRAL SENSING RESEARCH**. [S.l.: s.n.], 1992.
- 21 KANE, K.; CREMERS, D. Remote elemental analysis of planetary surfaces using laser-induced breakdown spectroscopy. 1992. Disponível em: <<http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc1992/pdf/1323.pdf>>. Acessado em: 15 mar. 2017.
- 22 KNIGHT, A. K. et al. Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (libs) for application to space exploration. **Applied Spectroscopy**, v. 54, n. 3, p. 331–340, 2000.
- 23 CHEMCAM on Mars. 2017. Disponível em: <<http://www.msl-chemcam.com/>>. Acesso em: 20 de mar. 2017.
- 24 ANDERSON, R. et al. Chemcam results from the shaler outcrop in gale crater, mars. v. 249, p. 2–21, 2015. doi: 10.1016/j.icarus.2014.07.025.
- 25 GROTZINGER, J. et al. Deposition, exhumation, and paleoclimate of an ancient lake deposit, gale crater, mars. **Science**, v. 350, n. 6257, p. aac7575, 2015.
- 26 HILBK-KORTENBRUCK, F. et al. Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 56, n. 6, p. 933–945, 2001.
- 27 CORSI, M. et al. Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: a new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils. **Applied Geochemistry**, v. 21, n. 5, p. 748–755, 2006.
- 28 PANDHIJA, S. et al. Contaminant concentration in environmental samples using libs and cf-libs. **Applied Physics B**, v. 98, n. 1, p. 231–241, 2010.
- 29 DÍAZ, D.; HAHN, D. W.; MOLINA, A. Evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy (libs) as a measurement technique for evaluation of total elemental concentration in soils. **Applied Spectroscopy**, v. 66, n. 1, p. 99–106, 2012.
- 30 HUSSAIN, T.; GONDAL, M.; YAMANI, Z.; BAIG, M. Measurement of nutrients in green house soil with laser induced breakdown spectroscopy. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 124, n. 1-3, p. 131–139, 2007.

-
- 31 MARANGONI, B. S. et al. Phosphorus quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (libs): a methodology of analysis to correct physical matrix effects. **Analytical Methods**, v. 8, n. 1, p. 78–82, 2016.
- 32 BOUSQUET, B.; SIRVEN, J.-B.; CANIONI, L. Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, n. 12, p. 1582–1589, 2007.
- 33 VILLAS-BOAS, P. R. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy to determine soil texture: A fast analytical technique. **Geoderma**, v. 263, p. 195–202, 2016.
- 34 SENESI, G. S.; SENESI, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (libs) to measure quantitatively soil carbon with emphasis on soil organic carbon. a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 938, p. 7–17, 2016. doi.org/10.1016/j.aca.2016.07.039.
- 35 ADUAN, R.; VILELA, M. F.; REIS, F. B. **Os grandes ciclos biogeoquímicos do planeta**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados., 2004.
- 36 BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Características químicas do solo afetadas por métodos de preparo e sistemas de cultura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, n. 1, p. 105–112, 1997.
- 37 BAYER, C.; BERTOL, I. Características químicas de um cambissolo húmico afetadas por sistemas de preparo, com ênfase à matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 3, p. 687–694, 1999.
- 38 CREMERS, D. A. et al. Measuring total soil carbon with laser-induced breakdown spectroscopy (libs). **Journal of Environmental Quality**, v. 30, n. 6, p. 2202–2206, 2001.
- 39 MARTIN, M. Z. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for the environmental determination of total carbon and nitrogen in soils. **Applied Optics**, v. 42, n. 12, p. 2072–2077, 2003.
- 40 EBINGER, M. H. et al. Extending the applicability of laser-induced breakdown spectroscopy for total soil carbon measurement. **Soil Science Society of America Journal**, v. 67, n. 5, p. 1616–1619, 2003.
- 41 SILVA, R. M. da et al. Total carbon measurement in whole tropical soil sample. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 63, n. 10, p. 1221–1224, 2008.
- 42 MARTIN, M. Z. et al. High resolution applications of laser-induced breakdown spectroscopy for environmental and forensic applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, n. 12, p. 1426–1432, 2007.
- 43 MARTIN, M. et al. Novel multivariate analysis for soil carbon measurements using laser-induced breakdown spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v. 74, n. 1, p. 87–93, 2010.
- 44 NICOLODELLI, G. et al. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. **Applied Optics**, v. 53, n. 10, p. 2170–2176, 2014.

- 45 ISMAIL, M. 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.
- 46 JUDGE, E. J. et al. Theoretical and experimental investigation of matrix effects observed in emission spectra of binary mixtures of sodium and copper and magnesium and copper pressed powders. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 122, p. 142–148, 2016. doi.org/10.1016/j.sab.2016.06.004.
- 47 HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (libs), part ii: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. **Applied Spectroscopy**, v. 66, n. 4, p. 347–419, 2012.
- 48 WISBURN, R. et al. Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by laser plasma spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 18, p. 2964–2975, 1994.
- 49 BUBLITZ, J. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for soil diagnostics. **European Journal of Soil Science**, v. 52, n. 2, p. 305–312, 2001.
- 50 BULATOV, V.; KRASNIKER, R.; SCHECHTER, I. Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by combined multifiber spatial and temporal resolutions. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 24, p. 5302–5311, 1998.
- 51 KRASNIKER, R.; BULATOV, V.; SCHECHTER, I. Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 56, n. 6, p. 609–618, 2001.
- 52 EPPLER, A. S. et al. Matrix effects in the detection of pb and ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 50, n. 9, p. 1175–1181, 1996.
- 53 SEGNINI, A. et al. Physical and chemical matrix effects in soil carbon quantification using laser-induced breakdown spectroscopy. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 2014, 2014.
- 54 GORNUSHKIN, S. et al. Effective normalization technique for correction of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy detection of magnesium in powdered samples. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 4, p. 433–436, 2002.
- 55 PANNE, U. et al. Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. part i: normalization and plasma diagnostics. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 53, n. 14, p. 1957–1968, 1998.
- 56 PANNE, U.; CLARA, M.; HAISCH, C.; NIESSNER, R. Analysis of glass and glass melts during the vitrification of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. part ii. process analysis. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 53, n. 14, p. 1969–1981, 1998.
- 57 DIWAKAR, P.; JACKSON, P.; HAHN, D. The effect of multi-component aerosol particles on quantitative laser-induced breakdown spectroscopy: consideration of localized matrix effects. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, n. 12, p. 1466–1474, 2007.
- 58 REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Foundations of electromagnetic theory**. Reading, Mass: Addison-Wesley Publishing Company, 2008.

-
- 59 SINGH, J. P.; THAKUR, S. N. **Laser-induced breakdown spectroscopy**. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- 60 BOGAERTS, A. et al. Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling? **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, n. 11, p. 1867–1893, 2003.
- 61 EISBERG, R.; RESNICK, R. **Quantum physics**. New York: John Wiley, 1974.
- 62 MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. **Laser induced breakdown spectroscopy**. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- 63 KRAMIDA, A. et al. **Nist atomic spectra database (ver. 5.2)**. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2013.
- 64 COLLINS, G. W. **The fundamentals of stellar astrophysics**. New York: WH Freeman and Co., 1989.
- 65 GRIEM, H. R.; HALENKA, J.; OLCZAK, W. Comparison of hydrogen balmer-alpha stark profiles measured at high electron densities with theoretical results. **Journal of Physics B**, v. 38, n. 7, p. 975, 2005.
- 66 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**, v. 88, p. 98–103, 2013. doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.030.
- 67 GRIEM, H. R. **Principles of plasma spectroscopy**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. v. 2.
- 68 CIUCCI, A. et al. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 53, n. 8, p. 960–964, 1999.
- 69 CAVALCANTI, G. et al. One-point calibration for calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 87, p. 51–56, 2013. doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.016.
- 70 AYYALASOMAYAJULA, K. K. et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy for total carbon quantification in soil samples. **Applied Optics**, v. 51, n. 7, p. B149–B154, 2012.
- 71 GORNUSHKIN, I. et al. Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 54, n. 3, p. 491–503, 1999.
- 72 BULAJIC, D. et al. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, n. 2, p. 339–353, 2002.
- 73 ARAGÓN, C.; AGUILERA, J. A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: a review of experiments and methods. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 63, n. 9, p. 893–916, 2008.
- 74 HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (libs), part ii: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. **Applied Spectroscopy**, v. 66, n. 4, p. 347–419, 2012.
- 75 SUN, L.; YU, H. Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy by an internal reference method. **Talanta**, v. 79, n. 2, p. 388–395, 2009.

- 76 UNNIKRISHNAN, V. et al. Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative elemental analysis of materials. **Pramana**, v. 79, n. 2, 2012.
- 77 OLIVEIRA, M. J. de. **Termodinâmica**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- 78 CRISTOFORETTI, G. et al. Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the mcwhirter criterion. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 65, n. 1, p. 86–95, 2010.
- 79 ZHANG, Y. et al. Characterization of local thermodynamic equilibrium in a laser-induced aluminum alloy plasma. **Applied Optics**, v. 55, n. 10, p. 2741–2747, 2016.
- 80 NAJARIAN, M. L.; CHINNI, R. 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, 2012.
- 81 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.
- 82 GRIEM, H. R.; BARR, W. L. Spectral line broadening by plasmas. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 3, n. 4, p. 227–227, 1975.
- 83 MCNAUGHT, A. D.; MCNAUGHT, A. D. **Compendium of chemical terminology**. Oxford: Blackwell Science, 1997. v. 1669.
- 84 PENG, J. et al. Challenging applications for multi-element analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in agriculture: a review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, Part C, p. 260–272, 2016.
- 85 SALLÉ, B. et al. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated martian atmosphere. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, n. 3, p. 301–313, 2006.
- 86 FENG, J. et al. Study to reduce laser-induced breakdown spectroscopy measurement uncertainty using plasma characteristic parameters. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 65, n. 7, p. 549–556, 2010.
- 87 LAZIC, V. et al. Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 4, p. 429–436, 2004.
- 88 SABSABI, M. et al. Comparative study of two new commercial echelle spectrometers equipped with intensified ccd for analysis of laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Optics**, v. 42, n. 30, p. 6094–6098, 2003.
- 89 MICHEL, A. P.; CHAVE, A. D. Analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra: the case for extreme value statistics. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, n. 12, p. 1370–1378, 2007.
- 90 RCORE TEAM. R: a language and environment for statistical computing. Vienna, Austria, 2016. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>>. Acesso em: 30 out. 2016.

-
- 91 BORCHERS, H. W. **PRACMA**. 2017. R package version 1.9.9. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=pracma>>. Acesso em: 30 out. 2016.
- 92 SIEVERT, C. et al. **PLOTLY**. 2016. R package version 4.5.6. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=plotly>>. Acesso em: 30 out. 2016.
- 93 ATKINSON, K. E. **An introduction to numerical analysis**. New York: John Wiley & Sons, 2008.
- 94 RSTUDIO TEAM. RStudio: integrated development environment for R. Boston, MA, 2016. Disponível em: <<http://www.rstudio.com/>>. Acesso em: 30 out. 2016.
- 95 HAHN, D.; FLOWER, W.; HENCKEN, K. Discrete particle detection and metal emissions monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 51, n. 12, p. 1836–1844, 1997.
- 96 CARRANZA, J.; HAHN, D. Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, n. 4, p. 779–790, 2002.
- 97 ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. **Mathematical methods for physicists**. San Diego: Academic Press, 1999.
- 98 TUSZYNSKI, J. CATOOLS: moving window statistics, gif, base64, roc auc, etc. 2014. R package version 1.17.1. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=caTools>>. Acesso em: 30 out. 2016.
- 99 LABUTIN, T. A. et al. Comparison of the thermodynamic and correlation criteria for internal standard selection in laser-induced breakdown spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 87, p. 57–64, 2013. doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.021.
- 100 LAWRENCE, I.; LIN, K. A concordance correlation coefficient to evaluate reproducibility. **Biometrics**, v. 45, n. 1, p. 255–268, 1989. doi: 10.2307/2532051.

APÊNDICE A – RAZÕES ENTRE LINHAS DE EMISSÃO

Tabelas relativas aos cálculos das razões para identificação de emissões ópticamente finas, de acordo com a Equação 2.26, as quais são citadas no Capítulo 4.

Tabela 8 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 324,754 e 327,396 nm.

Conc. de C	KCl+CuSO ₄			H ₃ BO ₃ +CuSO ₄		
	Exp.	σ	Teórico	Exp.	σ	Teórico
0,0	1,60	0,01	2,04	1,62	0,03	2,04
0,5	1,59	0,01	2,04	1,60	0,04	2,04
1,0	1,58	0,01	2,04	1,57	0,04	2,04
1,5	1,57	0,01	2,04	1,57	0,04	2,04
2,0	1,56	0,02	2,04	1,55	0,05	2,04
2,5	1,56	0,01	2,04	1,54	0,04	2,04
3,0	1,56	0,01	2,04	1,53	0,04	2,04
3,5	1,57	0,01	2,04	1,53	0,05	2,04
4,0	1,55	0,02	2,04	1,50	0,05	2,04
4,5	1,54	0,01	2,04	1,50	0,05	2,04
5,0	1,54	0,01	2,04	1,49	0,07	2,04
7,0	1,53	0,02	2,04	1,49	0,07	2,04
9,0	1,53	0,01	2,04	1,43	0,06	2,04
10,0	1,51	0,02	2,04	1,43	0,06	2,04

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 510,554 e 324,754 nm.

Conc.	KCl+CuSO ₄			H ₃ BO ₃ +CuSO ₄		
	Exp.	σ	Teórico	Exp.	σ	Teórico
0,0	0,28	0,02	0,009	0,32	0,02	0,009
0,5	0,31	0,03	0,009	0,35	0,03	0,009
1,0	0,26	0,03	0,009	0,27	0,03	0,009
1,5	0,38	0,03	0,009	0,41	0,03	0,009
2,0	0,34	0,03	0,009	0,31	0,03	0,009
2,5	0,38	0,04	0,009	0,44	0,04	0,009
3,0	0,40	0,04	0,009	0,42	0,05	0,009
3,5	0,40	0,04	0,009	0,45	0,04	0,009
4,0	0,45	0,05	0,009	0,49	0,05	0,009
4,5	0,42	0,05	0,009	0,43	0,05	0,009
5,0	0,44	0,05	0,009	0,48	0,05	0,009
7,0	0,41	0,06	0,009	0,46	0,06	0,009
9,0	0,42	0,07	0,009	0,47	0,07	0,009
10,0	0,43	0,07	0,009	0,47	0,07	0,009

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 324,754 e 570,024 nm.

KCl+CuSO₄				H₃BO₃+CuSO₄		
Conc.	Exp.	σ	Teórico	Exp.	σ	Teórico
0,0	9,0	2,0	1020	8,0	4,0	1020
0,5	12,0	2,0	1020	7,0	3,0	1020
1,0	10,0	2,0	1020	6,0	2,0	1020
1,5	11,0	3,0	1020	4,0	1,0	1020
2,0	9,0	2,0	1020	3,7	0,8	1020
2,5	11,0	2,0	1020	3,8	0,9	1020
3,0	9,0	2,0	1020	3,2	0,8	1020
3,5	9,0	1,0	1020	3,4	0,7	1020
4,0	7,0	2,0	1020	3,0	2,0	1020
4,5	10,0	3,0	1020	4,0	2,0	1020
5,0	10,0	2,0	1020	4,0	2,0	1020
7,0	11,0	2,0	1020	6,0	3,0	1020
9,0	11,0	2,0	1020	8,0	4,0	1020
10,0	15,0	6,0	1020	9,0	6,0	1020

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 11 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 324,754 e 578,213 nm

KCl+CuSO₄				H₃BO₃+CuSO₄		
Conc.	Exp.	σ	Teórico	Exp.	σ	Teórico
0,0	6,5	0,5	301	7,6	0,9	301
0,5	5,4	0,3	301	7,3	0,9	301
1,0	5,0	0,5	301	8,0	1,0	301
1,5	4,9	0,6	301	6,1	0,9	301
2,0	4,6	0,4	301	7,0	1,0	301
2,5	4,4	0,5	301	6,1	0,8	301
3,0	3,6	0,5	301	6,0	1,0	301
3,5	3,7	0,4	301	5,0	1,0	301
4,0	3,6	0,4	301	5,0	0,8	301
4,5	3,4	0,4	301	5,4	0,9	301
5,0	3,3	0,4	301	5,0	1,0	301
7,0	3,1	0,4	301	5,8	0,9	301
9,0	3,1	0,4	301	6,0	1,0	301
10,0	2,8	0,4	301	5,0	1,0	301

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 12 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 327,396 e 510,554 nm.

KCl+CuSO₄				H₃BO₃+CuSO₄		
Conc.	Exp.	σ	Teórico	Exp.	σ	Teórico
0,0	2,5	0,4	53,6	2,2	0,2	53,6
0,5	1,8	0,1	53,6	2,0	0,2	53,6
1,0	2,0	0,3	53,6	2,2	0,2	53,6
1,5	1,9	0,3	53,6	1,7	0,1	53,6
2,0	1,9	0,3	53,6	1,9	0,2	53,6
2,5	1,7	0,3	53,6	1,7	0,2	53,6
3,0	1,5	0,2	53,6	1,6	0,2	53,6
3,5	1,5	0,2	53,6	1,6	0,1	53,6
4,0	1,8	0,3	53,6	1,5	0,1	53,6
4,5	1,6	0,3	53,6	1,6	0,2	53,6
5,0	1,4	0,2	53,6	1,6	0,2	53,6
7,0	1,4	0,2	53,6	1,7	0,2	53,6
9,0	1,4	0,2	53,6	1,7	0,3	53,6
10,0	1,4	0,3	53,6	1,7	0,3	53,6

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 13 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 327,396 e 570,024 nm.

KCl+CuSO₄				H₃BO₃+CuSO₄		
Conc.	Exp.	σ	Teórico	Exp.	σ	Teórico
0,0	5,5	1,4	499,1	4,7	2,2	499,1
0,5	7,5	1,5	499,1	4,3	1,9	499,1
1,0	6,2	1,6	499,1	3,9	1,6	499,1
1,5	7,1	1,5	499,1	2,7	0,6	499,1
2,0	6,1	1,4	499,1	2,4	0,5	499,1
2,5	6,9	1,3	499,1	2,5	0,6	499,1
3,0	5,7	1,4	499,1	2,1	0,6	499,1
3,5	5,7	1,2	499,1	2,2	0,5	499,1
4,0	4,4	1,2	499,1	2,6	1,2	499,1
4,5	6,6	2,0	499,1	2,7	1,7	499,1
5,0	6,8	1,1	499,1	3,0	1,3	499,1
7,0	7,2	1,1	499,1	4,0	2,2	499,1
9,0	7,4	1,5	499,1	5,7	3,2	499,1
10,0	10,0	4,1	499,1	6,6	4,1	499,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 14 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 327,396 e 578,213 nm.

KCl+CuSO₄				H₃BO₃+CuSO₄		
Conc.	Exp.	σ	Teórico	Exp.	σ	Teórico
0,0	4,1	0,3	147,3	4,7	0,6	147,3
0,5	3,4	0,2	147,3	4,6	0,5	147,3
1,0	3,2	0,3	147,3	4,9	0,6	147,3
1,5	3,1	0,4	147,3	4,0	0,6	147,3
2,0	2,9	0,3	147,3	4,5	0,7	147,3
2,5	2,8	0,4	147,3	4,0	0,5	147,3
3,0	2,3	0,3	147,3	4,0	0,7	147,3
3,5	2,3	0,3	147,3	3,9	0,8	147,3
4,0	2,3	0,3	147,3	3,3	0,5	147,3
4,5	2,2	0,3	147,3	3,6	0,6	147,3
5,0	2,2	0,3	147,3	3,7	0,6	147,3
7,0	2,0	0,3	147,3	3,9	0,6	147,3
9,0	2,0	0,3	147,3	4,1	0,9	147,3
10,0	1,8	0,3	147,3	3,7	0,7	147,3

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 15 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 510,554 e 570,024 nm.

KCl+CuSO₄				H₃BO₃+CuSO₄		
Conc.	Exp.	σ	Teórico	Exp.	σ	Teórico
0,0	2,3	0,9	9,3	2,17603	1,1	9,3
0,5	4,1	0,9	9,3	2,14153	0,9	9,3
1,0	3,2	1,1	9,3	1,85074	0,8	9,3
1,5	3,9	1,2	9,3	1,59423	0,4	9,3
2,0	3,2	1,0	9,3	1,24891	0,3	9,3
2,5	4,1	1,2	9,3	1,46011	0,4	9,3
3,0	3,9	1,2	9,3	1,26163	0,3	9,3
3,5	3,9	1,2	9,3	1,36608	0,3	9,3
4,0	2,5	0,8	9,3	1,75119	0,8	9,3
4,5	4,5	1,6	9,3	1,72374	1,0	9,3
5,0	4,9	1,2	9,3	1,96302	0,8	9,3
7,0	5,4	1,4	9,3	2,46524	1,5	9,3
9,0	5,2	1,0	9,3	3,47147	2,1	9,3
10,0	7,0	2,3	9,3	4,08036	2,5	9,3

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 16 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 510,554 e 578,213 nm.

Conc.	KCl+CuSO ₄			H ₃ BO ₃ +CuSO ₄		
	Exp.	σ	Teórico	Exp.	σ	Teórico
0,0	1,7	0,2	2,7	2,1	0,2	2,7
0,5	1,8	0,1	2,7	2,2	0,2	2,7
1,0	1,6	0,1	2,7	2,3	0,3	2,7
1,5	1,7	0,1	2,7	2,3	0,2	2,7
2,0	1,5	0,1	2,7	2,3	0,3	2,7
2,5	1,7	0,1	2,7	2,3	0,2	2,7
3,0	1,5	0,1	2,7	2,4	0,3	2,7
3,5	1,6	0,1	2,7	2,4	0,3	2,7
4,0	1,3	0,2	2,7	2,2	0,2	2,7
4,5	1,4	0,1	2,7	2,3	0,3	2,7
5,0	1,5	0,1	2,7	2,3	0,3	2,7
7,0	1,4	0,1	2,7	2,3	0,3	2,7
9,0	1,4	0,1	2,7	2,4	0,4	2,7
10,0	1,3	0,1	2,7	2,2	0,3	2,7

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 17 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 515,324 e 521,820 nm.

Conc.	KCl+CuSO ₄			H ₃ BO ₃ +CuSO ₄		
	Exp.	σ	Teórico	Exp.	σ	Teórico
0,0	0,16	0,03	0,54	0,32	0,02	0,54
0,5	0,23	0,01	0,54	0,32	0,01	0,54
1,0	0,22	0,03	0,54	0,33	0,02	0,54
1,5	0,25	0,02	0,54	0,34	0,02	0,54
2,0	0,24	0,03	0,54	0,34	0,03	0,54
2,5	0,28	0,03	0,54	0,33	0,02	0,54
3,0	0,27	0,03	0,54	0,33	0,03	0,54
3,5	0,27	0,03	0,54	0,33	0,02	0,54
4,0	0,24	0,04	0,54	0,34	0,03	0,54
4,5	0,29	0,03	0,54	0,33	0,04	0,54
5,0	0,32	0,02	0,54	0,32	0,05	0,54
7,0	0,31	0,03	0,54	0,30	0,05	0,54
9,0	0,31	0,02	0,54	0,24	0,07	0,54
10,0	0,30	0,02	0,54	0,27	0,07	0,54

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 18 – Razão entre as intensidades das áreas dos picos 570,024 e 578,213 nm.

Conc.	KCl+CuSO ₄			H ₃ BO ₃ +CuSO ₄		
	Exp.	σ	Teórico	Exp.	σ	Teórico
0,0	0,8	0,2	0,3	1,2	0,5	0,3
0,5	0,5	0,1	0,3	1,2	0,4	0,3
1,0	0,5	0,1	0,3	1,4	0,5	0,3
1,5	0,5	0,1	0,3	1,6	0,4	0,3
2,0	0,5	0,1	0,3	2,0	0,6	0,3
2,5	0,4	0,1	0,3	1,7	0,4	0,3
3,0	0,4	0,1	0,3	2,0	0,7	0,3
3,5	0,4	0,1	0,3	1,9	0,5	0,3
4,0	0,5	0,1	0,3	1,5	0,5	0,3
4,5	0,4	0,1	0,3	1,6	0,7	0,3
5,0	0,3	0,1	0,3	1,4	0,6	0,3
7,0	0,3	0,1	0,3	1,2	0,5	0,3
9,0	0,3	0,1	0,3	0,9	0,6	0,3
10,0	0,2	0,1	0,3	0,8	0,6	0,3

Fonte: Elaborada pelo autor.