INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

DESENVOLVIMENTO DE ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUZIDO POR LASER
PARA APLICAÇÕES EM ANÁLISE DE PATRIMÔNIO CULTURAL: ESTUDO DE
MOEDAS DE UM CRUZEIRO DE 1945 E MIL RÉIS DE 1939

MARCELLO MAGRI AMARAL

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:

Dr. Luiz Vicente Gomes Tarelho

SÃO PAULO
2008

Agradecimentos

Agradeço,

Ao Dr. Luiz Vicente Gomes Tarelho pela orientação neste trabalho, pela confiança em mim depositada e amizade em todos os momentos.

Ao IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) pela oportunidade e por disponibilizar sua infra-estrutura para execução deste trabalho.

Ao Centro de Lasers e Aplicações pela oportunidade de realização do trabalho.

À CPG desta instituição por todo o apoio.

Às agências de fomento, Comissão Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo apoio financeiro através de bolsa a mim concedida e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Junior e à Prof. Dra. Sônia L. Baldochi pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Francisco José Krug e Prof. Dr. Dário Santos Junior pela oportunidade de realização das medidas no CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura).

Ao Prof. Dr. Anderson Zanardi de Freitas pela oportunidade de realização de medidas de Tomografia por Coerência Óptica em seu laboratório e Marcus Paulo Raele pela realização destas medidas.

Ao Dr. Guilherme Soares Zahn pela realização de medidas de Análise por Ativação Neutrônica.

Aos meus pais Adilson Amaral e Carla Teresa Magri Amaral, e irmãos Daniella Magri Amaral e Carlos Eduardo Magri Amaral (*in memoriam*), por sempre acreditarem em meu potencial.

À Livia Aceto pelo carinho, paciência e apoio em todos os momentos, por proporcionar momentos de alegria e a importante ajuda na formatação final deste trabalho.

Aos amigos Marcus Paulo Raele e Daniela Morales Tolentino Leite por terem me acompanhado durante esta jornada desde a graduação, e por proporcionarem momentos de alegria.

Aos amigos Thiago Cordeiro, Jozismar Rodrigues, Tiago Almeida (Zé Colmeia), Graziela Bento, Patrícia Camargo, Pedro Brandimarte, Ilomar Machado e todos que me acompanharam desde a graduação ou que foram se agregando com o decorrer do tempo e proporcionaram momentos de alegria.

A todos os colegas e funcionários do Centro de Lasers e Aplicações pelo apoio e consideração.

DESENVOLVIMENTO DE ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUZIDO POR LASER
PARA APLICAÇÕES EM ANÁLISE DE PATRIMÔNIO CULTURAL: ESTUDO DE
MOEDAS DE UM CRUZEIRO DE 1945 E MIL RÉIS DE 1939

MARCELLO MAGRI AMARAL

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvida a técnica de Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser aplicada à análise de patrimônio histórico através do estudo das moedas de Um Cruzeiro de 1945 e Mil Réis de 1939, utilizando um laser de Nd:YAG operando em modo de chaveamento Q. Foram determinadas as melhores condições de energia do pulso laser e tempos de atraso entre o pulso e a aquisição dos espectros e de integração do sinal espectroscópico para aplicação da técnica em patrimônio histórico. Para garantir a reprodutibilidade da técnica, a temperatura de excitação eletrônica, a temperatura de ionização e a densidade eletrônica do plasma foram determinadas. O dano causado às moedas foi avaliado utilizando a técnica de Tomografia por Coerência Óptica. Utilizando o método livre de calibração, as concentrações elementares foram determinadas, porém a concentração determinada para o Alumínio, presente no material de forja, estava abaixo de seu valor nominal e do valor determinado através da técnica de Análise por Ativação Neutrônica. Uma investigação da fração de ionização revelou que a fração de ionização presente no plasma estava acima do valor esperado por ionização térmica para as temperaturas atingidas, indicando a presença de processos de ionização não térmicos, que influenciavam nas medidas do Alumínio. Foi realizada uma correção na concentração do elemento, utilizando a fração de ionização devido aos processos de ionização não térmicos, e os novos valores de concentração determinados obtiveram uma grande concordância com os valores nominal e determinados por Análise por Ativação Neutrônica.

DEVELOPMENT OF LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY
FOR APPLICATIONS ON CULTURAL HERITAGE ANALYSIS: STUDY OF COINS
OF ONE "CRUZEIRO" FROM 1945 AND THOUSAND "RÉIS" FROM 1939

MARCELLO MAGRI AMARAL

Abstract

In this work, the technique of laser induced breakdown spectroscopy was developed for application in cultural heritage analysis in order to study coins of one “Cruzeiro” from 1945 and a thousand “Réis” from 1939, using a Nd:YAG laser operating in Q-switched mode. It had been determined the best conditions of laser and detection features such as pulse energy, delay time between the pulse and the acquisition of spectra and integration time of the spectroscopic signal for the technique applied to cultural heritage. The electronic excitation temperature, the ionization temperature and the electronic density of the plasma had been determined in order to assure the technique reproductivity. The actual damage to the coins was evaluated using the technique of Optical Coherence Tomography. Using the calibration free method, elemental composition had been determined, however the concentration for Aluminum, forge material element, was below of its nominal value and the Neutron Activation Analysis value. An investigation of the ionization fraction disclosed that the ionization fraction of present ionization in the plasma was above of the expected value for thermal ionization at measured temperatures, indicating the presence of non thermal ionization processes, influencing the values for Aluminum concentration. A correction in the ionic concentration of the element was performed using the ionization fraction for non thermal processes and the new concentration values had an agreement with the nominal values and the ones determined by Neutron Activation Analysis.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
1 Introdução	1
1.1 História das moedas brasileiras	1
1.2 Série de moedas: Brasileiros Ilustres	2
1.2.1 Contexto histórico	2
1.2.2 Contexto numismático	2
1.3 Classificação das moedas segundo sua conservação	3
1.4 Definições de alguns termos em numismática	4
1.5 Moedas de Cobre	6
1.6 Estado da arte da técnica LIBS	7
2 Objetivos	10
3 Introdução Teórica	11
3.1 Sistemas Quânticos e espectroscopia de emissão óptica	11
3.1.1 Fundamentos do Laser	13
3.2 Propriedades do laser importantes para LIBS	14
3.3 Plasma	15
3.4 Fundamentos de LIBS	16
3.4.1 Ablação Estequiométrica	17
3.4.2 Plasma opticamente fino	17
3.4.3 Temperatura e equilíbrio termodinâmico	17
3.5 Distribuição de Boltzmann	21
3.6 Distribuição de Saha	22

3.7	Redução do potencial de ionização	22
3.8	Alargamento Stark	23
3.9	Tomografia por Coerência Óptica (OCT)	24
3.10	Análise por Ativação Neutrônica	26
4	Materiais e Métodos	27
4.1	As amostras	27
4.2	Arranjo experimental	29
4.3	Análise experimental	30
4.3.1	Região de Interesse, ROI (“Region of Interest”)	31
4.3.2	Determinação da Temperatura de Excitação Eletrônica do Plasma; “Plot de Boltzmann”	33
4.3.3	Determinação das concentrações elementares; CF-LIBS (“Calibration Free LIBS”)	34
4.3.4	Determinação da Densidade Eletrônica pelo método do alargamento Stark	36
4.3.5	Determinação da Temperatura de Ionização e a Densidade Eletrônica do plasma pelo método de Saha - Boltzmann	36
4.3.6	Planilha de Cálculo	37
5	Resultados e Discussões	38
5.1	Otimização da razão sinal - ruído	38
5.2	Quantificação do volume do dano utilizando técnica OCT	41
5.3	Quantificação da concentração de materiais de forja utilizando AAN	43
5.4	Análise Espectroscópica Qualitativa	43
5.5	Análise Espectroscópica Quantitativa	50
5.5.1	Determinação da Temperatura de excitação pelo “Plot de Boltzmann”	50
5.5.2	Determinação das concentrações elementares pelo “Plot de Boltzmann” e CF-LIBS (“Calibration Free LIBS”)	59
5.5.3	Determinação da Densidade Eletrônica pelo Alargamento Stark	70
5.5.4	Determinação da Temperatura de Ionização e Densidade Eletrônica pelo método de Saha-Boltzmann	80
6	Conclusões	94
6.1	Otimização da razão sinal-ruído	94
6.2	Quantificação do dano causado utilizando técnica OCT	94

6.3	Quantificação da concentração de materiais de forja utilizando Análise por Ativação Neutrônica	95
6.4	Determinação da Temperatura de Excitação Eletrônica pelo “Plot de Boltzmann”	95
6.5	Determinação das concentrações elementares pelo “Plot de Boltzmann” e CF-LIBS	95
6.6	Determinação da Densidade Eletrônica pelo Alargamento Stark	96
6.7	Determinação da Temperatura de Ionização e Densidade Eletrônica pelo método de Saha-Boltzmann	96

Lista de Figuras

3.1	Transições possíveis em um sistema quântico de dois níveis.	12
3.2	Representação esquemática do ressonador laser.	13
3.3	Fração de Ionização.	15
3.4	Representação esquemática do sistema utilizado na técnica OCT.	25
4.1	Fotos das Moedas de Um Cruzeiro de 1945 e Mil Réis de 1939.	28
4.2	Representação esquemática do arranjo experimental.	29
4.3	Espectro com identificação dos picos executada pelo programa ESAWIN. . .	31
4.4	Arquivo ROI gerado para análise dos espectros; apresenta pequenos espectros ao redor das transições selecionadas.	32
4.5	Saída do arquivo ROI com informações relevantes para as análises posteriores.	33
4.6	Exemplo de curva de calibração utilizada para determinação analítica da concentração de alumínio medindo-se a área da emissão em 394,4nm. . . .	34
5.1	Imagem da tela de apresentação do software de aquisição com os espectros de emissão do plasma gerado para energias de pulso de 25mJ, 50mJ, 75mJ, 100mJ, e tempo de atraso e de integração de $2\mu s$ e $1\mu s$, respectivamente . .	41
5.2	Vistas Frontal, Superior e Lateral do dano causado ao material da moeda de Um Cruzeiro de 1945.	42
5.3	Imagem da reconstrução 3D do material em torno do dano causado sobre a superfície da moeda de Um Cruzeiro de 1945.	42
5.4	Regiões estudadas da moeda de Mil Réis de 1939.	44
5.5	Espectros do plasma, entre 203 e 230 nm, gerados pelos três pulsos laser incididos sobre a moeda de Mil Réis de 1939 na região de pátina.	45
5.6	Variação da intensidade da linha de emissão de Cobre com a variação do número de pulsos.	46
5.7	Variação da intensidade da linha de emissão de Cálcio com a variação do número de pulsos.	46

5.8	Variação da intensidade medida para os elementos do material de forja e de incrustação (Cobre 210,479nm e Cálcio 393,366nm, respectivamente). .	47
5.9	“Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão do Cu I e Cu II; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945.	51
5.10	“Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão do Cu I e Cu II; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 160, 200 e 400 μ m de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945.	52
5.11	“Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão do Cu I e Cu II; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da região de Pátina da moda de Mil Réis de 1939.	54
5.12	“Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão do Cu I e Cu II; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da região de Desgaste da moda de Mil Réis de 1939.	55
5.13	“Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão do Cu I e Cu II; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da região de Anversot da moda de Mil Réis de 1939.	56
5.14	“Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão do Cu I e Cu II; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da região de Reverso da moda de Mil Réis de 1939.	57
5.15	“Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão dos elementos Cu, Al e Zn da moeda de Um Cruzeiro de 1945 a 400 μ m de profundidade.	59
5.16	“Plot de Boltzmann” para determinação da concentração elementar na camada de 40 μ m da moeda de Um Cruzeiro de 1945; (a) e (b) correspondem às transições atômicas e iônicas, respectivamente.	61
5.17	Concentrações elementares de (a) Cobre (Cu) e Cálcio (Ca), (b) Alumínio (Al) e Magnésio (Mg), (c) Zinco (Zn) e Sódio (Na), na moeda de Um Cruzeiro de 1945.	63
5.18	“Plot de Boltzmann” para determinação da concentração elementar na camada de 40 μ m da moeda de Mil Réis de 1939 na região de Pátina; (a) e (b) correspondem às transições atômicas e iônicas, respectivamente.	65
5.19	“Plot de Boltzmann” para determinação da concentração elementar na camada de 40 μ m da moeda de Mil Réis de 1939 na região de Desgaste; (a) e (b) correspondem às transições atômicas e iônicas, respectivamente. .	66

5.20	“Plot de Boltzmann” para determinação da concentração elementar na camada de $40\mu\text{m}$ da moeda de Mil Réis de 1939 na região de Anversot; (a) e (b) correspondem às transições atômicas e iônicas, respectivamente. .	67
5.21	“Plot de Boltzmann” para determinação da concentração elementar na camada de $40\mu\text{m}$ da moeda de Mil Réis de 1939 na região de Reverso; (a) e (b) correspondem às transições atômicas e iônicas, respectivamente. .	68
5.22	Ajuste exponencial utilizado para aquisição dos valores de parâmetro de impacto do elétron para as temperaturas observadas a cada pulso laser. . .	70
5.23	Ajustes Lorentzianos às transições de Al I (394,4 e 396,1nm); (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e $120\mu\text{m}$ de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945.	72
5.24	Ajustes Lorentzianos às transições de Al I (394,4 e 396,1nm); (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 160, 200 e $400\mu\text{m}$ de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945.	73
5.25	Ajustes Lorentzianos às transições de Al I (394,4 e 396,1nm); (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e $120\mu\text{m}$ de profundidade da região de Pátina da moeda de Mil Réis de 1939.	75
5.26	Ajustes Lorentzianos às transições de Al I (394,4 e 396,1nm); (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e $120\mu\text{m}$ de profundidade da região de Desgaste da moeda de Mil Réis de 1939.	76
5.27	Ajustes Lorentzianos às transições de Al I (394,4 e 396,1nm); (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e $120\mu\text{m}$ de profundidade da região de Anversot da moeda de Mil Réis de 1939.	77
5.28	Ajustes Lorentzianos às transições de Al I (394,4 e 396,1nm); (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e $120\mu\text{m}$ de profundidade da região de Reverso da moeda de Mil Réis de 1939.	78
5.29	Método de Saha-Boltzmann utilizando as emissões observadas de Cobre e Zinco; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e $120\mu\text{m}$ de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945.	81
5.30	Método de Saha - Boltzmann utilizando as emissões observadas de Cobre e Zinco; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 160, 200 e $400\mu\text{m}$ de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945.	82
5.31	Método de Saha-Boltzmann utilizando as emissões observadas de Cobre e Zinco; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e $120\mu\text{m}$ de profundidade da região de Pátina da moeda de Mil Réis de 1939.	84

5.32	Método de Saha-Boltzmann utilizando as emissões observadas de Cobre e Zinco; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da região de Desgaste da moeda de Mil Réis de 1939.	85
5.33	Método de Saha-Boltzmann utilizando as emissões observadas de Cobre e Zinco; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da região de Anversot da moeda de Mil Réis de 1939.	86
5.34	Método de Saha-Boltzmann utilizando as emissões observadas de Cobre e Zinco; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da região de Reverso da moeda de Mil Réis de 1939.	87
5.35	Fração de Ionização do Cobre e Zinco presentes na moeda de Um Cruzeiro de 1945.	89

Lista de Tabelas

1.1	Correspondência entre os níveis da SNB e os padrões internacionais.	4
1.2	Comparação entre as técnicas analíticas mais difundidas e a técnica LIBS utilizando laser de nanosegundo de regime temporal, retirada do catálogo da empresa Ocean Optics.	9
4.1	Composição nominal da liga da forja das moedas de Mil Réis de 1939 (Rs1\$000) e de Um Cruzeiro de 1945 (Cr\$1,00).	28
5.1	Razão sinal-ruído dos espectros de emissão do plasma gerado com pulso laser de energia de 100mJ.	39
5.2	Razão sinal-ruído dos espectros de emissão do plasma gerado com pulso laser de energia de 75mJ.	39
5.3	Razão sinal-ruído dos espectros de emissão do plasma gerado com pulso laser de energia de 50mJ.	40
5.4	Razão sinal-ruído dos espectros de emissão do plasma gerado com pulso laser de energia de 25mJ.	40
5.5	Elementos cujas emissões foram identificadas nos espectros de emissão das moedas, elementos constituintes da material de forja nominal e possíveis impurezas ou incrustações identificadas.	47
5.6	Transições observadas no espectro de emissão eletrônica do plasma; Z é grau de ionização do elemento, Z=I corresponde a átomos neutros e Z=II íons uma vez ionizados.	49
5.7	Temperaturas de excitação eletrônica atômica e iônica calculadas para a moeda de Um Cruzeiro de 1945 em cada camada analisada.	53
5.8	Temperaturas de excitação eletrônica atômica e iônica calculadas para as quatro regiões da moeda de Mil Réis de 1939 em cada camada analisada. .	58
5.9	Concentração da moeda de Um Cruzeiro de 1945 a $400\mu\text{m}$ de profundidade.	59
5.10	Concentração dos constituintes da moeda de um Cruzeiro de 1945 nas camadas analisadas.	62

5.11	Concentração dos constituintes da moeda de mil Réis de 1939 nas quatro regiões nas camadas analisadas.	69
5.12	Valores dos parâmetros de impacto calculados pela interpolação exponencial.	71
5.13	Densidade eletrônica calculada pelo método de alargamento Stark para a moeda de Um Cruzeiro de 1945 em cada camada analisada.	74
5.14	Densidade eletrônica calculada pelo método de alargamento Stark para as quatro regiões da moeda de mil Réis de 1939 em cada camada analisada. .	79
5.15	Valores de temperatura de ionização e de densidade eletrônica do plasma em cada camada analisada da moeda de um Cruzeiro de 1945, calculadas pelo método de Saha-Boltzmann.	83
5.16	Valores de temperatura de ionização e de densidade eletrônica do plasma em cada camada analisada nas diferentes regiões da moeda de Mil Réis de 1939, calculadas pelo método de Saha - Boltzmann.	88
5.17	Fração de Ionização atingida pelo plasma da moeda de Um Cruzeiro de 1945.	90
5.18	Concentração dos constituintes da moeda de um Cruzeiro de 1945 nas camadas analisadas, após correção de ionização não térmica.	91
5.19	Concentração dos constituintes da moeda de Mil Réis de 1939 nas quatro regiões nas camadas analisadas, após correção de ionização não térmica. . .	92

Capítulo 1

Introdução

1.1 História das moedas brasileiras

Desde seu descobrimento, o Brasil foi palco de diversas manifestações artísticas que envolveram a criação, forja e utilização de moedas metálicas corrente [1].

Com a chegada das primeiras missões, já havia indícios de circulação das moedas portuguesas e espanholas de cobre e prata. No entanto no período de 1640 a 1667 houve as primeiras manifestações de moeda própria em território nacional: os carimbos aplicados em moedas portuguesas e espanholas para permitir circulação local.

O fato mais marcante da numismática brasileira, a primeira cunhagem de moeda em solo brasileiro, não foi realizado por portugueses, mas por holandeses que invadiram o nordeste brasileiro. Com a expulsão dos holandeses do Brasil, a falta de moeda levou o Governo Português a criar a Casa da Moeda do Brasil, na Bahia.

Em 500 anos de história, o Brasil passou por diversos planos econômicos e uma série de mudanças nos sistemas monetários correntes, e algumas das moedas se destacam como, por exemplo, as séries em prata e cobre que tiveram uma importância preponderante no contexto sócio cultural da nação em função de seu papel de integração do comércio exterior. As moedas comemorativas merecem uma atenção especial, pois sua edição limitada, excelência de acabamento e riqueza nos detalhes, as tornam apreciadas em todo mundo. Destacam-se as moedas comemorativas do IV centenário do descobrimento e a série vicentina, que comemorou o IV centenário da colonização do Brasil.

É significativa, também a homenagem aos brasileiros ilustres, que em período distinto, apresentou cunhagem de moedas com a figura de heróis nacionais e destacados empreendedores, políticos, artistas e cientistas.

1.2 Série de moedas: Brasileiros Ilustres

1.2.1 Contexto histórico

O desentendimento entre as elites oligárquicas paulistas e mineiras, somado ao descontentamento de oficiais do Exército criaram as condições para o movimento revolucionário que levou Getúlio Vargas ao poder, no entanto, o movimento provocou um clima de instabilidade política, propício à condução do país a um estado de força.

O novo governante, que assumira o poder provisoriamente até que se procedesse à eleição de novo Presidente, acabou por dissolver o Congresso, prometendo nova Constituição. Os governantes estaduais foram substituídos por interventores designados pela Presidência, em geral participantes dos movimentos militares, com poderes discricionários que desagradavam aos interesses locais. As eleições foram sendo proteladas e a falta de coesão entre os vitoriosos culminou na Revolução Constitucionalista de São Paulo, em 1932.

O Estado passou a interferir fortemente na economia, controlando o câmbio, selecionando importações (o que favoreceu as indústrias instaladas no país), e sobretudo, intervindo no comércio do café pela queima de estoques, destruição de plantações e incentivo a novos plantios. Entre 1930 e 1933, o Tesouro Público adquiriu mais de 49 milhões de sacas de café, das quais foram queimadas mais de 23 milhões.

Os ideais constitucionalistas vão se concretizar em 1934, quando Getúlio finalmente promulga a nova Carta, mas o Congresso o escolhe novamente para ocupar a Presidência no quadriênio 1934-1938. Antes de terminar seu mandato, no entanto, em 1937, o Presidente fecha outra vez o Congresso e implanta no país um regime autoritário, batizado de “Estado Novo”, dentro dos figurinos ditatoriais que surgiam na Europa. Governando por meio de decretos-leis que abarcavam as atribuições dos três poderes, o “Estado Novo”, que se prolongou até 1945, articulou uma legislação trabalhista de grande alcance social e criou grandes empresas estatais geradoras de bens necessários à produção industrial.

Após a participação do Brasil na campanha da Itália, já ao fim da II Guerra Mundial, o Presidente foi deposto pelas Forças Armadas, descrentes de que ele viesse a redemocratizar o país.

1.2.2 Contexto numismático

As primeiras moedas do período Vargas foram as *vicentinas*, cunhadas em prata, cuproníquel e bronze-alumínio, assim chamadas por terem sido criadas em 1932, em comemoração dos 400 anos da fundação da Vila de São Vicente, a atual cidade de

São Vicente. Entre 1935 e 1939, foi cunhada a série que se tornou conhecida como a dos *brasileiros ilustres* (com efígies de Regente Feijó, Padre Anchieta, Duque de Caxias, Tamandaré, Mauá, Carlos Gomes e Oswaldo Cruz, entre outros). Nesse período, foram criados os novos valores de 5.000 e de 300 Réis. A última emissão metálica do padrão Mil-Réis ocorreu entre 1938 e 1942, para comemorar a Constituição de 1937, numa série de moedas de cuproníquel, com pesos e diâmetros reduzidos, tendo gravada a efígie do Presidente Getúlio Vargas.

O novo padrão monetário, o *Cruzeiro*, planejado desde a criação da Caixa de Estabilização em 1926, só entrou definitivamente em circulação em 1942, com valor correspondente a 1.000 Réis e subdivisão em centavos e simbolizado por Cr\$. As moedas em bronze-alumínio traziam em uma das faces o mapa do Brasil e na outra o valor ladeado com ramos de café sobrepostos a uma barra longitudinal sob a qual aparecia o nome da moeda.

1.3 Classificação das moedas segundo sua conservação

Não existe, na numismática, nenhum assunto mais controverso do que a determinação do estado de conservação das moedas. Afinal, a circulação como instrumento monetário foi, e ainda é, o motivo principal da existência do meio circulante. O outro objetivo, secundário, mas com certeza o mais nobre, é sem dúvida nenhuma sua preservação em uma coleção [2, 3].

A circulação impõe às moedas algumas marcas que, por menores que sejam, são perceptíveis para o colecionador atento.

Os níveis de graduação aprovados e utilizados pela Sociedade Numismática Brasileira (SNB), são os seguintes:

Flor de Cunho (FC): Sem apresentar o menor sinal de desgaste ou manuseio, deve ter no campo, o brilho original da cunhagem. Sua orla deve ser perfeitamente cilíndrica, sem apresentar mossas ou cerceamento. Todos os detalhes da cunhagem, mesmo os mais salientes, têm de apresentar sua aparência original. Não pode haver, sob nenhuma circunstância, sinais de limpeza física ou química da moeda.

Soberba (S): Deve apresentar aproximadamente 90% dos detalhes da cunhagem original. Deve ter no seu campo, algum brilho da cunhagem e sua orla admite uma pequena imperfeição (menos de 10%) da sua aparência original, proveniente de um

pequeno desgaste, ou pequeno sinal de manuseio. Admitem-se sinais de uma limpeza, que não ocasione no seu campo, riscos ou manchas.

Muito Bem Conservada (MBC): Deve apresentar aproximadamente 70% do detalhes da cunhagem original, porém seu nível de desgaste deve ser homogêneo. Sua orla admite uma média imperfeição (menos de 20%) da sua aparência original, proveniente de um desgaste médio, ou um médio sinal de manuseio. Admitem-se sinais de uma limpeza, mesmo que ocasionem no seu campo, pequenos vestígios de riscos ou manchas. Seu aspecto geral deve ser agradável e de fácil identificação.

Bem Conservada (BC): Os detalhes da cunhagem original devem aparecer em aproximadamente 50%, admitindo-se que alguns detalhes estejam mais aparentes em determinados setores da moeda do que em outros, principalmente nos detalhes altos da cunhagem, letras e números. A legenda e a data da moeda devem ser visíveis a olho nu, sem se recorrer à utilização de lente. A orla pode estar imperfeita em até 30% da sua aparência original.

Regular (R): Deve apresentar um mínimo de 25% dos detalhes da cunhagem original, com distribuição irregular dos sinais de forte manuseio sobre o campo da moeda e sua orla. A legenda e a data da moeda devem ser observadas com o auxílio de uma lente.

Um Tanto Gasta (UTG): Apresenta somente a silhueta da figura principal, e as letras da periferia, quando existirem, quase sendo engolidas pela orla desgastada. Não são colecionáveis, a não ser em casos de moedas extremamente raras.

A correspondência entre os níveis da SNB e os padrões internacionais pode ser observado na Tabela 1.1

Tabela 1.1: Correspondência entre os níveis da SNB e os padrões internacionais.

	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Brasil	FC	S/FC	S	MBC/S	MBC	BC/MBC	BC	R/BC	R	UTG
Internacional	UNC	AU	EFouXF	VF/EF	VF	F/VF	F	VG	G	POOR

1.4 Definições de alguns termos em numismática

Existe muita polêmica entre os colecionadores sobre as condições de limpeza das moedas a serem incorporadas à coleção [3, 4]. Inicialmente, algumas definições do vocabulário numismático são interessantes para a apresentação deste trabalho:

Reverso: É a parte da frente da moeda, onde existe normalmente o soberano, o valor e a data.

Anverso: É a parte de trás da moeda, utilizado para completar o tema do reverso, onde normalmente estão os brasões, as armas ou os símbolos dos soberanos.

Pátina: Oxidação natural encontrada em moedas de todos os metais, influenciada pela ação do tempo e do local onde permaneceram até a sua descoberta: ar atmosférico, terra, areia, argila, barro, água, produtos químicos, resíduos vulcânicos, orgânicos, etc... O oxi-carbonato de cobrehidratado, na sua fase inicial, apresenta-se poroso e na cor esverdeada e é formado pela oxidação do próprio metal na presença do ar atmosférico. A pátina poderá se apresentar em diversas cores, a saber:

- **VERDE-CLARO:** Pátina nova, facilmente destacável da superfície da moeda; deve valorizar entre 20 e 30%.
- **VERDE-ESCURO:** Se a pátina não for muito espessa e não ocultar a gravura calcula-se em 50% o aumento de valor.
- **CINZA-AZULADO:** Característica própria das moedas encontradas próximas a vulcões. É muito apreciada e rara, pois acentua as gravuras. Aumenta em 100% o valor.
- **AMARELO-OCRE:** Chamada Pátina do "Tibre", devido à ação de terrenos argilosos, próximos às desembocaduras dos rios. Pode ser granulosa ou lisa. Valoriza cerca de 50%.
- **MARROM-CAFÉ:** A pátina mais comum. Se for uniforme e apresentar-se nos dois lados, aumenta em 30% o valor.
- **VERMELHO-ESCURO:** Pátina originária dos terrenos ricos em óxido de cobre. Se for uniforme, aumenta o valor em 50%.
- **PRETO:** Pátina relacionada a minerais presentes na água. Em geral é brilhante. Tem o defeito de ser espessa e por isso prejudicar a gravura. Aumenta em 20 a 30% o valor.

Mancha: Reação colorimétrica produzida pela ação de reagentes químicos diversos, tintas, resíduos orgânicos e associados a aquecimento excessivo.

Corrosão: A oxidação provocada pela ação do ar, água, produtos químicos ou contato com outros metais, reage de tal forma no campo da moeda, que produz um desgaste

excessivo, tornando impossível uma recuperação da área afetada. O processo de corrosão é irreversível, podendo se manter estável através de antioxidantes. Uma simples limpeza não eliminará o problema.

Incrustação: A impregnação de terra, materiais orgânicos, aderentes, etc, com o passar do tempo acabam se fixando na moeda, tornando muito difícil sua subtração. Uma simples limpeza não eliminará o problema, pois o material incrustado por vezes se encontrará entre letras, datas ou detalhes muito pequenos, que exigirá o auxílio de especialistas.

Sujeira: Impregnação superficial associada ao constante manuseio, porém de fácil remoção.

1.5 Moedas de Cobre

O cobre é um metal muito sensível à ação do oxigênio e da acidez contida no suor das mãos e, portanto, o cuidado para sua conservação deve ser muito maior, a fim de se evitar uma alteração na cor ou início de uma corrosão. A manipulação de moedas de cobre com corrosão avançada, além de anti-higiênica, é diretamente perigosa à saúde. A Pátina encontrada nas moedas de cobre não deve ser retirada, pois a camada de oxidação natural foi adquirida lentamente e gradativamente durante anos e sua função, neste estágio, é a de proteção. Antes de submeter uma moeda de cobre ao tratamento de limpeza, devemos verificar cuidadosamente se existe oxidação, de qual tipo, e o grau de incidência. O óxido superficial ataca a moeda de tal forma que, se totalmente retirado, a superfície da moeda em suas partes lisas ficará deteriorada, desaparecendo grande parte do relevo da cunhagem, que antes ainda se via perfeitamente. No caso da moeda se apresentar em bom estado de conservação, porém suja, com manchas ou impurezas, a mesma deverá ser levada à chama de uma lamparina a base de álcool, onde ficará até que as extremidades da chama azul fiquem esverdeadas, o que indica que foram carburadas as impurezas superficiais da moeda e que se inicia a combustão do óxido de cobre. Nesse momento, a moeda será retirada do fogo para esfriar. Depois de fria, escova-se com a escova de latão, acrescentando-se vagarosamente o grafite em pó. Após esse processo, a moeda de cobre se apresentará limpa, com sua pátina natural, protegida por uma finíssima camada de grafite, cujo excesso será eliminado pelo uso de uma flanela. Dessa forma, a moeda não continuará a oxidar e também ficará impermeável à ação da água ou da umidade dos dedos.

Neste processo de limpeza das impurezas superficiais com fogo pode-se observar a

mente da idéia da aplicação de limpeza a laser através da formação de um plasma. A limpeza deve durar até a emissão esverdeada do óxido de cobre começar aparecer. Nesse trabalho será investigada a diferença entre a composição química da pátina, das impurezas superficiais e do material de forja para coletar informações úteis a um processo de limpeza laser que não afete a película protetora que a pátina oferece às moedas de cobre.

1.6 Estado da arte da técnica LIBS

Segundo o físico norte americano e um dos criadores do laser, Charles Townes, no início do desenvolvimento dos primeiros lasers, na década de 60, a comunidade científica desejava apenas “entender, explorar e criar” [5]. Logo, inúmeras aplicações desta nova tecnologia foram propostas, e em 1962 Brech [6] produziu as primeiras ablações na superfície de materiais metálicos e não metálicos, porém com uma fonte externa excitando os átomos provenientes da ablação. Este experimento foi considerado o nascimento da primeira técnica analítica utilizando o laser.

Em 1964 o laser foi utilizado por Runge *et al* [7] não somente para ablacionar o material (processo de micro amostragem), mas também como fonte de excitação atômica. Porém devido a dificuldades tecnológicas, tanto na área de desenvolvimento de lasers, quanto principalmente na área de desenvolvimento de detectores, não houve grande utilização desta técnica.

Com o advento de lasers compactos de maior potência e menor custo, juntamente com o desenvolvimento de detectores que possibilitavam maior resolução temporal e espectral, no final da década de 80 a técnica encontrou um maior interesse da comunidade científica [8]. Ela ficou conhecida inicialmente por LIPS e mais recentemente, a partir de 2005 [9], o termo LIBS foi estabelecido por convenção internacional.

LIBS é um acrônimo em língua inglesa para “Laser Induced Breakdown Spectroscopy” (espectroscopia de ruptura induzida por laser), e LIPS para “Laser Induced Plasma Spectroscopy” (espectroscopia de plasma induzido por laser).

Nos trabalhos posteriores a 2005, o uso do acrônimo LIPS foi substituído pelo acrônimo LIBS, entretanto quando nos referimos à técnica LIBS na língua portuguesa é comum utilizarmos a tradução de LIPS, devido a estranheza que a tradução “espectroscopia de ruptura induzida por laser” causa. Portanto neste trabalho utilizaremos o acrônimo LIBS ao nos referirmos à técnica de Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser.

A técnica LIBS envolve diferentes áreas de estudo em física: utiliza Física Quântica na base para desenvolvimento do laser utilizado; elementos de óptica, desde a entrega do

pulso laser até a coleta do sinal e medida dos espectros; elementos de óptica não-linear e matéria condensada, na interação do laser com a matéria; e finalmente Física de Plasma para o entendimento dos processos e avaliação dos parâmetros físicos a serem estudados.

Como técnica analítica, a técnica LIBS apresenta algumas vantagens frente a outras técnicas: pouca ou nenhuma preparação da amostra; análise e identificação de materiais químicos e biológicos em sólidos, líquidos e gases; resultados em tempo real; análise *in situ*; baixo custo frente a outras técnicas mais difundidas e para a maioria dos casos é uma técnica não destrutiva. A principal desvantagem é o alto limite de detecção para alguns elementos, da ordem de 500ppm, no entanto para alguns pode chegar à 1ppm [10].

Devido à sua versatilidade, a técnica LIBS encontra campo nas mais diversas áreas de aplicação, despertando o interesse da comunidade científica. As aplicações da técnica LIBS vão desde siderurgia [12], controle de processos industriais [13] e geoquímica ambiental [14] até a detecção de material de risco biológico [15], perícia criminal [16], microbiologia [17] e odontologia [18], passando por arqueometria [19], conservação de bens culturais [20] e estudo de obras de arte [21].

Como interesse especial para este trabalho, a técnica LIBS vem sendo usada como técnica analítica para a determinação da composição elementar de amostras de bronze em artefatos do patrimônio cultural de vários países [22, 33]. A vantagem de se utilizar a técnica LIBS é a remoção e análise por camadas: devido à penetração do laser permitir uma análise estratigráfica [20], a composição de cobre poder ser otimizada pelo número de pulsos laser [22].

A Tabela 1.2, do catálogo da empresa Ocean Optics [11], apresenta um comparativo entre as técnicas analíticas mais difundidas: microscopia eletrônica de varredura - espectroscopia de raio-X por energia dispersiva (SEM-EDS - “Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy”), fluorescência de raio-X (XRF - “X-Ray Fluorescence”), espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente combinada com ablação a laser (LA-ICP-MS - “Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry”), microanalisador com ponta de prova eletrônica (EPMA - “Electron Probe Micro-Analyser”) e a técnica LIBS utilizando laser de nanosegundo de regime temporal.

Tabela 1.2: Comparação entre as técnicas analíticas mais difundidas e a técnica LIBS utilizando laser de nanosegundo de regime temporal, retirada do catálogo da empresa Ocean Optics.

Parâmetro	LIBS	SEM/EDS	XRF	LA-ICP-MS	EPMA
Profundidade de amostragem	50-100 μm	5 μm	100 μm	80 μm	<1 μm
Sensibilidade	10-50 ppm	1000 ppm	100 ppm	<1 ppm	100 ppm
Precisão	Muito boa	Pobre	Muito boa	Excelente	Regular
Acurácia	Semi-quantitativa	Quantitativa	Semi-quantitativa	Quantitativa	Semi-quantitativa
Tempo de análise	Rápido	Lento	Muito lento	Lento	Lento
Destruição da amostra	Quase não destrutiva	Não destrutiva	Não destrutiva	Quase não destrutiva	Não destrutiva
Complexidade	Fácil de usar	Fácil de usar	Fácil de usar	Complicado	Complicado
Discriminação	Boa	Pobre	Boa	Excelente	Regular
Custo (US\$)	60.000	120.000	120.000	250.000	600.000

Observando a Tabela 1.2 podemos estabelecer comparações entre as técnicas mais difundidas. Dentre as técnicas menos complexas, a técnica LIBS apresenta uma melhor sensibilidade para a maioria dos elementos, pois possui um limite de detecção mais sensível. No entanto, SEM/EDS permite um estudo mais controlado da profundidade da amostra com medidas quantitativas. LA-ICP-MS é a técnica que possui maior sensibilidade (<1ppm) e a profundidade amostrada é da ordem da obtida com a técnica LIBS.

Os esforços mundiais para tornar a técnica LIBS em uma técnica analítica quantitativa advém da tentativa de torná-la competitiva frente a essas outras técnicas.

Capítulo 2

Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento da técnica de Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser (LIBS) aplicada a materiais de interesse histórico, utilizando um laser de Nd:YAG operando em modo de chaveamento Q. Caracterizar do plasma gerado nas amostras por métodos espectroscópicos para garantir reprodutibilidade à técnica. O trabalho também teve o objetivo de implantar a técnica de determinação analítica pelo método Livre de Calibração (CF-LIBS - “Calibration Free - LIBS”) e determinar a composição química das moedas históricas de Um Cruzeiro de 1945 e Mil Réis de 1939.

Capítulo 3

Introdução Teórica

3.1 Sistemas Quânticos e espectroscopia de emissão óptica

Para estabelecer bom conhecimento sobre os fundamentos da técnica LIBS é necessário definirmos alguns conhecimentos nos quais ela está baseada [46].

O próprio nome da técnica nos dá indícios de que devem ser definidos conceitos fundamentais referentes a lasers, plasmas e as interações entre estes, que podem ser caracterizados espectroscopicamente.

Os fundamentos do laser estão baseados nos processos que ocorrem em sistemas quânticos. Sistemas quânticos, tais como átomos, íons e moléculas, apresentam níveis de energia discretizados, determinados pela Mecânica Quântica. A mudança de um estado energético para outro é chamada de *transição* e pode tanto ser associado à emissão ou à absorção de um fóton, sendo denominada *transição radiativa*, ou a *transições não radiativas* quando não for associada à emissão ou absorção de fótons.

A Figura 3.1 apresenta alguns tipos de transições que podem ocorrer em um sistema quântico. Para simplicidade foram utilizadas somente transições entre dois níveis de energia discretos de um átomo e as três possibilidades de conversão de energia estão descritas em detalhes como segue:

Figura 3.1: Transições possíveis em um sistema quântico de dois níveis.

(a) Emissão espontânea de um fóton: o elétron decai do nível de energia superior 2 (E_2) para o nível de energia inferior 1 (E_1) emitindo um fóton de energia $h\nu = E_2 - E_1$. O processo ocorre “espontaneamente” sem influência externa.

(b) Emissão estimulada: o elétron decai do nível de energia superior 2 para um nível de energia inferior 1 na presença de um fóton, e o fóton de energia $h\nu = E_2 - E_1$ emitido é idêntico ao fóton já existente. O processo é induzido, ou estimulado, pelo fóton incidente.

(c) Absorção de fóton: o elétron salta do nível de energia inferior 1 (E_1) para um nível de energia superior 2 (E_2) pela absorção de um fóton de energia $h\nu = E_2 - E_1$. Como em b, o processo é induzido pelo fóton incidente.

E_2 e E_1 são as duas energias discretas da transição, ν é a frequência do fóton emitido e h é a constante de Planck.

A espectroscopia de emissão óptica se baseia na transição radiativa de um estado de maior energia para um estado de menor energia (emissão de fótons). A probabilidade de emissão espontânea de Einstein para uma transição radiativa entre os níveis 2 e 1 pode ser determinada pela Equação 3.1 [46].

$$A_r^{21}(\nu) = \frac{8\pi^2\nu^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^3} \left[\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right] f(21) \quad (3.1)$$

onde n é o índice de refração do meio, ν é a frequência da transição tal que $h\nu = E_2 - E_1$, ϵ_0 é a permissividade elétrica da luz no vácuo, m e e são a massa e a carga do elétron, respectivamente, e f é a força de oscilador devido a uma interação dipolar elétrico entre os níveis 1 e 2.

Se a transição do estado 2 para 1 é o único processo radiativo, então a probabilidade de transição do nível 2 para 1 é igual ao inverso do tempo de decaimento radiativo (τ_{rad}) do nível 2 (Equação 3.2).

$$A_r^{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (3.2)$$

3.1.1 Fundamentos do Laser

A palavra LASER é um acrônimo, do inglês para “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation” (Luz Amplificada por Emissão Estimulada de Radiação), que contém em sua definição seu princípio de funcionamento. O laser utiliza processos que amplificam um sinal luminoso após este sinal ter sido gerado por outros processos. Esses processos incluem: (1) inversão de população no meio de ganho, (2) emissão estimulada, e (3) retro-alimentação óptica (“optical feedback”), que em geral é fornecida por espelhos, formando o que se chama cavidade (ou ressonador) laser. A Figura 3.2 representa esquematicamente um ressonador laser [35, 36].

Figura 3.2: Representação esquemática do ressonador laser.

Existem diversos tipos de laser, porém todos são compostos por materiais capazes de amplificar radiação, esses materiais são chamados de *meios de ganho*, pois a radiação ganha energia ao passar através deles. O processo de fornecer energia ao meio de ganho é chamado de *bombeamento*.

Todos os processos descritos na seção 3.1 e representados na Figura 3.1 ocorrem no meio de ganho de um laser. Lasers são muitas vezes classificados de acordo com a natureza de processo de bombeamento, que é a fonte de energia para o feixe laser de saída. Em lasers de descarga elétrica, por exemplo, o bombeamento ocorre como resultado da colisão de elétrons em uma descarga elétrica com o átomo (ou molécula) do gás (meio de ganho). Em um laser opticamente bombeado o processo de bombeamento é a absorção da Figura 3.1(c), onde o bombeamento de fótons é suprido por lâmpadas ou as vezes por outro laser.

O princípio físico da emissão estimulada, proposto por Albert Einstein em 1916, propicia quase toda a teoria necessária para descrever o laser.

Em equilíbrio térmico, o estado menos energético de um material é mais densamente populado que seu estado mais energético. Porém para utilização deste material como meio de ganho e para que haja operação laser é necessário que o equilíbrio de energia do

material laser seja rompido, de modo a armazenar energia nos átomos, íons ou moléculas no estado excitado do material [35, 36].

Através de uma fonte de *bombeamento* externo, o meio de ganho adquire energia e ao fazer a transição de um estado menos energético pra um estado mais energético, causando um aumento da população do estado superior. A inversão de população ocorre quando o nível laser superior se torna mais populado que o nível laser inferior. Quando ocorre a transição eletrônica do nível laser superior (estado mais energético) para o nível laser inferior (estado menos energético) um fóton de energia $h\nu$ é emitido.

A ressonador laser seleciona os fóton emitido no eixo óptico, fazendo com que uma certa quantidade de fótons passe novamente através do meio de ganho e ao encontrar a população invertida neste meio estimula a emissão de um novo fóton com as mesmas características do primeiro (emissão estimulada). Esse processo se repete ocorrendo a amplificação exponencial do sinal. O ressonador laser, em geral, é formada por um espelho totalmente reflexivo, um semitransparente que permite a saída do feixe laser de dentro do ressonador para sua utilização, o meio de ganho e um sistema de bombeamento.

3.2 Propriedades do laser importantes para LIBS

As principais propriedades do laser importantes para a técnica LIBS são: a densidade de potência do pulso focalizado (irradiância), a energia do pulso, o comprimento de onda, a qualidade do feixe e a divergência do feixe laser.

Lasers são fontes de alta Irradiância (W/cm^2), usualmente chamada de Intensidade, necessária para a formação do plasma. Para LIBS com pulso de nanosegundo, a energia varia tipicamente entre 10mJ a 500mJ.

Apesar de teoricamente poder gerar plasma com feixes de comprimento de onda tanto no UV, no visível quanto no IR, alguns comprimentos de onda podem acoplar mais fortemente em determinados materiais tornando a ablação mais eficiente. Um laser na região do UV, é mais eficiente para ablacionar materiais, enquanto um laser no IR é mais eficiente no processo térmico do plasma [10, 19].

A qualidade espacial do feixe laser determina o menor tamanho do ponto em que o feixe pode ser focalizado, o que influencia na formação ou não do plasma.

Finalmente, a propriedade do pulso laser se propagar por grandes distâncias como um feixe colimado, possibilita a utilização em medidas remotas ou o acoplamento utilizando fibras ópticas.

3.3 Plasma

Antes de introduzirmos os fundamentos da técnica LIBS, como ela funciona, suas características e propriedades, é necessário entender o que é o plasma gerado pelo laser e sua dinâmica.

O Plasma pode ser considerado um estado da matéria, constituído por íons e elétrons livres, como um gás ionizado, porém um gás ionizado é considerado um plasma quando apresenta o fenômeno de blindagem devido a sua quase-neutralidade.

Um feixe laser ao ser focalizado em uma amostra e ultrapassar o limiar de ruptura do material, inicia o processo de formação do plasma. Absorvendo a radiação do laser, os elementos constituintes do material recebem energia suficiente para sofrerem processo de ionização, no caso de sólidos, diretamente para o estado de plasma sem passar pelo estado líquido e gasoso.

Inicialmente, o plasma gerado pelo laser possui uma temperatura alta, apresentando estados de maior ionização, conforme ocorrem recombinações e o plasma se resfria os estados de maior ionização diminuem e os de menor ionização aumentam. A Figura 3.3 [47] apresenta uma representação da fração de ionização, determinada pela distribuição de Saha, em função da temperatura do plasma.

Figura 3.3: Fração de Ionização.

O processo de arrefecimento do plasma é dinâmico e os elétrons livres e íons se recombinam, diminuindo a proporção de íons de mais altas ordens e aumentando os de menor ordem, produzindo átomos neutros e, por fim moléculas [10, 33, 42].

Elétrons livres, ao se recombinarem com íons, fazem com que o espectro de emissão do plasma possua uma forte componente contínua, devido à radiação de freamento (bremsstrahlung). Devido à natureza quântica dos átomos e íons constituintes do plasma, existe também uma componente discreta do espectro de emissão, devido às transições

entre estados de energia dos átomos ou íons.

Seguindo a evolução temporal, a diminuição da emissão do espectro contínuo de fundo ocorre de maneira mais rápida que a da emissão do espectro discreto, devido à ordem em que as recombinações ocorrem. Isso explica porque espectros medidos em períodos muito próximos ao início da formação do plasma não apresentam emissões discretas com boa resolução.

Devido às razões expostas, é importante determinar o tempo de atraso entre o pulso laser (ou início da formação do plasma) e o início da medida do espectro. A definição deste tempo é um compromisso entre a redução da componente contínua e a presença de componentes discretas iônicas. Quanto mais próximo ao início da formação do plasma, maior a componente contínua observada, e quanto mais longo for o tempo escolhido (comparado ao tempo de vida do plasma ($100\mu s$)) pode-se perder a informação iônica, pois o plasma pode estar em um estado onde apresenta apenas átomos neutros.

3.4 Fundamentos de LIBS

A Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser, ou LIBS é uma técnica que, como o nome já diz, utiliza uma fonte laser pulsada para retirar e excitar material de uma amostra, formando um plasma de seus elementos. O plasma pode ser considerado um estado da matéria, onde seus constituintes se encontram dissociados, apenas na forma de átomos e íons.

Uma vez que os elétrons da camada eletrônica dos átomos ou íons se encontram no que se chama de estado excitado, devido à energia fornecida pelo laser, estes elétrons sofrem uma desexcitação emitindo fótons característicos, que possuem energia bem determinada e podem ser associados ao elemento do qual se originou através da medida do espectro de emissão eletrônica do plasma [10].

Para o estudo dos fenômenos que envolvem tanto a morfologia do plasma quanto a exploração deste fenômeno físico como método analítico, é necessária a definição de conceitos físicos fundamentais por trás da técnica. O desenvolvimento da técnica LIBS assume, implícita ou explicitamente, que:

- A composição do plasma observado representa a composição da amostra (ablação estequiométrica);
- O plasma é opticamente fino para as linhas espectrais medidas;
- O plasma observado está em Equilíbrio Termodinâmico Local.

Todas essas suposições serão apresentadas e discutidas com maior detalhamento nas seções que se seguem.

3.4.1 Ablação Estequiométrica

Ao se estudar a técnica LIBS como uma técnica analítica, o primeiro problema que se enfrenta é a eficiência da ablação laser e a relação estequiométrica do plasma gerado e a amostra de estudo, pois a hipótese de estequiometria é uma das bases da técnica LIBS. Este problema foi amplamente estudado e em 1991 Chan e Russo [23] demonstraram que a ablação laser é estequiométrica quando a densidade de potência incidindo sobre a amostra excede $10^9 W cm^{-2}$, valor que é comumente alcançado em uma medida LIBS.

3.4.2 Plasma opticamente fino

O plasma é dito opticamente fino para uma determinada emissão, quando a radiação emitida atravessa o plasma sem sofrer absorção ou espalhamento.

Identificar se uma emissão sofreu auto-absorção, na maioria dos casos é feita de maneira fácil, pois elementos com emissões intensas possuem suas intensidades relativas bem conhecidas, tanto determinadas por teorias de acoplamento quanto experimentalmente. Quando ocorre a absorção, o valor da intensidade medida se desviará do esperado.

No entanto, para alguns casos, podem ocorrer absorções que se tornam difíceis de serem identificadas, principalmente para as emissões que não são as mais intensas e elementos com baixa concentração no plasma, pois podem apresentar apenas uma emissão medida.

O aparecimento de auto-absorção pode causar problemas para a conversão de intensidade em concentração, principalmente na utilização do método CF-LIBS (que será discutido mais a frente).

3.4.3 Temperatura e equilíbrio termodinâmico

Definições de temperatura

Temperatura é um conceito usual, porém muito difícil de definir precisamente. As definições de temperatura se distinguem entre *definição* de temperatura como um conceito termodinâmico, e a *interpretação* da temperatura em termos do processo de transferência de energia. A *definição* formal amplamente aceita de temperatura é a dada por Zemansky [24], baseada no conceito de estado termodinâmico e equilíbrio termodinâmico. Outra definição de temperatura foi revista por Lindsay [25], como veremos mais adiante.

Equilíbrio Termodinâmico

Um sistema físico é considerado em equilíbrio termodinâmico quando existe equilíbrio químico e térmico. Porém, se uma reação química e o processo de transferência de energia térmica possuírem constantes de tempo diferentes, é possível obter equilíbrio térmico sem equilíbrio químico. Um equilíbrio químico é o estado no qual a concentração de uma espécie em uma mistura se mantém constante [26].

Um sistema termodinâmico isolado sem perturbação por tempo suficiente, manterá constante o valor de suas variáveis de estado. Sistemas isolados são considerados em equilíbrio térmico. Os conceitos termodinâmicos são independentes da natureza atômica da matéria.

O estado termodinâmico de um gás puro é definido especificando-se sua pressão, volume e temperatura. Por exemplo, uma quantidade de gás puro em um recipiente isolado manterá constante estas variáveis. Pode-se mostrar experimentalmente que, quando um sistema em equilíbrio térmico interage com outro, dois processos podem ocorrer. Primeiro, pode não ocorrer mudança nas variáveis de estado do sistema após a interação, neste caso os dois sistemas são ditos estar em equilíbrio um com o outro. No segundo processo, quando os dois sistemas interagem, as variáveis de estado dos dois sistemas mudam, e ocorre transferência de energia entre os sistemas, e os dois entram em equilíbrio após a interação, cada um com novos valores de variáveis de estado.

Equilíbrio Termodinâmico Local

Em um sistema físico real, em especial para plasmas induzidos por laser, o equilíbrio termodinâmico é raramente atingido, mas frequentemente o estado de plasma está próximo deste equilíbrio. Para solucionar essa situação foi estabelecida uma aproximação útil chamada Equilíbrio Termodinâmico Local (LTE - do inglês, “Local Thermodynamic Equilibrium”). A única exigência é que ocorra equilíbrio em uma pequena região do espaço. Entretanto esse equilíbrio pode variar para cada ponto do espaço e também variar no tempo [27].

Assumindo que a distribuição de população eletrônica nos níveis excitados de energia dos átomos e íons presentes no plasma é determinada exclusivamente através de processos de colisão, e que esses processos ocorrem a uma taxa constante, então a distribuição responde instantaneamente a qualquer mudança nas condições do plasma, pois os tempos característicos das relaxações eletrônicas são menores. Nesta condição, a distribuição de população eletrônica é a mesma de um sistema em equilíbrio termodinâmico completo. A distribuição de população é determinada pela mecânica estatística.

Porém, nem todas as espécies precisam estar em equilíbrio termodinâmico entre si, átomos e íons entram em equilíbrio separadamente dos elétrons, e só depois entram em equilíbrio entre si. Isso se deve à energia entre colisões ser repartida mais igualmente entre partículas de massas parecidas. É importante ressaltar que, devido a este fato, espécies diferentes podem possuir temperaturas diferentes.

Temperatura

A *definição* de temperatura, do ponto de vista termodinâmico, é o resultado do movimento das moléculas, átomos, íons e elétrons que compõem o sistema [26]. A temperatura é uma propriedade intensiva de um sistema, ou seja, ela não depende do tamanho ou a quantidade de matéria no sistema. Porém a temperatura como único parâmetro não é suficiente para determinar a energia total do sistema, apesar de estar relacionada com a energia média das moléculas do sistema.

Em gases ou plasmas, as partículas (átomos, íons, elétrons) não possuem uma velocidade única, cada partícula varia constantemente sua velocidade devido às transferências de energia através das interações por processo de colisão. As partículas seguem uma distribuição de velocidades conhecida como distribuição de Maxwell, que é uma função da temperatura do sistema.

Numa analogia simplista, pode-se visualizar a temperatura como uma espécie de potencial, e um gradiente de temperatura uma espécie de campo que impele o calor a fluir de uma região de maior para uma de menor temperatura.

Distribuição de velocidades e Temperatura cinética

Um gás é constituído por moléculas (monoatômicas, diatômicas, poliatômicas), já um plasma, além desses componentes, contém íons e elétrons. Cada grau de liberdade - cinética ou interna - dos constituintes do sistema pode ser considerado um sistema termodinâmico, cada qual com uma temperatura. A temperatura cinética (ou translacional) de um sistema é uma medida da energia cinética média dos constituintes do sistema.

Pela teoria cinética dos gases, se n partículas com massa m em um centímetro cúbico estão em equilíbrio termodinâmico, então a fração Δn das partículas, que possuem velocidade entre v e $v + \Delta v$, é dada pela Equação 3.3 [28]:

$$\Delta n = nF^*(v)\Delta v = n4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \Delta v \quad (3.3)$$

Essa distribuição é conhecida por distribuição de velocidades de Maxwell, onde T (em Kelvin) é a temperatura cinética das partículas do gás, e k é a constante de Boltzmann.

Para um gás monoatômico com três graus de liberdade, a energia cinética média E está relacionada com a temperatura através da Equação 3.4:

$$\overline{E} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT \quad (3.4)$$

Onde $\overline{v^2}$ é velocidade quadrática média da distribuição definida pela Equação 3.3.

A temperatura cinética pode ser definida então como a temperatura que satisfaz a Equação 3.4, ou como a medida da energia cinética do gás. Essa interpretação da quantidade T como uma medida da energia cinética é intrinsecamente dependente da definição prévia da temperatura através de conceitos termodinâmicos.

Temperatura estatística

Os graus de liberdade de um sistema termodinâmico podem ser entendidos através da mecânica estatística. A distribuição de um conjunto de partículas de um sistema com respeito ao estado de energia interna disponível é dada pela equação de Maxwell-Boltzmann (Equação 3.5) [26].

$$N_j = \frac{N g_j e^{-E_j/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}} \quad (3.5)$$

Onde N_j é o número de partículas com energia E_j , N é o número total de partículas, g_j é o peso estatístico, ou probabilidade a priori, da energia E_j , k é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta. A Equação 3.5 define a temperatura estatística em termos da distribuição interna de temperatura, assim como a Equação 3.4 define a temperatura cinética em termos da distribuição de velocidades.

Os graus de liberdade internos dos constituintes de um sistema são, em primeira aproximação independentes uns dos outros. Para um gás molecular, por exemplo, pode-se ter uma distribuição de Maxwell-Boltzmann na qual E_j representa apenas a energia devido à vibração interna, outra distribuição para rotação, e outra para energia dos elétrons nos orbitais. Por isso, para cada distribuição de energia, pode-se definir uma temperatura estatística diferente, como temperatura vibracional, temperatura rotacional e temperatura eletrônica. Quando esse gás está em equilíbrio térmico, todas as temperaturas estatísticas são as mesmas, e são numericamente iguais à temperatura cinética.

Pode-se utilizar alguns métodos espectroscópicos para medir a temperatura estatística de um sistema, e é importante considerar para cada método e aplicação se a temperatura

estatística e a temperatura cinética são iguais. Um gás usualmente possui uma única temperatura cinética. Porém uma importante exceção é o plasma altamente ionizado, no qual as várias espécies de íons podem ter a mesma temperatura cinética, mas os elétrons podem ter uma temperatura cinética muito diferente da dos íons.

3.5 Distribuição de Boltzmann

Sob as condições de LTE, a população dos níveis excitados para cada espécie segue uma distribuição de Boltzmann (Equação 3.6) [10, 19, 26, 28].

$$n_i^s = \frac{g_i}{U^s(T)} n^s e^{-E_i/kT} \quad (3.6)$$

Onde n_i^s indica a população do estado i da espécie s , g_i é o peso estatístico ou degenerescência do estado i , E_i é a energia de excitação do estado i , n^s é a densidade total da espécie s no plasma, k é a constante de Boltzmann e $U^s(T)$ é a função de partição da espécie s à temperatura T (dada pela Equação 3.7), n_0 é a população do estado fundamental, e para os $i > 0$ n_i são as populações dos estados excitados:

$$U^s(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad (3.7)$$

Devido ao grande número de níveis de energia até o limite de ionização, o cálculo da função de partição, a princípio, inclui infinitos termos, especialmente em altas temperaturas, e a soma diverge. Porém, níveis muito próximos do limite de ionização não existem devido à órbita dos estados de energia altamente excitados ser perturbada pelas partículas da vizinhança: os elétrons são atraídos pelo núcleo até uma distância finita (correspondente ao raio da esfera de Debye). Isso é equivalente a reduzir o limite de ionização de um ΔE_{ion} , e o último nível de energia que deve ser considerado é dado pela Equação 3.8:

$$E_j = E_{ion} - \Delta E_{ion} \quad (3.8)$$

É importante notar que cada estado de ionização da espécie s está associado a uma densidade n^s desta espécie. Portanto, para cada n^s existe uma distribuição de população que segue uma distribuição de Boltzmann.

O peso estatístico ou degenerescência é calculado através do momento angular orbital J , pela relação conhecida da mecânica quântica (Equação 3.9):

$$g_i = 2J_i + 1 \quad (3.9)$$

3.6 Distribuição de Saha

Em um plasma em LTE a uma temperatura de excitação T , a distribuição de Boltzmann determina apenas a distribuição de população nos níveis de energia de um átomo, porém em um plasma a temperatura é suficientemente alta para ionizar os átomos. A determinação da distribuição de átomos da mesma espécie em diferentes estados de ionização é descrita pela distribuição de Saha (Equação 3.10) [10, 26, 28, 33]:

$$n_e \frac{n_z}{n_{z-1}} = 2 \frac{U_z(T)}{U_{z-1}} \frac{(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_{ion}}{kT}} \quad (3.10)$$

Onde n_e é a densidade eletrônica do plasma, n_z e n_{z-1} são as densidades das partículas às ionizações z e $z-1$ (no caso de átomos neutros $z=1$ e para íons uma vez ionizados $z=2$), U_z e U_{z-1} são as funções de partição para os graus de ionização z e $z-1$, m_e é a massa de repouso do elétron, h é a constante de Plank, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura de ionização e E_{ion} é a energia de ionização. Como já discutido anteriormente, a energia de ionização sofre uma redução de ΔE_{ion} , (o cálculo de ΔE_{ion} será discutido na seção 3.7). Substituindo a Equação 3.8 na Equação 3.10 teremos então a Equação 3.11:

$$n_e \frac{n_z}{n_{z-1}} = 2 \frac{U_z(T)}{U_{z-1}} \frac{(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_{ion} - \Delta E_{ion}}{kT}} \quad (3.11)$$

3.7 Redução do potencial de ionização

A redução no potencial de ionização [28] não é um problema totalmente resolvido. Entretanto o problema foi tratado por Unsöld [29], que considerou as perturbações de íons por outros íons da vizinhança. Ele encontrou a Equação 3.12 como solução:

$$\Delta E_{ion_{z-1}} = 3Z^{\frac{2}{3}} \frac{e_0^2}{\bar{r}_e} \quad (3.12)$$

Onde Z é o grau de ionização, e_0 é a carga do elétron e $\bar{r}_e$ é dado pela Equação 3.13:

$$\bar{r}_e = \left(\frac{4}{3} \pi n_e \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (3.13)$$

Com n_e sendo o número de elétrons por centímetro cúbico.

Outra proposta foi baseada em argumentos termodinâmicos, realizado por Ecker e Kröll [30] ou por Griem [31]. Eles determinaram para ΔE_{ion} a Equação 3.14:

$$\Delta E_{ion_{Z-1}} = Z \frac{e_0^2}{\rho_D} \quad (3.14)$$

Com ρ_D sendo a distância de Debye dada pela Equação 3.15:

$$\rho_D = \frac{1}{e_0} \sqrt{\frac{kT}{n_e + \sum (Z-1)^2 n_{s,Z-1}}} \quad (3.15)$$

Algumas investigações apresentam a soma dos termos e^2/ρ_D e $e^2/\bar{r}_e$ como solução para ΔE_{ion} (Equação 3.16):

$$\Delta E_{ion_{Z-1}} = c_1 \frac{e_0^2}{\bar{r}_e} + c_2 \frac{e_0^2}{\rho_D} \quad (3.16)$$

onde c_1 e c_2 são constantes de primeira ordem.

Ecker and Kröll [32] calcularam que para a equação de Saha deve ser usado ΔE_{ion} dado pela Equação 3.17 e para a função de partição deve ser usada a Equação 3.18:

$$\Delta E_{ion_{Z-1}} = 1,4 \frac{e_0^2}{\rho_D} \quad (3.17)$$

$$\Delta E_{ion_{Z-1}} = \frac{e_0^2}{\bar{r}_+} \quad (3.18)$$

Onde $\bar{r}_+$ é igual a $\bar{r}_e$ se houver a presença apenas de íons uma vez ionizados.

Porém Griem sugere que seja empregada a Equação 3.14 tanto para a equação de Saha quanto para a função de partição. Quando no plasma se observa apenas átomos e íons uma vez ionizados, situação que em geral se encontra nos plasmas de laboratório gerados pela técnica LIBS e observadas neste trabalho, a Equação 3.14 pode ser reduzida à Equação 3.19, utilizada em nossos cálculos.

$$\Delta E_{ion_0} = 2,9 \cdot 10^{-8} \sqrt{\frac{n_e}{T}} eV \quad (3.19)$$

3.8 Alargamento Stark

O perfil de uma linha de emissão é resultado de muitos processos, mas sob as condições encontradas na técnica LIBS a principal contribuição para o alargamento da linha vem do efeito Stark. O campo elétrico, gerado por elétrons livres no plasma, perturba os níveis de energia, causando um alargamento no perfil da linha de emissão. O alargamento Stark

para uma linha, expresso em função da largura a meia altura (em nanômetros), é dada pela Equação 3.20:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2w + \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) = 3,5A \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{\frac{1}{4}} \left(1 - BN_D^{-\frac{1}{3}}\right) w \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \quad (3.20)$$

Onde B é um coeficiente igual a 1,2 ou 0,75 para linhas iônicas ou atômicas, respectivamente, w é o parâmetro de impacto do elétron (ou meia largura), e A é o parâmetro de alargamento iônico. O primeiro termo do lado direito vem da interação eletrônica, enquanto o segundo é gerado pela interação iônica, n_e é a densidade eletrônica do plasma (cm^{-3}) e N_D é o número de partículas na esfera de Debye (Equação 3.21).

$$N_D = 1,72 \cdot 10^9 \sqrt{\frac{T^3}{n_e}} \quad (3.21)$$

onde T é a temperatura em Kelvins.

Para uma condição típica da técnica LIBS a contribuição do alargamento iônico pode ser desprezada frente ao termo atômico, e a Equação 3.21 se reduz à Equação 3.22.

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2w \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \quad (3.22)$$

Assume-se também que os alargamentos provenientes de outras fontes (natural, Doppler, etc) são desprezíveis, portanto a largura do perfil da linha de emissão é igual à largura Stark.

3.9 Tomografia por Coerência Óptica (OCT)

A técnica de Tomografia por Coerência Óptica [43] (OCT - “Optical Coherence Tomography”) produz imagens de um corte transversal com alta resolução espacial das microestruturas do material estudado, e de forma não invasiva.

O sistema é constituído basicamente por um interferômetro de Michelson iluminado por uma fonte óptica de baixa coerência temporal, o que garante à esta técnica uma alta resolução espacial. A Figura 3.4 apresenta esquematicamente o sistema OCT.

Figura 3.4: Representação esquemática do sistema utilizado na técnica OCT.

No sistema OCT, o campo eletromagnético proveniente da fonte óptica é dividido, pelo divisor de feixe, em duas componentes: o campo eletromagnético no “braço” de referência e o campo eletromagnético no “braço” da amostra. O campo eletromagnético no “braço” de referência é refletido pelo sistema de deslocamento translacional, enquanto o campo eletromagnético no braço da amostra é espalhado pelo objeto de estudo. As duas componentes do campo se recombinam no divisor de feixe e o campo eletromagnético resultante é a soma dos campos de referência e espalhado na amostra. O sinal de interferência é obtido por um detector e processado por um microcomputador. O espelho de referência é movido para realizar uma varredura, em profundidade, na amostra. Desta forma é possível construir uma imagens, em corte transversal, das microestruturas do material estudado. A resolução longitudinal do sistema depende basicamente do comprimento de coerência (lc) da fonte luminosa (Equação 3.23):

$$lc = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \quad (3.23)$$

Para um perfil Gaussiano e pode ser representado pela Equação 3.24 [44]:

$$\Delta z = \frac{2\ln 2}{\pi} lc \quad (3.24)$$

onde Δz é o resolução longitudinal do sistema, λ é o comprimento de onda central da fonte luminosa e $\Delta\lambda$ é a largura de banda à meia altura; a resolução lateral é

dada normalmente pelo diâmetro do feixe no foco da lente, como na microscopia óptica convencional[45].

A principal vantagem de utilizar a técnica OCT, frente à microscopia óptica convencional, é que toda a imagem está em foco, mesmo em diferentes profundidades, resultando numa melhor definição e resolução, o que não ocorre com a microscopia convencional devido à pequena profundidade de foco.

3.10 Análise por Ativação Neutrônica

Análise por Ativação Neutronica (AAN) é uma técnica multi-elementar usada tanto para análises qualitativas quanto quantitativas de elementos principais, menores e traços, e se difere das outras técnicas espectroscópicas analíticas por se basear em transições nucleares ao invés de transições eletrônicas.

Para realização de uma análise AAN, a amostra que se deseja estudar é irradiada com nêutrons no interior do reator nuclear, os nêutrons térmicos interagem com o núcleo dos elementos da amostra por colisão inelástica, causando a captura do nêutron. São criados radioisótopos dos elementos presentes na amostra. Os radioisótopos, por sua vez, decaem pela emissão de partículas, em geral seguida de emissão de radiação γ característica do isótopo emissor. Essa emissão é proporcional à concentração do elemento irradiado, sendo possível determinar a composição química da amostra estudada.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1 As amostras

A série de moedas conhecida como série dos brasileiros ilustres foi cunhada entre 1935 e 1939, sendo representativa da “Era Vargas”, sobretudo as cunhadas em 1937 quando foi implantado no país o regime autoritário do “Estado Novo”. As efígies das moedas são de figuras tais como Regente Feijó, Padre Anchieta, Duque de Caxias, Visconde de Tamandaré, Barão de Mauá, Carlos Gomes, Tobias Barreto, Oswaldo Cruz, entre outros. As principais moedas são as de 1000 e 2000 Réis. As moedas foram cunhadas com uma liga de bronze-alumínio.

O período do “Estado Novo” durou até 1945 e em 1942 entrou em circulação o novo padrão monetário, o Cruzeiro.

Com o interesse duplo de desenvolver a técnica LIBS e aplicá-la a materiais histórico culturais, foram utilizadas amostras de moedas da época do “Estado Novo”. As moedas utilizadas foram: Mil Réis de 1939 (Rs 1\$000) anverso com a efígie de Tobias Barreto, cuja composição da liga utilizada (Tabela 4.1) foi determinada pelo Decreto - Lei N. 1.538 de 24 DE AGOSTO DE 1939 [37], e Um Cruzeiro de 1945 (Cr\$1,00) anverso do mapa do Brasil, cuja composição da liga utilizada (Tabela 4.1) foi determinada pelo Decreto - Lei N. 4.791 de 5 DE OUTUBRO DE 1942 [38]. A Figura 4.1 apresenta uma fotografia das moedas de Um Cruzeiro de 1945 e Mil Réis de 1939, a esquerda e à direita, respectivamente, e o reverso e anverso, acima e abaixo, respectivamente.

Tabela 4.1: Composição nominal da liga da forja das moedas de Mil Réis de 1939 (Rs1\$000) e de Um Cruzeiro de 1945 (Cr\$1,00).

Moeda	Cu(%)	Al(%)	Zn(%)
Rs1\$000	90,0 (20)	8,0 (10)	2,5 (10)
Cr\$1,00	90,0 (20)	8,0 (10)	2,0 (20)

Figura 4.1: Fotos das Moedas de Um Cruzeiro de 1945 e Mil Réis de 1939.

4.2 Arranjo experimental

Para a realização dos experimentos foi utilizado um laser de Nd:YAG (modelo Quantel Brilliant) operando em modo de chaveamento Q, com taxa de repetição máxima de 10Hz, emissão centrada em 1064nm, largura temporal do pulso de 4ns e energia de pulso laser variando entre 25mJ e 100mJ, disparando um pulso por vez.

O feixe laser foi focalizado sobre a superfície da amostra por uma lente convergente, de distância focal de 20cm, posicionada a 20cm da amostra, possibilitando a formação do plasma da amostra. Com este sistema óptico a irradiância atingida variou de $3.10^{10}Wcm^{-2}$ a $1,25.10^{11}Wcm^{-2}$. Todas as medidas foram realizadas no ar à pressão atmosférica.

Um telescópio galileano posicionado em ângulo rasante, permitindo a passagem do feixe laser, coletava as emissões eletrônicas do plasma gerado, injetava em uma fibra óptica que as guiava até um espectrômetro Echelle comercial modelo “ESA 3000” da empresa alemã “LLA Instruments” com resolução de 0,02nm. A Figura 4.2 apresenta uma representação esquemática do arranjo experimental.

A operação do espectrômetro e do laser, bem como a apresentação e gravação dos espectros foram efetuados pelo software ESAWIN, da mesma empresa fabricante do espectrômetro.

Figura 4.2: Representação esquemática do arranjo experimental.

O software ESAWIN, além de interfacear os equipamentos, controla o tempo de atraso entre o pulso laser e o início da aquisição do espectro, e o tempo de integração do sinal. Também permite uma pré-análise espectroscópica, identificando as linhas de emissão

eletrônica dos átomos e íons, por comparação com um banco de dados interno, que pode ser personalizado.

4.3 Análise experimental

Uma vez obtido experimentalmente o espectro de emissão eletrônica do plasma, a identificação dos picos no espectro e associação destes com emissões eletrônicas devido a transições do espectro atômico ou iônico, foi executada pelo programa ESAWIN (Figura 4.3). Este programa permite apenas a identificação das emissões eletrônicas, sem que estas informações possam ser gravadas, apresentando em uma tabela periódica os elementos que apresentam o maior número de transições observadas através de uma escala de cor (mais escuro para o mais claro representa mais para menos linhas observadas).

A gravação das informações espectrais importantes para a análise espectroscópica do plasma foi possibilitada pela personalização do arquivo ROI (“Region of Interest”). A dificuldade em usar esta ferramenta está no fato de que as transições, que se deseja monitorar, devem ser inseridas uma a uma neste arquivo e sem o conhecimento prévio da presença da transição no espectro.

Foi então programada uma planilha eletrônica de cálculo para a análise dos espectros. Os parâmetros espectroscópicos necessários para todos os cálculos (probabilidade de transição, degenerescência e energia dos níveis da transição) foram obtidos de tabelas nos sites do NIST [39] e Kurucz [40]. Todos estes passos estão explicados mais detalhadamente nas próximas seções.

Figura 4.3: Espectro com identificação dos picos executada pelo programa ESAWIN.

4.3.1 Região de Interesse, ROI (“Region of Interest”)

A utilização do software ESAWIN sem qualquer modificação, para a análise espectral, impossibilita a gravação de informações espectrais importantes para a caracterização do plasma gerado. Desta forma, para padronizar e agilizar a metodologia de análise dos espectros foi modificado, para esta análise, o que se chama “arquivo ROI”, ou Região de Interesse, personalizando-o para as amostras analisadas.

O arquivo ROI possibilita estabelecer pequenas regiões de interesse, em torno de uma transição atômica ou iônica, em um espectro. Estas regiões foram escolhidas observando-se diversos espectros e avaliando quais as transições, tanto atômicas quanto iônicas, foram observadas nos espectros.

Foram incluídas, nesta modificação, todas as transições observadas em pelo menos um dos espectros, de forma a se obter um arquivo ROI geral, que pôde ser aplicado a todas as moedas. Assim, o mesmo arquivo ROI pôde ser utilizado em diversos espectros, fornecendo de forma rápida parâmetros essenciais para a caracterização do plasma. Esta possibilidade de ser utilizado em diversos espectros é que possibilita a padronização e agilidade na análise.

Aplicando-se o arquivo ROI a um espectro, são gerados uma série de pequenos espectros em regiões menores, ao redor das transições selecionadas (Figura 4.4). Com a aplicação do arquivo ROI sobre um espectro, é possível gravar como saída parâmetros

necessários para a caracterização do plasma como a intensidade integrada e a largura a meia altura (Figura 4.5).

É importante ressaltar que a simples construção e aplicação do arquivo ROI não faz uma análise completa do plasma, pois ele somente extrai informações preliminares do espectro de emissão, sendo necessária ainda uma análise posterior (que se vale das informações extraídas pelo arquivo ROI) para conclusões a respeito do plasma e da amostra.

Figura 4.4: Arquivo ROI gerado para análise dos espectros; apresenta pequenos espectros ao redor das transições selecionadas.

Figura 4.5: Saída do arquivo ROI com informações relevantes para as análises posteriores.

4.3.2 Determinação da Temperatura de Excitação Eletrônica do Plasma; “Plot de Boltzmann”

Devido às características dos detectores utilizados em LIBS, a intensidade integrada da linha de emissão espontânea (número de transições por unidade de volume por unidade de tempo) pode ser escrita pela Equação 4.1 [33] utilizando a distribuição de Boltzmann:

$$I_{ij} = n_i^s A_{ij} = \frac{A_{ij} g_i}{U^s(T)} n^s e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (4.1)$$

onde n_i^s é a população eletrônica no nível excitado i dada pela Equação 3.6 e A_{ij} é a probabilidade de transição dada pela Equação 3.2.

Considerando que a intensidade integrada em contagens ($\overline{I_{ij}}$) é proporcional a I_{ij} , pode-se estabelecer a equação 4.2:

$$\overline{I_{ij}} = F I_{ij} \quad (4.2)$$

onde F é um fator de proporcionalidade que leva em conta a eficiência óptica do sistema de coleta, a densidade e o volume do plasma.

Tomando o logaritmo natural da equação 4.1, combinado com a equação 4.2, pode-se escrever a equação 4.3:

$$\ln \left(\frac{\overline{I_{ij}}}{A_{ij}g_i} \right) = \ln \left(\frac{F n^s}{U^s(T)} \right) - \frac{E_i}{kT} \quad (4.3)$$

Portanto, medindo a intensidade integrada da transição, pode-se construir o que se conhece por "Plot de Boltzmann", que nada mais é que a linearização da equação de Boltzmann, tomando o lado esquerdo da equação 4.3 em função de E_i (energia do estado superior da transição observada).

Como resultado, o coeficiente angular (m) é igual a $-1/kT$, e desta forma a temperatura do plasma pode ser determinada sem que se conheça F , n_s e $U^s(T)$.

Finalmente podemos escrever a expressão para o cálculo da temperatura como:

$$T = -\frac{1}{km} \quad (4.4)$$

4.3.3 Determinação das concentrações elementares; CF-LIBS ("Calibration Free LIBS")

Usualmente em química analítica são utilizadas curvas de calibração (exemplo na Figura 4.6) do sinal analítico em função da concentração da espécie atômica de interesse. Para tanto, faz-se necessário a construção de padrões, com concentrações variando na região de interesse e na mesma matriz do material a ser analisado.

Figura 4.6: Exemplo de curva de calibração utilizada para determinação analítica da concentração de alumínio medindo-se a área da emissão em 394,4nm.

A construção de curvas de calibração limita a praticidade e rapidez da técnica LIBS, pois de alguma forma é necessário se conhecer a amostra estudada para construção de tais padrões. No estudo de materiais de interesse histórico cultural, onde não se conhece, a priori, a amostra por completo, este tipo de tratamento torna-se inviável, sendo necessário a introdução de outra forma de tratamento.

Em 1998, Ciucci *et al* [41] propuseram uma nova abordagem para o tratamento analítico do espectro de emissão do plasma sem a necessidade de padrões ou curvas de calibração para ser utilizada com a técnica LIBS, denominada CF-LIBS (“Calibration Free LIBS”). A idéia consiste em compensar os efeitos de matriz aplicando-se as equações básicas derivadas da condição de Equilíbrio Termodinâmico Local, para tornar cada medida auto-consistente e evitar a necessidade de comparação com curvas de calibração ou amostras de referência.

O método assume os mesmos requisitos assumidos na técnica LIBS: o plasma está em regime de Equilíbrio Termodinâmico Local, em equilíbrio estequiométrico com a amostra, e deve ser opticamente fino (a profundidade óptica é pequena e a transparência é alta). Devido ao requisito de ser opticamente fino, uma escolha apropriada das transições observadas deve ser realizada.

Para que o método possa ser utilizado devem ser medidas pelo menos duas linhas de emissão de uma mesma espécie, para que a temperatura do plasma possa ser calculada, e pelo menos uma linha (atômica e iônica), com os parâmetros espectroscópicos conhecidos, dos demais elementos constituintes do plasma.

O coeficiente linear (q) decorrente da mesma linearização da distribuição de Boltzmann utilizada para o cálculo da temperatura de excitação eletrônica do plasma (equação 4.3), é igual a:

$$q^s = \ln \left(\frac{F n^s}{U^s(T)} \right) \quad (4.5)$$

Fazendo manipulações matemáticas simples, a concentração da espécie s , atômica ou iônica pode ser calculada pela equação 4.6:

$$n^s = \frac{1}{F} U^s(T) e^{q^s} \quad (4.6)$$

A concentração total da espécie s é dada pela soma das concentrações atômicas e iônicas desta (equação 4.7).

$$n_{total}^s = n_{atm}^s + n_{ion}^s \quad (4.7)$$

A determinação do fator F se faz por uma normalização, pois a soma de todas as concentrações deve ser igual a 1 (100%), pode-se escrever então a equação 4.8:

$$\sum_s n^s = \frac{1}{F} \sum_s U^s(T) e^{q^s} = 1 \quad (4.8)$$

4.3.4 Determinação da Densidade Eletrônica pelo método do alargamento Stark

Utilizando a Equação 3.22 do alargamento Stark, é possível calcular a densidade eletrônica ne do plasma. Para tal é necessário utilizar o parâmetro de impacto do elétron (w) tabelado por Griem [42], e fazendo um ajuste lorentziano à emissão da transição observada adquirir o valor da largura à meia altura ($\Delta\lambda_{Stark}$). Reescrevendo então a Equação 3.22 de forma a obter a densidade eletrônica do plasma obtemos a Equação 4.9.

$$n_e = \frac{\Delta\lambda_{Stark} 10^{16}}{2w} \quad (4.9)$$

4.3.5 Determinação da Temperatura de Ionização e a Densidade Eletrônica do plasma pelo método de Saha - Boltzmann

A distribuição de Saha (Equação 3.11) combinada com a distribuição de Boltzmann (equação 4.1) pode ser usada para determinar a temperatura de ionização e a densidade eletrônica do plasma através de uma linearização [33]. Para tal foi tomado o logaritmo natural desta combinação de equações (conhecido como distribuição de Saha - Boltzmann) (Equação 4.10):

$$\ln \left(\frac{I_{ij}^{II} A_{mn}^I g_n^I}{I_{mn}^I A_{ij}^{II} g_i^{II}} \right) = \ln \left(\frac{2(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{n_e h^3} \right) - \left(\frac{E_{ion} - \Delta E_{ion} + E_i^{II} - E_m^I}{kT} \right) \quad (4.10)$$

Desta forma as possíveis combinações das transições iônicas e atômicas observadas são utilizadas para construir o que se denomina “Plot de Saha - Boltzmann”, ao qual é realizado um ajuste de reta para desta forma obter o valor da temperatura de ionização (através do coeficiente angular do ajuste de reta) e a densidade eletrônica (através do coeficiente linear do ajuste de reta).

4.3.6 Planilha de Cálculo

Com objetivo de automatizar o cálculo da temperatura, da densidade e da concentração dos elementos constituintes do plasma, uma planilha de cálculo foi programada em Excel® tendo como entrada os dados provenientes da aplicação do arquivo ROI sobre o espectro de interesse. Nesta planilha foram incluídos todos os parâmetros espectroscópicos (probabilidade de transição, degenerescência e energia do nível superior da transição), foram implementadas as rotinas de cálculo para a linearização da equação de Boltzmann e de Saha, e pelo método dos mínimos quadrados (MMQ) foram ajustadas retas aos “Plots de Boltzmann”.

O ajuste pelo MMQ de retas aos dados fornece uma incerteza do ajuste muito menor que um ajuste realizado pelo software científico Origin, pois o Origin utiliza uma rotina recursiva de ajustes não lineares, o que acumula as incertezas. Já quando se utiliza o MMQ no caso particular de ajuste de reta, este se reduz a uma forma direta (não recursiva) reduzindo as incertezas do ajuste.

Cada conjunto de pontos experimentais de diferentes átomos e íons receberam um ajuste MMQ e os coeficientes angular e linear foram então utilizados para cálculo das temperaturas e concentrações dos elementos do plasma. Desta forma, bastava modificar os dados de entrada que automaticamente os cálculos eram refeitos.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste trabalho foram utilizadas moedas do período histórico conhecido como “Estado Novo”, mais especificamente as moedas de Um Cruzeiro de 1945 e Mil Réis de 1939. Apesar de seu valor histórico, as moedas de Um Cruzeiro de 1945 são mais facilmente encontradas que as de Mil Réis de 1939. Esta maior disponibilidade viabiliza a utilização da moeda de Um Cruzeiro de 1945 para realização de todas as medições prévias, permitindo a determinação da energia do pulso laser e dos tempos de atraso e de integração do sinal após a geração do plasma, mais adequados para este tipo de amostra.

5.1 Otimização da razão sinal - ruído

Inicialmente foram medidos os espectros de emissão eletrônica, do plasma gerado na moeda de Um Cruzeiro de 1945, utilizando o aparato experimental descrito na seção 4.2, variando-se a energia do pulso laser (25, 50, 75, 100mJ), os tempos de atraso entre o pulso laser e o início da aquisição do sinal (600ns, 1, 2, 5 e 10 μ s) e o tempo de integração do sinal (500 ns, 2 e 5 μ s).

Para retirar o máximo de informações confiáveis do espectro de emissão do plasma medido e, por conseguinte, informações da amostra em estudo, foi necessário otimizar os tempos envolvidos na aquisição destes espectros (tempo de atraso e de integração) através da razão sinal-ruído da intensidade da emissão. Para tanto, foram utilizadas as moedas de Um Cruzeiro de 1945, analisando-se os espectros após dois pulsos do laser.

Foram analisadas as razões sinal-ruído de todos os espectros de emissão eletrônica do plasma gerado com energia de 25, 50, 75 e 100mJ, nos tempos de atraso entre o pulso laser e o início da integração do sinal (600ns, 1, 2, 5, 10 μ s) e tempos de integração do sinal espectral (500ns, 2, 5 μ s), utilizando a emissão do Cobre 213,598nm por estar em

uma região que apresenta maior ruído. As Tabelas 5.1 à 5.4 apresentam os valores das razões sinal-ruído obtidos.

Tabela 5.1: Razão sinal-ruído dos espectros de emissão do plasma gerado com pulso laser de energia de 100mJ.

Tempo de integração	Tempo de atraso		
	500ns	2 μ s	5 μ s
600ns	10,55	9,42	13,90
1 μ s	15,58	34,29	15,91
2 μ s	0,89	1,74	2,07
5 μ s	8,19	2,96	2,51
10 μ s	2,92	6,12	2,24

Tabela 5.2: Razão sinal-ruído dos espectros de emissão do plasma gerado com pulso laser de energia de 75mJ.

Tempo de integração	Tempo de atraso		
	500ns	2 μ s	5 μ s
600ns	-	-	-
1 μ s	14,91	43,13	24,80
2 μ s	11,00	34,34	26,17
5 μ s	14,93	9,40	17,39
10 μ s	3,57	2,50	3,37

Tabela 5.3: Razão sinal-ruído dos espectros de emissão do plasma gerado com pulso laser de energia de 50mJ.

Tempo de integração	Tempo de atraso		
	500ns	2 μ s	5 μ s
600ns	-	-	-
1 μ s	18,64	30,17	31,41
2 μ s	9,25	27,05	29,11
5 μ s	4,73	3,38	17,14
10 μ s	3,04	2,30	2,19

Tabela 5.4: Razão sinal-ruído dos espectros de emissão do plasma gerado com pulso laser de energia de 25mJ.

Tempo de integração	Tempo de atraso		
	500ns	2 μ s	5 μ s
600ns	-	-	-
1 μ s	23,10	54,08	36,75
2 μ s	8,56	18,90	34,92
5 μ s	2,59	9,51	16,85
10 μ s	2,84	3,61	4,00

Em todos os casos, os tempos que apresentaram a maior razão sinal ruído foram 1 μ s e 2 μ s para os tempos de integração e de atraso, respectivamente. O valor de energia otimizado escolhido foi 25mJ, neste caso não somente pela melhora da razão sinal-ruído (Tabela 5.4), mas também pelo menor dano causado à amostra, que pôde ser verificado por simples inspeção visual.

Desta forma foi estabelecida a utilização de 25mJ de energia do laser (correspondente a uma irradiância de $3 \cdot 10^{10} W cm^{-2}$ para o sistema óptico utilizado), 2 μ s de tempo atraso entre o pulso laser e o início da aquisição do sinal espectroscópico, e 1 μ s de tempo de integração do sinal espectroscópico, para todas as medidas posteriores e análises para caracterização do plasma. Só após a determinação destes parâmetros é que foram realizadas medidas do espectro de emissão eletrônica da moeda de Mil Réis de 1939.

A Figura 5.1 apresenta a imagem da tela de apresentação do software de aquisição

com os espectros de emissão eletrônica do plasma para os tempos otimizados e energias de 25 a 100mJ.

Figura 5.1: Imagem da tela de apresentação do software de aquisição com os espectros de emissão do plasma gerado para energias de pulso de 25mJ, 50mJ, 75mJ, 100mJ, e tempo de atraso e de integração de $2\mu\text{s}$ e $1\mu\text{s}$, respectivamente

A otimização da razão sinal-ruído seleciona um intervalo temporal para análise do plasma, e devido às características temporais das emissões atômicas e iônicas, este intervalo pode definir quais das emissões são preponderantes. No entanto para o caso de $1\mu\text{s}$ ambas emissões são observadas. Se a otimização da razão sinal-ruído selecionasse tempos de atraso maiores, como por exemplo 5 ou $10\mu\text{s}$, a informação sobre as emissões iônicas poderia estar comprometida, pois estas emissões não estariam presentes no espectro.

5.2 Quantificação do volume do dano utilizando técnica OCT

Para mensurar o dano causado pelo laser à superfície das moedas e determinar a espessura das camadas analisadas, foi utilizado o sistema OCT [43] comercial da ThorLabs modelo OCP930SR com resolução axial de $6,2\mu\text{m}$, que permitiu reconstruir a imagem em três dimensões (3D) da superfície da moeda.

Foi utilizada a moeda de Mil Réis de 1939 após ser ablacionada por três pulsos laser sobre o mesmo ponto, com energia otimizada de 25mJ. A Figura 5.2 apresenta, em

três vistas, uma das imagens gerada pela técnica OCT do dano causado ao material nesta moeda. Estas imagens são processadas computacionalmente, dando origem a uma reconstrução 3D (Figura 5.3) do material ao redor do dano causado.

Foi determinado o volume do dano ($8.10^{-3}mm^3$) equivalente a $54\mu g$ de material, atingindo $120\mu m$ de profundidade após três pulsos do laser. Com isso podemos assumir, para efeito de estudo estratigráfico, que cada pulso laser remove uma camada de $40\mu m$. O diâmetro do dano causado à moeda foi de cerca de $200\mu m$.

Figura 5.2: Vistas Frontal, Superior e Lateral do dano causado ao material da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

Figura 5.3: Imagem da reconstrução 3D do material em torno do dano causado sobre a superfície da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

5.3 Quantificação da concentração de materiais de forja utilizando AAN

Para determinar a concentração do material de forja das moedas de Um Cruzeiro de 1945 e verificar sua concordância com seu valor nominal, foi utilizada a técnica de análise por ativação neutrônica. Foram utilizados: o reator IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) para irradiar o material da moeda, um detector HPGe (Germânio hiperpuro) Ortec GEM60195, conectado a um amplificador para espectrometria Ortec 572, e a saída deste, conectada a um analisador multicanal Ortec 919e, funcionando em 4096 canais. A razão entre a massa de Alumínio e Cobre determinada foi: $Al/Cu = 0,0811 (9)$, em outras palavras, se cada 100g de moeda contiver exatamente 92,50(8)g de Cobre, conterà 7,50(8) g de Alumínio. O valor encontrado utilizando a técnica de AAN confirma o valor nominal determinado pelo decreto-lei para a forja da moeda.

5.4 Análise Espectroscópica Qualitativa

A moeda de Um Cruzeiro de 1945 utilizada apresentava uma uniformidade, por inspeção visual, em seu aspecto de conservação, e por não apresentar possíveis regiões com características distintas, foi escolhida para realização do estudo em camadas mais profundas (foram estudadas camadas de 40, 80, 120, 160, 200 e $400\mu m$ de profundidade) e comparação da concentração obtida com medidas realizadas utilizando outra técnica de análise.

Já a moeda de Mil Réis de 1939 utilizada, apresentava, por inspeção visual, regiões de diferentes tonalidades que, *a priori*, foram consideradas como tendo origem em diferentes tipos de deterioração ou deposição de impurezas sobre o material de forja das moedas. Desta forma foram realizadas amostragens em quatro regiões que apresentavam características visuais diferentes, estas regiões foram denominadas de: Pátina, Desgaste, Anversot e Reverso, apresentadas na Figura 5.4.

Figura 5.4: Regiões estudadas da moeda de Mil Réis de 1939.

De cada uma das regiões estudadas da moeda (Pátina, Desgaste, Reverso e Anverso) foram realizadas medidas do espectros de emissão eletrônica do plasma de três pulsos laser incididos sobre o mesmo ponto na amostra, permitindo a análise estratigráfica de três camadas (40, 80 e 120 μm de profundidade). A imagem da tela do programa de aquisição com os espectros de emissão eletrônica (entre 203 e 230nm; região com maior número de emissões observadas) destas três camadas estão reunidos na Figura 5.5 com algumas linhas espectrais associadas a transições atômicas e iônicas realizadas pelo próprio programa de aquisição de dados.

Figura 5.5: Espectros do plasma, entre 203 e 230 nm, gerados pelos três pulsos laser incididos sobre a moeda de Mil Réis de 1939 na região de pátina.

Uma verificação inicial do espectro permite notar que a proporção entre elementos modifica-se quando se penetra na amostra. Enquanto a intensidade de emissão do Cobre (Figura 5.6) aumenta, a de Cálcio (Figura 5.7) diminui, revelando previamente que ao se penetrar na amostra, a concentração de elementos do material de forja aumenta e a de elementos de deposição diminui. Este comportamento pode ser melhor visualizado com o auxílio da Figura 5.8, que apresenta a intensidade destas emissões em função da profundidade da camada.

Figura 5.6: Variação da intensidade da linha de emissão de Cobre com a variação do número de pulsos.

Figura 5.7: Variação da intensidade da linha de emissão de Cálcio com a variação do número de pulsos.

Figura 5.8: Variação da intensidade medida para os elementos do material de forja e de incrustação (Cobre 210,479nm e Cálcio 393,366nm, respectivamente).

Através de análise prévia realizada pelo software ESAWIN, foram identificadas emissões espectrais correspondentes a impurezas, elementos diferentes daqueles constituintes do material principal da forja (Cu, Al e Zn). A Tabela 5.5 apresenta todos os elementos cujas emissões foram identificadas nos espectros (mesmo que o elemento tenha aparecido apenas em uma amostra). Esta análise prévia foi importante para determinar as transições que foram utilizadas para editar o arquivo ROI utilizado em toda a análise quantitativa.

Tabela 5.5: Elementos cujas emissões foram identificadas nos espectros de emissão das moedas, elementos constituintes da material de forja nominal e possíveis impurezas ou incrustações identificadas.

Material da Forja	Possíveis impurezas ou incrustações	
Cu	Ca	Ti
Al	Na	Mn
Zn	Mg	B
	Fe	Si
	Ni	

As transições escolhidas para editar o arquivo ROI utilizado em todas as análises quantitativas posteriores estão apresentadas na Tabela 5.6. É importante ressaltar que esta tabela apresenta todas as transições que foram observadas pelo menos uma vez em um dos espectros de emissão eletrônica, e não necessariamente todas as transições têm de ser utilizadas simultaneamente.

Tabela 5.6: Transições observadas no espectro de emissão eletrônica do plasma; Z é grau de ionização do elemento, Z=I corresponde a átomos neutros e Z=II íons uma vez ionizados.

Elemento	Z	Comprimento de onda (nm)	Elemento	Z	Comprimento de onda (nm)
Cu	II	204,380	Mg	II	279,553
	II	213,598		II	280,270
	I	218,171		I	285,213
	II	219,226	Fe	II	258,588
	II	224,262		II	259,837
	II	224,699		II	259,940
	I	324,755		II	261,187
	I	327,396		II	262,567
	I	515,323		II	262,829
	I	521,820		II	275,572
Al	I	308,215	Ni	I	296,690
	I	309,271		I	371,993
	I	394,403		I	385,991
	I	396,153		I	430,791
Zn	II	202,547		II	231,604
	II	206,200		II	300,249
	I	213,855		I	341,476
	II	255,796		I	351,505
	I	330,259		I	352,454
	I	334,502		I	356,637
	I	472,216	Ti	II	307,865
	I	481,053		II	308,803
Ca	II	393,367		II	323,452
	II	396,847		II	334,903
Na	I	589,592		II	336,121
	I	588,995		II	337,280
Si	I	221,669		II	338,376
	I	243,516		I	399,864
	I	250,690		I	499,951
	I	251,433	Mn	II	257,610
	I	251,612		II	259,373
	I	251,921		II	260,569
	I	252,412		I	279,827
	I	252,852		II	294,921
	I	263,131		I	403,075
	I	288,158	B	I	249,678
				I	249,773

5.5 Análise Espectroscópica Quantitativa

Para realizar uma comparação confiável entre os resultados obtidos a partir dos espectros e garantir a reprodutibilidade da técnica LIBS, o plasma gerado necessita estar nas mesmas condições de temperatura e densidade eletrônica nas várias amostragens. Sendo assim, a determinação da temperatura e densidade eletrônica do plasma é uma etapa importante deste trabalho.

5.5.1 Determinação da Temperatura de excitação pelo “Plot de Boltzmann”

A temperatura de excitação eletrônica do plasma foi determinada aplicando a Equação 4.3 às transições observadas do Cobre atômico neutro (Cu I) para temperatura de excitação eletrônica atômica, e do Cobre uma vez ionizado (Cu II) para a temperatura de excitação eletrônica iônica. Foram utilizadas as transições do Cobre, pois foi o elemento que apresentou maior número de transições observadas na maioria dos espectros medidos e é componente majoritário do material de forja.

Para tanto, foi aplicado aos espectros, referentes à cada camada analisada, o arquivo ROI personalizado (descrito na seção 4.3.1), obtendo assim as intensidades de emissão integradas, para cada linha selecionada. Essas intensidades integradas foram utilizadas na planilha de cálculo programada para realizar ajustes de retas pelo método dos mínimos quadrados.

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam os ajustes de reta, pelo método dos mínimos quadrados, cujos coeficientes angulares foram utilizados para determinação da temperatura de excitação eletrônica atômica e iônica do plasma gerado na moeda de Um Cruzeiro de 1945 nas camadas analisadas.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.9: “Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão do Cu I e Cu II; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μm de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.10: “Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão do Cu I e Cu II; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 160, 200 e 400 μm de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

A Tabela 5.7 apresenta os valores de temperatura de excitação eletrônica determinadas para a moeda de Um Cruzeiro de 1945.

Tabela 5.7: Temperaturas de excitação eletrônica atômica e iônica calculadas para a moeda de Um Cruzeiro de 1945 em cada camada analisada.

Camada (μm)	Temperatura de excitação eletrônica	
	Atômica (K)	Iônica (K)
40	12474 (4)	6479 (5)
80	10039 (3)	7375 (3)
120	10010 (4)	7219 (4)
160	9070 (12)	7068 (4)
200	8663 (12)	7237 (5)
400	9084 (34)	7249 (11)

O mesmo procedimento utilizado para a determinação da temperatura de excitação eletrônica do plasma gerado na moeda de Um Cruzeiro de 1945 foi utilizado para a moeda de Mil Réis de 1939. Os ajustes de reta, pelo método dos mínimos quadrados, utilizados para a determinação da temperatura de excitação eletrônica do plasma gerado na moeda de Mil Réis de 1939, em todas as regiões e camadas analisadas, estão apresentados nas Figuras 5.11 a 5.14.

Pela análise das Figuras 5.9 e 5.10, a partir da camada de $80\mu\text{m}$ de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945, as duas retas ajustadas (às transições atômicas e iônicas) apresentam inclinações semelhantes, enquanto nas Figuras 5.11 à 5.14 (moeda de Mil Réis de 1939) e na Figura 5.9a (moeda de Um Cruzeiro de 1945), nota-se que os coeficientes angulares das retas, atômicas e iônicas, diferem significativamente. As diferentes inclinações acarretam valores diferente de coeficiente angular, e conseqüentemente das temperaturas de excitação eletrônicas determinadas.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.11: “Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão do Cu I e Cu II; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μm de profundidade da região de Pátina da moda de Mil Réis de 1939.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.12: “Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão do Cu I e Cu II; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μm de profundidade da região de Desgaste da moda de Mil Réis de 1939.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.13: “Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão do Cu I e Cu II; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μm de profundidade da região de Anversot da moda de Mil Réis de 1939.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.14: “Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão do Cu I e Cu II; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μm de profundidade da região de Reverso da moda de Mil Réis de 1939.

A Tabela 5.8 apresenta, os valores de temperatura de excitação eletrônica atômica e iônica determinada em cada camada analisada a partir dos coeficientes angulares das retas ajustadas utilizando a Equação 4.4, que relaciona o coeficiente angular do ajuste e a temperatura de excitação eletrônica.

Tabela 5.8: Temperaturas de excitação eletrônica atômica e iônica calculadas para as quatro regiões da moeda de Mil Réis de 1939 em cada camada analisada.

Região da Moeda	Camada (μm)	Temperatura de excitação eletrônica	
		Atômica (K)	Iônica (K)
Pátina	40	10865 (6)	6414 (9)
	80	10827 (4)	7184 (5)
	120	9780 (3)	6336 (5)
Desgaste	40	8066 (11)	6273 (7)
	80	9406 (3)	6154 (2)
	120	8904 (4)	6646 (3)
Reverso	40	12964 (7)	7390 (16)
	80	13187 (3)	7474 (6)
	120	12814 (3)	7448 (5)
Anverso	40	11245 (7)	5547 (8)
	80	10813 (3)	7107 (4)
	120	10740 (3)	7291 (3)

Com a utilização de uma planilha de cálculo para o ajuste de retas pelo método dos mínimos quadrados, a incerteza relacionada às medidas de temperatura são inferiores às encontradas na literatura. No entanto, utiliza-se a hipótese de que os plasmas gerados dentro das mesmas condições experimentais devem estar nas mesmas condições, tendo variações provenientes de fontes externas que não podem ser controladas.

Desta forma, a temperatura de excitação eletrônica sofre uma variação média de 5% em cada camada analisada. Portanto a utilização de métodos não lineares, usualmente utilizados, para a determinação da temperatura eletrônica de excitação mascara a influência de fontes externas de erros.

5.5.2 Determinação das concentrações elementares pelo “Plot de Boltzmann” e CF-LIBS (“Calibration Free LIBS”)

Utilizando-se a mesma metodologia aplicada aos “Plots de Boltzmann” para o cálculo da temperatura de excitação eletrônica, pôde-se determinar a concentração de cada elemento presente no plasma, através do método descrito na seção 3.3.3, tomando-se, desta vez, o valor do coeficiente linear do ajuste de reta ao invés do coeficiente angular.

A Figura 5.15 apresenta o “Plot de Boltzmann” obtido para as transições observadas do espectro de emissão do plasma gerado na moeda de Um Cruzeiro de 1945 a $400\mu\text{m}$ de profundidade, com ajuste de reta do qual é retirado o coeficiente linear para o cálculo das concentrações elementares. As concentrações determinadas nestas condições estão apresentadas na Tabela 5.9.

Figura 5.15: “Plot de Boltzmann” utilizando as linhas de emissão dos elementos Cu, Al e Zn da moeda de Um Cruzeiro de 1945 a $400\mu\text{m}$ de profundidade.

Tabela 5.9: Concentração da moeda de Um Cruzeiro de 1945 a $400\mu\text{m}$ de profundidade.

Elemento	Concentração a $400\mu\text{m}$ (%)
Cu	99,96 (19)
Al	0,040 (19)
Zn	0,0042 (8)

Nota-se através dos ajustes da Figura 5.15 que o coeficiente angular da reta ajustada às transições do Zinco iônico difere significativamente nas demais. Isso se deve à proximidade

entre as energias dos estados superiores destas transições observadas, que se afetadas de alguma forma, podem desviar o valor do coeficiente angular da reta (ou a temperatura de excitação eletrônica do plasma) de seu valor real. Por conseguinte o valor do coeficiente linear também é alterado, desviando o valor da concentração calculada (Tabela 5.9) de seu valor real. Para alguns elementos foram observadas apenas transições de níveis superiores próximos aos níveis de Rydberg devido as temperaturas de excitação eletrônica atingidas pelo plasma e o valor do potencial de ionização do elemento, evidenciando ainda mais este comportamento.

Também é conhecido que para se realizar um ajuste de reta são necessários ao menos dois pontos, porém alguns elementos possuíam apenas uma transição observada (como o Zinco atômico na Figura 5.15) ou ainda transições provenientes do mesmo nível de energia ou extremamente próximos (como o Zinco iônico na Figura 5.15), impossibilitando o ajuste de reta ou um ajuste confiável.

Para solucionar esse problema e reduzir a variação devido às incertezas no ajuste linear, foi realizado o procedimento de ajuste de reta às transições observadas para o Cobre - elemento principal da amostra com maior número de transições observadas - e então aos pontos referentes a outros elementos (tanto atômico quanto iônico) foram ajustadas outras retas utilizando-se o mesmo coeficiente angular da reta ajustada ao Cobre, deixando livre apenas o coeficiente linear, em outras palavras foram ajustadas retas paralelas à reta ajustada ao Cobre.

Às espécies atômicas foram utilizados o coeficiente angular do ajuste de reta realizado às transições observadas do espectro do Cobre atômico, já às espécies iônicas utilizou-se o coeficiente angular do ajuste de reta realizado às transições observadas do espectro do Cobre iônico. Estes coeficientes angulares são os mesmos utilizados na seção 5.5.1 para o cálculo da temperatura de excitação eletrônica do plasma.

Este procedimento está fundamentado na condição de Equilíbrio Termodinâmico Local, pois supõem-se que espécies atômicas possuam a mesma temperatura e espécies iônicas também possuam a mesma temperatura, uma vez que o coeficiente angular da reta ajustada é inversamente proporcional à temperatura de excitação.

A Figura 5.16 apresenta os “Plot de Boltzmann”, da primeira camada estratigráfica de 40 μ m de profundidade, e os ajustes de retas realizados para obtenção dos coeficientes lineares para a determinação das concentrações elementares da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

(a)

(b)

Figura 5.16: “Plot de Boltzmann” para determinação da concentração elementar na camada de $40\mu\text{m}$ da moeda de Um Cruzeiro de 1945; (a) e (b) correspondem às transições atômicas e iônicas, respectivamente.

Pode-se notar que, devido ao fato de a temperatura de excitação eletrônica iônica ser menor que a atômica, o coeficiente angular das retas ajustadas às transições iônicas é maior que o coeficiente angular das retas ajustadas às transições atômicas. Este comportamento faz com que o coeficiente linear das retas ajustadas às transições iônicas também seja maior que o coeficiente linear das retas ajustadas às transições atômicas. Portanto, para a determinação das concentrações elementares, a componente iônica terá peso maior que o da componente atômica.

O mesmo procedimento de ajuste linear foi aplicado a todas as demais camadas analisadas da moeda de Um Cruzeiro de 1945, adquirindo os coeficientes lineares dos ajustes de retas para a determinação das concentrações elementares. A Tabela 5.10 apresenta as concentrações determinadas pelo método CF-LIBS nas camadas analisadas da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

Tabela 5.10: Concentração dos constituintes da moeda de um Cruzeiro de 1945 nas camadas analisadas.

Elemento	Concentração (%)					
	40 μ m	80 μ m	120 μ m	160 μ m	200 μ m	400 μ m
Cu	97,5 (12)	95,8 (5)	97,1 (7)	97,8 (8)	97,6 (9)	97,2 (19)
Al	0,0442 (6)	0,2185 (10)	0,1222 (8)	0,0763 (19)	0,100 (11)	0,046 (22)
Zn	1,19 (19)	2,21 (14)	1,95 (14)	1,95 (17)	2,1 (6)	2,7 (5)
Ca	0,1412 (34)	0,0944 (21)	0,034 (5)	0,0115 (23)	0,0090 (16)	-
Na	0,003562 (18)	0,002898 (32)	0,001812 (30)	-	-	-
Mg	0,338 (6)	0,2130 (21)	0,0820 (12)	0,0298 (8)	0,0189 (8)	-
Fe	0,77 (8)	0,66 (7)	0,25 (11)	-	-	-
Ti	-	0,25 (5)	0,174 (39)	0,14 (14)	0,16 (9)	-
Mn	0,0107 (18)	-	0,0224 (22)	-	-	-
Si	0,0151 (14)	0,51 (10)	0,22 (4)	-	-	-

Comparando o resultado obtido pelo método CF-LIBS, da camada de 400 μ m de profundidade, houve uma melhor concordância, considerando as incertezas, entre o valor da concentração de Cobre e Zinco com o valor nominal do decreto-lei, no entanto o valor determinado para o Alumínio é divergente, tanto do valor nominal quanto do determinado por AAN (seção 5.3).

O comportamento inicialmente previsto, na análise qualitativa seção 5.4, de diminuição da concentração elementar de impurezas pode ser observado na Tabela 5.10. No entanto, a concentração de Cobre se mantém estatisticamente constante. Para evidenciar este comportamento, a Figura 5.17a apresenta as concentrações de Cálcio (Ca) e Cobre (Cu) em função da profundidade das camadas estratigráficas. As Figuras 5.17b e 5.17c apresentam a variação das concentrações do Zinco (Zn) e do Alumínio (Al), elementos do material de forja da moeda, e das concentrações de Magnésio (Mg) e Sódio (Na), elementos de incrustação nas moedas, em função da profundidade.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.17: Concentrações elementares de (a) Cobre (Cu) e Cálcio (Ca), (b) Alumínio (Al) e Magnésio (Mg), (c) Zinco (Zn) e Sódio (Na), na moeda de Um Cruzeiro de 1945.

O Alumínio, dentre os elementos constituintes do material de forja, é o que possui a menor energia de ionização (5,98eV contra 7,73eV do Cobre e 9,39eV do Zinco), portanto é o primeiro a ser ionizado e ficando com a maior parte de sua concentração no estado ionizado. Porém os níveis de energia do estado uma vez ionizado do Alumínio são muito mais altos que os do Cobre ou Zinco, e as emissões de transições possíveis estão abaixo de 200nm, fora da faixa espectral observada. Para observação de comprimentos de onda abaixo de 200nm é necessário que a medida espectral seja realizada em vácuo, pois estes comprimentos de onda são fortemente absorvidas pelo ar.

A mesma metodologia foi empregada às emissões observadas do plasma gerado na moeda de Mil Réis de 1939. As Figuras 5.18 à 5.21 apresentam os “Plot de Boltzmann”, da primeira camada de $40\mu\text{m}$ da estratigrafia, com ajustes de retas dos quais foram retirados os coeficientes lineares para o cálculo das concentrações elementares das moedas de Mil Réis de 1939 (nas quatro regiões).

(a)

(b)

Figura 5.18: “Plot de Boltzmann” para determinação da concentração elementar na camada de $40\mu\text{m}$ da moeda de Mil Réis de 1939 na região de Pátina; (a) e (b) correspondem às transições atômicas e iônicas, respectivamente.

(a)

(b)

Figura 5.19: “Plot de Boltzmann” para determinação da concentração elementar na camada de $40\mu\text{m}$ da moeda de Mil Réis de 1939 na região de Desgaste; (a) e (b) correspondem às transições atômicas e iônicas, respectivamente.

(a)

(b)

Figura 5.20: “Plot de Boltzmann” para determinação da concentração elementar na camada de $40\mu\text{m}$ da moeda de Mil Réis de 1939 na região de Anversot; (a) e (b) correspondem às transições atômicas e iônicas, respectivamente.

(a)

(b)

Figura 5.21: “Plot de Boltzmann” para determinação da concentração elementar na camada de $40\mu\text{m}$ da moeda de Mil Réis de 1939 na região de Reverso; (a) e (b) correspondem às transições atômicas e iônicas, respectivamente.

Como no ajuste realizado para a moeda de Um Cruzeiro de 1945, o coeficiente linear das retas ajustadas às transições iônicas (Figuras 5.21b a 5.21b) da moeda de Mil Réis de 1939, também é maior que o coeficiente linear das retas ajustadas às transições atômicas (Figura 5.21a à 5.21a). Assim, na determinação das concentrações elementares, a componente iônica terá novamente maior peso que o da componente atômica.

O mesmo procedimento, de ajuste de reta, foi realizado às demais camadas analisadas da moeda de Mil Réis de 1939, e a Tabela 5.11 apresenta as concentrações elementares determinadas para cada região, em função da profundidade.

Tabela 5.11: Concentração dos constituintes da moeda de mil Réis de 1939 nas quatro regiões nas camadas analisadas.

Elemento	Concentração (%)					
	Pátina			Desgaste		
	40 μ m	80 μ m	120 μ m	40 μ m	80 μ m	120 μ m
Cu	97,3 (20)	96,70 (92)	98,7 (6)	97,0 (16)	97,6 (5)	96,8 (6)
Al	0,0430 (4)	0,1428 (9)	0,01525 (8)	0,1358 (37)	0,06345 (30)	0,151 (5)
Zn	1,40 (17)	2,46 (14)	0,97 (5)	1,41 (18)	1,91 (6)	2,62 (11)
Ca	0,115 (8)	0,053 (5)	0,0178 (15)	0,113 (5)	0,0140 (11)	0,0076 (38)
Na	0,006880 (27)	0,00821 (4)	0,0005607 (32)	0,001730 (17)	0,0002425 (23)	0,000357 (8)
Mg	0,259 (9)	0,1585 (26)	0,0508 (6)	0,155 (4)	0,04039 (45)	0,0225 (5)
Fe	0,27 (6)	0,40 (6)	0,18 (4)	0,45 (9)	0,270 (24)	0,28 (6)
Ni	0,49 (9)	-	-	0,59 (6)	-	-
Ti	0,077 (20)	-	-	-	-	-
Mn	0,0109 (24)	0,047 (6)	0,0294 (25)	0,038 (4)	0,0674 (39)	0,070 (9)
B	0,00363 (25)	-	-	-	-	-
Si	0,0174 (32)	0,024 (4)	-	0,100 (14)	-	-

Elemento	Concentração (%)					
	Reverso			Anverso		
	40 μ m	80 μ m	120 μ m	40 μ m	80 μ m	120 μ m
Cu	87,4 (25)	94,0 (10)	94,47 (82)	98,3 (25)	95,0 (7)	98,2 (6)
Al	1,118 (7)	0,7332 (10)	0,3262 (10)	0,00903 (8)	0,2529 (38)	0,08566 (36)
Zn	3,3 (5)	3,78 (25)	4,08 (24)	1,25 (23)	3,35 (14)	1,40 (6)
Ca	1,15 (6)	0,133 (10)	0,093 (5)	0,059 (4)	0,1678 (27)	0,0240 (8)
Na	0,0612 (4)	0,01344 (12)	0,01016 (10)	0,0005611 (29)	0,006020 (35)	0,001559 (15)
Mg	1,52 (7)	0,252 (4)	0,2188 (32)	0,146 (6)	0,2788 (35)	0,0410 (5)
Fe	3,9 (7)	0,84 (12)	0,60 (8)	0,25 (5)	0,69 (7)	0,19 (4)
Ni	0,042 (8)	-	-	-	-	-
Ti	0,85 (11)	-	-	-	-	0,011 (5)
Mn	0,365 (38)	-	0,173 (13)	0,0226 (32)	0,154 (8)	0,055 (8)
B	-	0,206 (12)	-	-	0,00664 (26)	-
Si	0,285 (16)	0,0118 (7)	0,0293 (26)	0,00226 (25)	0,0447 (32)	0,0055 (14)

O método CF-LIBS permitiu determinar concentrações elementares com incertezas relativas associadas às concentrações elementares determinadas da ordem de 2% do valor da medida em todos os casos, mesmo com variações de concentração que chegam a cinco ordens de grandeza.

Em ambas moedas estudadas, é notório que a concentração de Alumínio está muito aquém de seu valor nominal (Tabela 4.1), fato este confirmado pela análise realizada utilizando-se Análise por Ativação Neutrônica (AAN) para a moeda de Um Cruzeiro de 1945. Esta significativa diferença está relacionada com a energia de ionização do Alumínio.

5.5.3 Determinação da Densidade Eletrônica pelo Alargamento Stark

Dentre as transições observadas nos espectros de emissão obtidos, algumas possuem parâmetro de impacto do elétron tabelado por Griem [42]. Puderam ser utilizadas as transições do dubleto 394,4nm e 396,1nm do Al I para a determinação da densidade eletrônica utilizando-se o método de alargamento Stark.

Como os valores de parâmetro de impacto do elétron (w) foram tabelados em função da temperatura, e somente alguns valores de temperatura são tabelados, foi necessário realizar um ajuste de função para obter valores intermediários. A Figura 5.22 apresenta o ajuste exponencial utilizada para determinar os valores de parâmetro de impacto (w) do elétron para as temperaturas de excitação eletrônica observadas em cada camada analisada, em ambas moedas estudadas.

Figura 5.22: Ajuste exponencial utilizado para aquisição dos valores de parâmetro de impacto do elétron para as temperaturas observadas a cada pulso laser.

Os valores de parâmetro de impacto, calculados pelo ajuste exponencial para cada temperatura de excitação eletrônica atômica obtida, na primeira camada analisada da moeda de Mil Réis de 1939, estão apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Valores dos parâmetros de impacto calculados pela interpolação exponencial.

Região	T (K)	w (nm)
Pátina	10865 (6)	0,01567 (14)
Desgaste	8066 (11)	0.01400 (13)
Reverso	12964 (7)	0.01679 (14)
Anverso	11245 (7)	0.01588 (14)

Usando o crescimento exponencial ajustado, foi possível calcular os valores de parâmetro de impacto para cada temperatura de excitação eletrônica atômica das demais camadas analisadas, tanto da moeda de Um Cruzeiro de 1945 quanto da de Mil Réis de 1939.

Foram então realizados ajustes Lorentzianos às transições observadas de Al I (394,4 e 396,1nm) em cada espectro, visando determinar as larguras destas transições e através da Equação 4.9 determinar a densidade eletrônica do plasma pelo método do alargamento Stark. Os ajustes realizados às transições observadas no espectro de emissão eletrônica do plasma gerado da Um Cruzeiro de 1945 estão apresentados nas Figuras 5.23 e 5.24.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.23: Ajustes Lorentzianos às transições de Al I (394,4 e 396,1nm); (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.24: Ajustes Lorentzianos às transições de Al I (394,4 e 396,1nm); (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 160, 200 e 400 μ m de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

A largura das transições diminui à medida que se atingem camadas mais profundas e a partir da camada de $160\mu\text{m}$ de profundidade, os valores tendem a uma constante.

Pode-se perceber pelas Figuras 5.23 e 5.24 que a medida que se atingem camadas mais profundas da amostra, o ruído espectral aumenta, dificultando a realização do ajuste. Isso se reflete na redução do valor da densidade eletrônica, determinada pelo método de alargamento Stark e apresentada na Tabela 5.13, para cada camada analisada da moeda de Um Cruzeiro de 1945, e no aumento da incerteza associada à medida.

Tabela 5.13: Densidade eletrônica calculada pelo método de alargamento Stark para a moeda de Um Cruzeiro de 1945 em cada camada analisada.

Camada (μm)	Densidade (10^{16}cm^{-3})
40	2,00 (5)
80	2,70 (11)
120	2,01 (7)
160	1,74 (9)
200	1,74 (10)
400	1,49 (15)

Também foram realizados os mesmos procedimentos de ajustes Lorentzianos às transições observadas de Al I (394,4 e 396,1nm) em cada espectro das camadas analisadas da moeda Mil Reis de 1939, nas quatro regiões estudadas, para determinar as larguras destas transições (Figuras 5.25 a 5.28) e determinar a densidade eletrônica do plasma pelo método do alargamento Stark.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.25: Ajustes Lorentzianos às transições de Al I (394,4 e 396,1nm); (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da região de Pátina da moeda de Mil Réis de 1939.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.26: Ajustes Lorentzianos às transições de Al I (394,4 e 396,1nm); (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da região de Desgaste da moeda de Mil Réis de 1939.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.27: Ajustes Lorentzianos às transições de Al I (394,4 e 396,1nm); (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da região de Anversot da moeda de Mil Réis de 1939.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.28: Ajustes Lorentzianos às transições de Al I (394,4 e 396,1nm); (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μ m de profundidade da região de Reverso da moeda de Mil Réis de 1939.

A largura das transições observadas da moeda de Mil Réis de 1939 aumentou para camadas mais profundas, diferentemente do que ocorreu com as transições da moeda de Um Cruzeiro de 1945, especialmente para a região de Pátina.

Na moeda de Mil Réis de 1939, foram realizados estudos apenas nas camadas de 40, 80 e 120 μm evitando o comportamento de aumento do ruído, observado na moeda de Um Cruzeiro de 1945 (Figuras 5.23 e 5.24), não havendo um aumento nas incertezas dos ajustes Lorentzianos (Figura 5.25 a 5.28) e consequentemente nas incertezas propagadas à densidade eletrônica do plasma.

Os valores de densidade eletrônica do plasma, obtidos para cada camada analisada, estão apresentados na Tabela 5.14 para cada região da moeda de Mil Réis de 1939.

Tabela 5.14: Densidade eletrônica calculada pelo método de alargamento Stark para as quatro regiões da moeda de mil Réis de 1939 em cada camada analisada.

Região da Moeda	Camada (μm)	Densidade (10^{16}cm^{-3})
Pátina	40	1,68 (5)
	80	1,94 (8)
	120	2,50 (9)
Desgaste	40	2,28 (7)
	80	2,72 (7)
	120	2,46 (7)
Reverso	40	2,02 (4)
	80	2,88 (8)
	120	2,32 (8)
Anverso	40	1,96 (5)
	80	2,26 (8)
	120	2,51 (9)

Nota-se na Tabela 5.14 a região de Pátina produz um plasma menos denso que as demais região. Isto pode estar relacionado a diferença na morfologia desta região, por se tratar de uma região de oxidação.

5.5.4 Determinação da Temperatura de Ionização e Densidade Eletrônica pelo método de Saha-Boltzmann

Utilizando a linearização da distribuição de Saha-Boltzmann apresentada na Equação 4.10, foi possível determinar a temperatura de ionização e a densidade eletrônica do plasma. Os valores de intensidade integrada, após aplicado aos espectros o arquivo ROI editado, foram combinados de forma que cada combinação entre transição atômica e iônica gerou um ponto no gráfico de Saha-Boltzmann. Estes novos pontos foram então utilizados para fazer um ajuste de reta pelo Método dos Mínimos Quadrados, novamente utilizando uma planilha eletrônica de cálculo para efetuar este ajuste.

Foram utilizadas as emissões das transições do Cobre e Zinco, pois o método exige que sejam observadas transições atômicas e iônicas, o que restringe a sua utilização aos elementos que apresentem ambas emissões nas condições experimentais.

As Figuras 5.29 e 5.30 apresentam os ajustes utilizados para determinar a temperatura de ionização e a densidade do plasma pelo método de Saha-Boltzmann, em cada camada analisada da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.29: Método de Saha-Boltzmann utilizando as emissões observadas de Cobre e Zinco; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μm de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.30: Método de Saha - Boltzmann utilizando as emissões observadas de Cobre e Zinco; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 160, 200 e 400 μm de profundidade da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

O coeficiente angular dos ajustes de reta, tanto para as transições do Cobre quanto do Zinco, são inversamente proporcionais à Temperatura de Ionização (Equação 4.10). Analisando as Figuras 5.29 e 5.30, nota-se que em todos os casos a temperatura de ionização do Cobre é maior que a do Zinco, pois o coeficiente angular das retas ajustadas às transições de Zinco são maiores que das retas ajustadas às transições de Cobre.

Esta diferença nas temperaturas de ionização, ou coeficiente angular das retas, implica uma diferença entre a densidade eletrônica determinada pelo método de Saha-Boltzmann utilizando as transições de Cobre e Zinco, pois a densidade eletrônica é determinada a partir do coeficiente linear das retas ajustadas. Portanto, uma variação no coeficiente angular implica uma variação no coeficiente linear, e assim os valores diferem.

Este comportamento se evidencia na Tabela 5.15, que apresenta os valores de temperatura de ionização e de densidade eletrônica do plasma (determinada pelo método de Saha-Boltzmann), em cada camada analisada para as moedas de Um Cruzeiro de 1945.

Tabela 5.15: Valores de temperatura de ionização e de densidade eletrônica do plasma em cada camada analisada da moeda de um Cruzeiro de 1945, calculadas pelo método de Saha-Boltzmann.

Camada (μm)	Cu		Zn	
	Temperatura de ionização (K)	Densidade eletrônica (cm^{-3})	Temperatura de ionização (K)	Densidade eletrônica (cm^{-3})
40	12565,2 (22)	$1,1194 (18) \cdot 10^{18}$	6952 (32)	$1,07 (7) \cdot 10^{15}$
80	11011,0 (15)	$1,0721(14) \cdot 10^{17}$	9195 (34)	$2,96(11) \cdot 10^{16}$
120	10745,6 (20)	$6,771(15) \cdot 10^{16}$	7620 (40)	$1,92(15) \cdot 10^{15}$
160	10421 (3)	$3,589(13) \cdot 10^{16}$	6220 (40)	$6,8(8) \cdot 10^{13}$
200	10243 (4)	$2,785(13) \cdot 10^{16}$	7050 (120)	$3,2(7) \cdot 10^{14}$
400	10283 (9)	$2,57(4) \cdot 10^{16}$	7630 (150)	$1,2(3) \cdot 10^{15}$

O mesmo procedimento foi aplicado às transições de Cobre e Zinco observadas para a moeda de Mil Réis de 1939. As Figuras 5.31 a 5.34 apresentam os ajustes utilizados para determinar a temperatura de ionização e a densidade do plasma, em cada camada analisada para as moedas de Mil Réis de 1939, nas regiões de Pátina, Desgaste, Anverso e Reverso respectivamente.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.31: Método de Saha-Boltzmann utilizando as emissões observadas de Cobre e Zinco; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μm de profundidade da região de Pátina da moeda de Mil Réis de 1939.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.32: Método de Saha-Boltzmann utilizando as emissões observadas de Cobre e Zinco; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μm de profundidade da região de Desgaste da moeda de Mil Réis de 1939.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.33: Método de Saha-Boltzmann utilizando as emissões observadas de Cobre e Zinco; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μm de profundidade da região de Anversot da moeda de Mil Réis de 1939.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.34: Método de Saha-Boltzmann utilizando as emissões observadas de Cobre e Zinco; (a), (b) e (c) correspondem às camadas de 40, 80 e 120 μm de profundidade da região de Reverso da moeda de Mil Réis de 1939.

Assim como para a moeda de Um Cruzeiro de 1945, os ajustes de retas das Figuras 5.31 a 5.34 efetuados às transições de Zinco apresentam coeficientes angulares maiores que dos ajustes efetuados às transições de Cobre, resultando em uma temperatura de ionização do Cobre maior que a do Zinco. A única exceção é o da Figura 5.31c, da região de Pátina a $120\mu\text{m}$ de profundidade, cujos coeficientes angulares apresentam inclinações semelhantes, e consequentemente, as temperaturas de ionização serão semelhantes.

A Tabela 5.16 apresenta os valores de Temperatura de Ionização e de densidade eletrônica do plasma (determinadas pelo método de Saha-Boltzmann), em cada camada analisada para as moedas de Mil Réis de 1939 nas quatro regiões analisadas.

Tabela 5.16: Valores de temperatura de ionização e de densidade eletrônica do plasma em cada camada analisada nas diferentes regiões da moeda de Mil Réis de 1939, calculadas pelo método de Saha - Boltzmann.

Região da Moeda	Camada (μm)	Cu		Zn	
		Temperatura de ionização (K)	Densidade eletrônica (cm^{-3})	Temperatura de ionização (K)	Densidade eletrônica (cm^{-3})
Pátina	40	10851 (3)	$1,479(4).10^{17}$	6977 (37)	$1,44(11).10^{15}$
	80	11286 (2)	$1,688(4).10^{17}$	9276 (41)	$5,991(12).10^{16}$
	120	10325,7 (15)	$4,267(8).10^{16}$	10538 (36)	$1,71(5).10^{17}$
Desgaste	40	14378 (4)	$7,869(13).10^{18}$	9307 (34)	$1,37(5).10^{17}$
	80	13571,8 (10)	$4,1421(22).10^{18}$	8892 (4)	$1,363(6).10^{17}$
	120	14419,1 (17)	$8,505(7).10^{18}$	8565 (5)	$5,978(38).10^{16}$
Reverso	40	12546 (5)	$3,089(16).10^{18}$	8829 (24)	$1,87(5).10^{17}$
	80	13268,6 (20)	$3,115(4).10^{18}$	8260 (6)	$5,10(4).10^{16}$
	120	12755,7 (21)	$1,3826(17).10^{18}$	8284 (5)	$4,154(28).10^{16}$
Anverso	40	11305,6 (36)	$2,971(10).10^{17}$	7143 (20)	$2,83(11).10^{15}$
	80	11093,9 (14)	$1,6652(24).10^{17}$	7872 (5)	$1,795(13).10^{16}$
	120	11280,3 (15)	$1,6259(14).10^{17}$	7812 (6)	$1,122(10).10^{16}$

A diferença entre as temperaturas de ionização, determinadas utilizando as transições de Cobre e Zinco (Tabela 5.16) se deve a diferença entre as energias de ionização do Cobre e do Zinco (7,73eV e 9,39eV, respectivamente). Em outras palavras, como a energia de ionização do Cobre é menor, é necessário menos energia para ioniza-lo, resultando em mais energia (temperatura mais alta) para o sistema.

Os valores obtidos para a densidade eletrônica do plasma, determinadas pelo método de Saha-Boltzmann utilizando as transições de Cobre e Zinco (Tabela 5.16), variam

cino ordem de grandeza. Este comportamento é reflexo da flutuação estatística dos pontos ao redor da reta ajustada no método de Saha-Boltzmann, pois uma flutuação que gera uma pequena mudança no coeficiente angular da reta, causa uma grande mudança no coeficiente linear (proporcional a densidade eletrônica do plasma) devido a escala logarítmica utilizada na linearização.

A temperatura de ionização, obtida pela equação de Saha-Boltzmann (Equação 4.10), pode ser interpretada como a medida da fração de ionização de um elemento, que é a razão entre a concentração da espécie iônica e a concentração da espécie atômica. A Figura 5.35 apresenta a fração de íons uma vez ionizados de Cobre e do Zinco em função da temperatura de ionização na moeda de Um Cruzeiro de 1945.

Figura 5.35: Fração de Ionização do Cobre e Zinco presentes na moeda de Um Cruzeiro de 1945.

A Tabela 5.17 apresenta a os valores de Fator de ionização atingidos pelo plasma da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

Tabela 5.17: Fração de Ionização atingida pelo plasma da moeda de Um Cruzeiro de 1945.

Camada(μm)	Fração de Ionização	
	Cu	Zn
40	99,9 (17)	100 (22)
80	99,6 (8)	99 (9)
120	99,7 (10)	99 (10)
160	99,8 (12)	99 (12)
180	99,6 (13)	99 (42)
400	99,7 (27)	99 (28)
Al	99,5 (5)	

Pela Figura 5.35 e a Tabela 5.17 observa-se que para as concentrações de Cobre e Zinco estão entre 99% a 99,9% ionizado, ao contrário do que se espera no processo de ionização térmica, para as temperaturas de excitação eletrônicas atingidas. Isso indica que existem processos de ionização não térmicos ocorrendo no plasma, como processo de troca de energia por colisão, por exemplo.

Este comportamento explica a baixa concentração de Alumínio obtida, pois como ressaltado na seção 5.5.2, dentre os elementos constituintes do material de forja, o Alumínio possui a menor energia de ionização, 5,98eV contra 7,73eV do Cobre e 9,39eV do Zinco, possibilitando uma ionização com energia menor que para o Cobre e o Zinco. Portanto, se o Cobre e o Zinco estão com alta porcentagem de ionização, existe a probabilidade do Alumínio também estar, porém para as temperaturas de excitação eletrônicas iônica atingidas pelo plasma (Tabelas 5.7 e 5.8) só seria possível observar emissões abaixo de 200nm, detectáveis apenas em vácuo.

Assumindo uma fração de ionização do Alumínio igual a média das frações de ionização do Cobre e do Zinco (Tabela 5.17), e utilizando este valor (99,5 (5)%) para determinar a concentração de Alumínio uma vez ionizado a partir da concentração de Alumínio neutro medida, foi realizada uma correção na concentração do Alumínio, pois a concentração total é igual a soma da concentração atômica mais a concentração iônica (Equação 4.7). Por fim, foi realizada uma normalização (Equação 4.8) pois a soma das concentrações de todos os elementos deve ser igual a 100%.

As Tabelas 5.18 à 5.19 apresentam as concentrações corrigidas utilizando-se a fração de ionização para as moedas de Um Cruzeiro de 1945 e Mil Réis de 1939, respectivamente.

Tabela 5.18: Concentração dos constituintes da moeda de um Cruzeiro de 1945 nas camadas analisadas, após correção de ionização não térmica.

Elemento	Concentração (%)					
	40 μ m	80 μ m	120 μ m	160 μ m	200 μ m	400 μ m
Cu	89,0 (11)	86,5 (5)	86,5 (6)	90,9 (8)	88,8 (8)	89,0 (17)
Al	8,08 (12)	9,85 (7)	10,88 (9)	7,09 (18)	9,1 (10)	8 (4)
Zn	1,09 (17)	2,00 (12)	1,74 (12)	1,82 (16)	1,9 (6)	2,5 (5)
Ca	0,129 (3)	0,0852 (19)	0,030 (4)	0,0107 (22)	0,0082 (15)	-
Na	0,651 (5)	0,1307 (16)	0,1614 (28)	-	-	-
Mg	0,309 (6)	0,1922 (19)	0,0730 (10)	0,0277 (8)	0,0172 (7)	-
Fe	0,71 (7)	0,59 (6)	0,22 (10)	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-
Ti	-	0,23 (5)	0,16 (3)	0,13 (5)	0,14 (8)	-
Mn	0,0098 (16)	-	0,0200 (19)	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-
Si	0,0138 (13)	0,46 (9)	0,19 (4)	-	-	-

Tabela 5.19: Concentração dos constituintes da moeda de Mil Réis de 1939 nas quatro regiões nas camadas analisadas, após correção de ionização não térmica.

Elemento	Concentração (%)					
	Pátina			Desgaste		
	40 μ m	80 μ m	120 μ m	40 μ m	80 μ m	120 μ m
Cu	88,5 (19)	90,0 (9)	91,5 (6)	85,4 (14)	89,5 (5)	90,2 (6)
Al	7,83 (8)	6,65 (5)	7,07 (4)	12,0 (3)	8,31 (5)	7,02 (22)
Zn	1,28 (16)	2,29 (13)	0,90 (4)	1,24 (16)	1,75 (5)	2,44 (11)
Ca	0,105 (7)	0,050 (5)	0,0165 (14)	0,099 (5)	0,0129 (10)	0,007 (4)
Na	1,252 (6)	0,3824 (23)	0,2599 (17)	0,1523 (15)	0,0318 (3)	0,0166 (4)
Mg	0,236 (8)	0,1475 (24)	0,0471 (5)	0,137 (4)	0,0370 (4)	0,0209 (5)
Fe	0,24 (6)	0,37 (6)	0,17 (4)	0,40 (8)	0,25 (2)	0,26 (5)
Ni	0,45 (8)	-	-	0,52 (5)	-	-
Ti	0,070 (18)	-	-	-	-	-
Mn	0,0100 (22)	0,044 (6)	0,0272 (24)	0,033 (4)	0,062 (4)	0,066 (8)
B	0,00330 (23)	-	-	-	-	-
Si	0,0158 (29)	0,023 (4)	-	0,088 (12)	-	-
	Reverso			Anverso		
	40 μ m	80 μ m	120 μ m	40 μ m	80 μ m	120 μ m
	40 μ m	80 μ m	120 μ m	40 μ m	80 μ m	120 μ m
Cu	86 (4)	82,3 (9)	85,2 (7)	89,7 (22)	84,3 (6)	90,4 (6)
Al	10,13 (7)	12,8 (6)	9,81 (4)	8,24 (8)	11,22 (17)	7,89 (4)
Zn	1,45 (39)	3,31 (22)	3,68 (21)	1,14 (21)	2,98 (13)	1,29 (5)
Ca	0,147 (14)	0,117 (9)	0,084 (4)	0,054 (4)	0,1489 (24)	0,0221 (8)
Na	0,555 (4)	0,235 (12)	0,306(3)	0,512 (3)	0,2671 (17)	0,1435 (15)
Mg	0,361 (27)	0,221 (4)	0,1973 (28)	0,133 (5)	0,247 (3)	0,0377 (5)
Fe	0,9 (3)	0,74 (11)	0,54 (8)	0,23 (5)	0,61 (6)	0,17 (4)
Ni	0,0019 (3)	-	-	-	-	-
Ti	0,118 (28)	-	-	-	-	0,010 (4)
Mn	0,076 (13)	0,181 (11)	0,156 (12)	0,0206 (29)	0,137 (8)	0,050 (7)
B	-	0,0103 (6)	-	-	0,00589 (23)	-
Si	0,0129 (7)	0,027 (4)	0,0265 (24)	0,00206 (23)	0,0396 (29)	0,0050 (13)

Foi também realizada uma correção na concentração do Sódio (Na), pois sua energia de ionização (5,14eV) é ainda menor que a do Alumínio.

O valor apresentado na Tabela 5.18 para a camada de $400\mu\text{m}$ da moeda de Um Cruzeiro de 1945 está de acordo com o valor nominal (seção 4.1 e medido por AAN (seção 5.3). Porém não há como afirmar que este é o valor real destas concentrações, pois seria necessário um estudo dos processos de ionização não térmicos para realizar esta correção com maior precisão. A utilização de correção de auto-absorção seria ineficaz, pois não se trata de uma absorção do plasma, mas de uma ineficiência do sistema em detectar as emissões do Alumínio no VUV (ultravioleta do vácuo)

No entanto, a compatibilidade entre os valores encontrados utilizando a técnica LIBS, fazendo esta correção, e os valores nominais e medidos por AAN, é um indicador de que as propriedades das interações físicas no interior do plasma são um importante objeto de estudo a ser desenvolvido para melhoria da técnica.

No momento de publicação desta dissertação não existe nenhum trabalho publicado que relacione as interações no interior do plasma com sua dinâmica temporal para a análise espectroscópica.

Capítulo 6

Conclusões

6.1 Otimização da razão sinal-ruído

Através do trabalho desenvolvido pôde-se estabelecer uma metodologia confiável para aplicação da técnica LIBS a materiais de interesse histórico, utilizando um laser de Nd:YAG operando em modo de chaveamento Q, com largura de pulso de 4ns, com emissão centrada em 1064nm. Foi utilizado para análise um espectrômetro Echelle com CCD e realizadas as otimizações da energia do pulso laser, do tempo de atraso entre o pulso do laser e o início da aquisição do sinal, e do tempo de integração do sinal, para aumentar a razão sinal-ruído e minimizar os danos causados às moedas. Foram escolhidos 25mJ, 2 μ s e 1 μ s para energia de pulso, tempo de atraso entre o pulso laser e o início da aquisição do sinal e tempo de integração do sinal, respectivamente.

6.2 Quantificação do dano causado utilizando técnica OCT

Utilizando a técnica OCT, foi construída uma imagem em três dimensões da região ablacionada da moeda de Mil Réis de 1939 e, determinada a quantidade de material retirado das moedas após três pulsos laser. Foram removido 8.10⁻³mm³ de material, correspondendo a 120 μ m de profundidade e 54 μ g de material. Assim, para as análises estratigráficas, cada pulso laser correspondeu à remoção de uma camada de 40 μ m.

6.3 Quantificação da concentração de materiais de forja utilizando Análise por Ativação Neutrônica

Utilizando a técnica de Análise por Ativação Neutrônica a concentração percentual relativa entre Alumínio e Cobre da moeda de Um Cruzeiro de 1945 foi determinada em $Al/Cu = 0,0811$ (9) em massa correspondente a 92,50 (8)% de Cu e 7,50 (8) % de Al, confirmando a concentração nominal apresentada pelo decreto-lei de autorização de cunhagem.

6.4 Determinação da Temperatura de Excitação Eletrônica pelo “Plot de Boltzmann”

Uma das grandezas utilizadas para a caracterização do plasma gerado a partir das moedas foi a temperatura de excitação eletrônica atômica e iônica, determinada espectroscopicamente pelo método de “Plot de Boltzmann”, utilizando as emissões observadas das transições do Cobre atômico e iônico, respectivamente.

Na moeda de Mil Réis de 1939 as Temperaturas de excitação eletrônica apresentaram variação de cerca de 10%, em cada região estudada da moeda, o que representa uma confiabilidade de 90% quanto à reprodutibilidade da técnica. O mesmo vale para a moeda de Um Cruzeiro de 1945, além disso, as temperaturas determinadas nas diferentes moedas apresentam uma boa concordância entre si, possibilitando uma comparação das composições químicas das diferentes moedas.

6.5 Determinação das concentrações elementares pelo “Plot de Boltzmann” e CF-LIBS

A utilização do “Plot de Boltzmann” associado ao método de CF-LIBS possibilitou o cálculo das concentrações elementares dos constituintes do plasma. Neste cálculo foi necessário utilizar a condição de Equilíbrio Termodinâmico Local para afirmar que os constituintes atômicos e iônicos do plasma possuíam a mesma temperatura do Cobre atômico e iônico, respectivamente. Este procedimento foi realizado pois alguns elementos exibiram apenas uma emissão observada, ou transições provenientes do mesmo níveis de energia (ou muito próximos em energia), o que impossibilita a utilização da forma direta para a determinação da concentração elementar.

Os valores de concentração medidas possibilitaram identificar a presença de incrustações nas camadas mais externas da moeda. Estas concentrações diminuíaam ao se penetrar na amostra, até desaparecerem, ficando, após $400\mu\text{m}$ na moeda de Um Cruzeiro de 1945, apenas emissões de transições dos elementos constituintes do material de forja da moeda.

A concentração medida após $400\mu\text{m}$, na moeda de Um Cruzeiro de 1945, foi compatível com as tolerâncias nominais para os elementos Cobre e Zinco, no entanto para o Alumínio a concentração ficou abaixo da concentração nominal do decreto-lei.

6.6 Determinação da Densidade Eletrônica pelo Alargamento Stark

Outra grandeza importante para caracterização do plasma é a sua densidade eletrônica, que foi calculada pelo método de Alargamento Stark utilizando as emissões do Alumínio (394,4 e 396,1nm).

As densidades eletrônicas obtidas através deste método apresentaram uma variação máxima de cerca de 10%, em ambas as moedas estudadas, e os valores obtidos são compatíveis entre si.

6.7 Determinação da Temperatura de Ionização e Densidade Eletrônica pelo método de Saha-Boltzmann

Uma outra maneira utilizada para a caracterização do plasma gerado a partir das moedas foi a determinação da Temperatura de Ionização através do método de Saha-Boltzmann, que possibilita uma alternativa para o cálculo da densidade eletrônica. Foram utilizadas as emissões observadas das transições de Cobre e Zinco.

As Temperaturas de ionização determinadas pelo método de Saha-Boltzmann, interpretadas como a medida da fração de ionização de um elemento, revelaram que o percentual de Cobre e Zinco uma vez ionizado foi maior que o esperado por ionização térmica para as temperaturas de excitação eletrônicas obtidas, indicando a presença, no plasma, de processos de ionização não térmicos importantes, como processos de troca de energia por colisão, por exemplo.

Como o Alumínio possui energia de ionização menor que o Cobre e o Zinco, existe

a probabilidade do Alumínio também estar sofrendo os mesmos processos de ionização. Porém, as emissões eletrônicas do Alumínio uma vez ionizado às temperaturas de excitação eletrônica atingidas pela técnica LIBS, ocorrem na região espectral abaixo de 200nm, detectáveis apenas em vácuo, pois são fortemente absorvidas pelo ar. A utilização de correção de auto-absorção se torna ineficaz para corrigir a concentração de Alumínio, pois não se trata de uma absorção e sim de uma ineficiência do sistema em detectar as emissões do Alumínio no ultravioleta do vácuo.

Utilizando a fração de ionização média atingida pelo Cobre e Zinco foi realizada uma correção às concentrações elementares, devido a este processo de ionização não térmico, simulando a concentração de Alumínio uma vez ionizado a partir da concentração de Alumínio neutro. As concentrações obtidas após a correção apresentaram um valor de concentração de Alumínio compatível com a concentração nominal e com a determinada por Análise por Ativação Neutrônica.

O indicativo de ocorrência de processos não térmicos que influenciam na medida de concentração pela técnica LIBS, aponta para uma direção ainda inexplorada no desenvolvimento da técnica LIBS com técnica analítica.

Referências Bibliográficas

- [1] Banco do Brasil - Moedas Comemorativas: História da Moeda. Disponível em: <<http://www44.bb.com.br/appbb/portal/hs/moeda/MoedaVargas.jsp>> Acessado em 31 jul. de 2008.
- [2] BIERRENBACH, C. Disponível em: <<http://www.onumismata.com.br/>> Acessado em 31 jul. de 2008
- [3] AMATO, C; NEVES, I.S.; RUSSO, A. Livro das moedas do brasil. Stampato: Rio de Janeiro, R.J. 2004.
- [4] Angelini Coin. Disponível em: <http://www.angelinicoins.com/if_Dicas.html>
- [5] CRUZ, C.H.B. Revista Fapesp, v. 10 (Encarte Especial Premio Conrado Wessel), p. 12, 2004.
- [6] BRECH, F; CROSS, L. Appl. Spectrosc., v. 16, p. 59, 1962.
- [7] RUNGR, E.F.; MINCK, R.W.; BRYAN, FR. Spectr. Chim. Acta B, v. 20, p. 733, 1964.
- [8] SANTOS Jr., D.; TARELHO, L.V.G.; KRUG, F.J.; MILORI, D.M.B.P.; MARTIN NETO, L.; VIEIRA Jr., N.D. Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) - Fundamentos, Aplicações e Perspectivas. Revista Analytica, n. 24, p. 72, 2006.
- [9] Noll, R; Terms and Notations for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy; Anal. Bioanal. Chem., v.385, p. 214, 2006.
- [10] CREMERS, D.A.; RADZIEMSKI, L.J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. John Wiley & Sons; England; 2006.
- [11] Ocean Optics Catalog, p. 49, Ocean Optics: New York, N.Y., 2007.

- [12] STURM, V.; VRENERGOR, J.; NOLL, R.; HEMMERLIN, M. Bulk analysis of steel samples with surface scale layers by enhanced laser ablation and LIBS analysis of C, P, S, Al, Cr, Cu, Mn and Mo. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 19, p. 451, 2004.
- [13] BULAJIC, D.; *et al.* Diagnostico f high-temperature steel pipes in industrial environment by laser-induced breakdown spectroscopy technique: the LIBSGRAIN project; *Spectr. Chim. Acta B*, v. 57, p. 1181, 2002.
- [14] CANEVE, L.; CALÃO, F.; FABBRI, F.; FANTONI, R.; SPIZZICHINO, V.; STRIBER, J. Laser-induced Breakdown spectroscopy analysis of asbestos. *Spectr. Chim. Acta B*, v. 60, p. 1115, 2005.
- [15] MUNSON, C.A.; DE LUCIA Jr., F.C.; PIEHLER, T.; McNESBY, K.L.; MIZIOLEK, W.; Investigatio of statistics stratadies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants. *Spectr. Chim. Acta B*, v. 60, p. 1217, 2005
- [16] DOCKERY, C.R.; GOODE, S.R. Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of gunshot residues on the hands of a shooter; *Applied Optics*, v. 42, p. 6153, 2003.
- [17] BEDDOWNS, D.C.S.; TELLE, H.H. Prospects of real-time single-particle biological aerosol analysis: A comparison between laser-induced breakdown spectroscopy and aerosol time-of-flight mass spectrometry. *Spectr. Chim. Acta B*, v. 60, p. 1040, 2005.
- [18] SAMEK, O.; TELLE, H.H.; BEDDOWNS, D.C.S. Laser-induced breakdown spectroscopy: tool for real-tiem, in vitro and in vivo identification of carious teeth; *BMC Oral Health*; v. 1, p. 1, 2001.
- [19] FORNARINI, L.; SPIZZICHINO, V.; COLAO, F.; FANTONI, R.; LAZIC, R. Influence of laser wavelength on LIBS diagnostics applied to the analysis of ancient bronzes; *Anal. Bioanal. Chem.*, v.385, p. 281, 2006.
- [20] POULI, P.; MELESSANAKI, K.; GIAKOUMAKI, A.; ARGYROPOULOS, V.; ANGLOS, D.; Measuring the thickness of protective coatings on historic metal objects using nanosecond and femtosecond Laser induced breakdown spectroscopy depth profiling; *Spectr. Chim. Acta B*, v. 60, p. 1163, 2005.
- [21] OUJJA, M.; VILA, A.; REBOLLAR, E.; GARCÍA, J.F.; CASTELLEJO, M. Identification of inks and structural characterization of contemporary artistic prints by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectr. Chim. Acta B*, v. 60, p. 1140, 2005.

- [22] COLAO, F.; *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks - application on multi-layered ceramics and copper based alloys; *Spectr. Chim. Acta B*; v. 57, p. 1219, 2002.
- [23] CHAN, W.T.; RUSSO, R.E. Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectr. Chim. Acta B*, v. 46, p. 1471, 1991.
- [24] ZEMANSKY, M.V.; *Heat and Thermodynamics*. New York, N.Y: McGraw-Hill, 1957, cap.1.
- [25] LINDSAY, R.B. *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, cap 1; ed. Herzfeld, CM; Reinhold; New York; 1962.
- [26] TOURIN, R.H.; *Spectroscopic Gas Temperature Measurement*. Amsterdam: Elsevier, 1966.
- [27] RADIVOJEVIC, I. *Spectrochemical Analysis of Solid Samples by Laser-induced Plasma Spectroscopy*. 2004. Tese (Doutorado), Technischen Universität München, Munique.
- [28] Lochte-Holtgreven, W; *Plasma Diagnostics*. New York, N.Y.: AIP Press, 1995.
- [29] UNSÖLD, A.; *Zur berechnung der zustandsummen für atome und ionen in einem teilweise ionisierten gas. *Z. Astrophys.*, v. 24, p. 355, 1948.
- [30] ECKER, G.; KRÖLL, W.; Lowering of the ionization energy for a plasma in thermodynamic equilibrium. *Phys. Fluids*, v. 6, p. 62, 1963.
- [31] GRIEM, H.R.; Validity of local thermal equilibrium in plasma spectroscopy. *Phys. Rev.*, v. 131, p. 1170, 1963.
- [32] ECKER, G.; KRÖLL, W.; Degree of ionization of a plasma in equilibrium. *Z. Naturforsch.*, v. 21a, p. 2023, 1966.
- [33] MIZIOLEK, A; PALLESCHI, V; SCHECHTER, I; *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge, 2006.
- [34] KOECHNER, W. *Solid-state laser engineering*. New York ; Berlin: Springer-Vlg. 1976. 620 p. (Springer series in optical sciences, 1)
- [35] MILONNI, P.W.; EBERLY, J.H.; *Lasers*. New York, N.Y.: Wiley, 1988.

- [36] SILFVAST, W.T.; Laser fundamentals. Cambridge: Cambridge, 1996.
- [37] Decreto-Lei N. 1.538 - De 24 de agosto de 1939.
- [38] Decreto-Lei N. 4.791 - De 05 de outubro de 1942, Senado Federal, secretaria de informação. Disponível em: <http://www6.senado.gov.br/legislacao/ListaPublicacoes.action?id=3577> Acessado em 01 out. de 2008.
- [39] NIST - Atomic Spectra Database. Disponível em: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html, Acessado em 31 jul. de 2008.
- [40] Harvard - Smithsonian - CfA - Kurucz Atomic Line Database. Disponível em: <http://cfa-www.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html> Acesso em 31 jul. de 2008.
- [41] CIUCCI, A.; *et al* CF-LIBS: A new approach to LIPS spectra analysis. *Laser and Particle Beams*. v. 17, p. 793, 1999.
- [42] GRIEM, H.R.; Plasma Spectroscopy; McGraw-Hill; New York, N.Y. 1964.
- [43] DE FREITAS, A.Z. Caracterização de tecidos biológicos através de tomografia por coerência óptica. 2007. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [44] D. Huang, E. A. Swanson, C. P. Lin, J.S.Schuman, W. G. Stinson, W. Chang, M. R. Hee, T. Flotte, K. Gregory, C. A. Puliafito, and J. G. Fujimoto. Optical Coherence Tomography. *Science*, 254, pp. 1178-1181, 1991
- [45] M. Kempe and W. Rudolph, "Analysis of heterodyne and confocal microscopy for illumination with broad-band light", *J. Mod. Opt.*, 43, pp. 2189-2204, 1996.
- [46] TARELHO, L.V.G. Caracterização espectroscópica e dinâmica temporal dos processos de transferência de energia entre os íons $Tm^{3+} - Ho^{3+}$ e $Yb^{3+} - Tm^{3+}$ em cristais de $LiYF_4$ e $LiLuF_4$. 2001. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [47] Departamento de Astronomia do Instituto de Física da UFRGS. Disponível em: <http://astro.if.ufrgs.br/rad/espec/espec.htm> Acessado em 26 set. de 2008.