

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Estudo da viabilidade de equipamento
LIBS-LIF contínuo para detecção de
mercúrio

Daniele de Souza

Orientador: Dr. Bruno Spolon Marangoni

Coorientadora: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

São Carlos-SP
Abril 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Estudo da viabilidade de equipamento LIBS-LIF contínuo para detecção de mercúrio

Daniele de Souza

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

Orientador: Dr. Bruno Spolon Marangoni
Coorientadora: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Área de concentração: Física Aplicada

São Carlos-SP
Abril 2018

de Souza, Daniele

Estudo da viabilidade de equipamento LIBS-LIF contínuo para detecção de mercúrio / Daniele de Souza. -- 2017.
94 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador: Bruno Spolon Marangoni

Banca examinadora: Bruno Spolon Marangoni, Gustavo Nicolodelli, Jader de Souza Cabral, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

Bibliografia

1. Espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido a laser. 2. Mercúrio. 3. LIBS-LIF. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

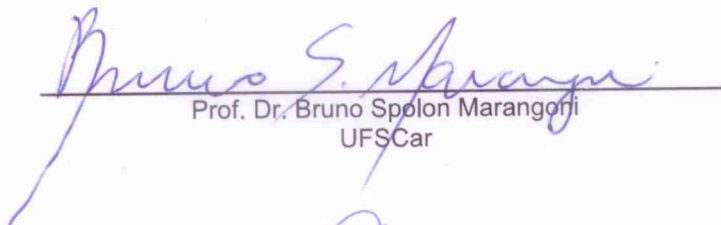


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

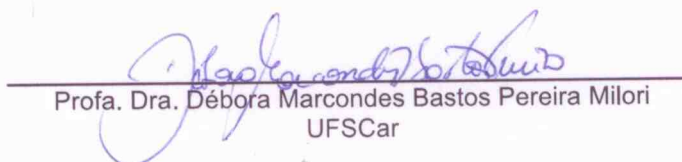
Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Daniele de Souza, realizada em 22/09/2017:


Prof. Dr. Bruno Spolon Marangoni
UFSCar


Prof. Dr. Gustavo Nicolodelli
UFSCar


Prof. Dr. Jader de Souza Cabral
UFU


Profa. Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
UFSCar

Dedico este trabalho a minha mãe pelo amor incondicional e base
que tem me guiado ao longo da minha trajetória.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente ao Dr. Bruno Spolon Marangoni pela dedicação, pela orientação e por todo o conhecimento que eu adquiri nestes últimos dois anos, sempre de forma criativa e bem humorada.

À Dr. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori pelos ensinamentos e conhecimentos que eu adquiri nos últimos meses.

À Maiza Lopes de Carvalho companheira e amiga desde a graduação que me ajudou muito tanto nas questões científicas, como pessoais.

Ao Kleydson Stênio pela amizade desde a graduação e pela disposição em me auxiliar as minhas dúvidas em programação.

Ao Célio Dias pela amizade e companheirismo nos últimos meses.

A minha família que sempre me incentivou a alcançar caminhos distantes.

Aos meus queridos amigos Camila, Daniela, Ana Flávia, Lucas, Flávia e Paulo José pelas baladas, churrascos e apoio emocional que foi fundamental para que continuasse a minha jornada.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes

Isaac Newton

Abreviações

ICP-OES Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

AAS Absorption Spectroscopy

LIBS Laser Induced Breakdown Spectroscopy

DP-LIBS Double Pulse/Laser Induced Breakdown Spectroscopy

LOD Limits of Detection

LIF Laser Induced Fluorescence

IB Inverse Bremsstrahlung

LIBS-LIF Laser Induced Breakdown Spectroscopy/Laser Induced Fluorescence

RLIBS Resonant Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

LTE Local Thermal Equilibrium

LD Laser de Diodo

Símbolos

Hg Mercúrio

$MeHg$ Metilmercúrio

n_e Densidade de elétrons

n_D Número de partículas da esfera de Debye

h Constante de Planck

c Velocidade da luz

n Índice de refração

E Energia

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo verificar a viabilidade da construção de um equipamento LIBS-LIF contínuo em 405 nm para análise de metais pesados, com foco no mercúrio. Para isso, estudamos experimentalmente como uma fonte de luz contínua (377 nm), gerada por um laser de diodo, interfere no processo de formação e desenvolvimento do plasma. A evolução da temperatura, densidade de elétrons, espalhamento e aumento das intensidades espectrais foi analisado, e nenhuma alteração foi evidenciada. Uma explicação qualitativa para a ausência de interferência e no benefício que isso traria para o sistema foi apresentada. Uma análise qualitativa da taxa de bombeamento considerando um sistema atômico de dois níveis foi apresentada. Os resultados preliminares mostram que o sistema LIBS-LIF contínuo pode aumentar a sensibilidade em até 2 ordens de grandeza em relação LIBS-LIF pulsado. A ausência de interferência na evolução do plasma possibilita o uso do mesmo comprimento de onda para a excitação e medida, o que não é factível nos sistemas pulsados atuais.

ABSTRACT

This work aims to verify the feasibility of a continuous LIBS-LIF equipment construction at 405 nm for heavy metals analysis, focusing on mercury. We have studied experimentally a diode laser of a continuous light source (377 nm), which interferes in the process of formation and development of the plasma. The evolution of the temperature, electron density, scattering and increase of the spectral intensities were analyzed, but no alteration was observed. Qualitative explanations for the absence of interference and the benefits of this system were presented. Pumping rate considering a two-level atomic system was qualitatively analyzed. Preliminary results showed that continuous LIBS-LIF system is able to increase sensitivity by up to 2 orders of magnitude over pulsed LIBS-LIF. Absence of interference in plasma evolution allows the use of the same wavelength for the excitation and measurement, which is not feasible in the current pulsed systems.

Lista de Figuras

2.1	Esquema de um equipamento LIBS	7
2.2	Processo de formação do plasma	8
2.3	Evolução temporal do plasma e formação das linhas espectrais	10
2.4	Processo de desaceleração do elétron na presença de um núcleo	11
2.5	Espectro experimental de duas linhas autoabsorvidas de Al(I) centradas em 394,40 e 396,15 nm	14
2.6	Melhora do sinal ruído do Pb(I) com a sintonização do <i>laser</i> de ablação. a) sinal ruído da transição do Pb(I) com o <i>laser</i> de ablação sintonizado em 283,31 nm corresponde a uma ressonância de transição. A figura a) mostra o aumento na intensidade do chumbo com a sintonização. b) sinal ruído com o <i>laser</i> sintonizado da transição do Pb(I) sem a sintonização do <i>laser</i> de ablação	19
2.7	Representação da técnica LIBS-LIF	21
2.8	Espalhamento Mie em várias direções	23
3.1	Esquema da Configuração Littrow	25
3.2	Diagrama de Grotrian para a transição do Pb(I) escolhida para montagem do LIBS-LIF contínuo. Na parte superior estão os dados referentes ao comprimento de onda, coeficiente de Einstein e tempo de vida da transição	26
3.3	Diagrama de Grotrian para a transição do Hg(I) escolhida para montagem do LIBS-LIF contínuo. Na parte superior estão os dados referentes ao comprimento de onda, coeficiente de Einstein e tempo de vida da transição	26
3.4	Aumento do intensidade do Fe I nos comprimentos de ondas 430,79 nm e 432,58 nm com excitação em 425,08 nm	28

3.5	Sistema atômico simplificado com dois níveis eletrônicos	29
3.6	Aumento da intensidade da transição em relação ao aumento de energia do laser de excitação LIF	30
3.7	Emissão do plasma em função do tempo de expansão. Durante a expansão, o laser é varrido ao longo das transições para os isótopos do Urânio	31
3.8	Dependência da fluorescência para a transição dos isótopos ^{238}U e ^{235}U . .	31
4.1	Processo de confecção das pastilhas que foram utilizadas neste trabalho. Inicialmente as amostras em pó foram colocadas nos moldes (aproximadamente 300mg), em seguida foi aplicada 8 toneladas-força, o que resultou pastilhas com dimensões adequadas para serem inseridas no porta amostra do sistema LIBS-Duplo Pulso.	34
4.2	Esquema LIBS duplo pulso Embrapa Instrumentação São Carlos.	35
4.3	Sistema LIBS-duplo pulso Embrapa Instrumental São Carlos. A esquerda da imagem o laser YAG com Q-Switched (Quantel, Brilliant), sistema de lentes e o espectrômetro ICCD (não resolvido no tempo)	36
4.4	Laser cube contínuo	36
4.5	Sistema LIBS-LIF contínuo acoplado ao sistema LIBS-duplo pulso da Embrapa São Carlos.	37
5.1	Espectro LIBS mostrando as linhas espectrais encontradas na amostra de chorume dopado com Hg (1000 ppm)	40
5.2	Cálculo da temperatura usando o método de Boltzmann para DP-LIBS referente as transições de Ca(I). Amostra de chorume com concentração de 1000 ppm (Hg)	42
5.3	Cálculo da temperatura usando o método de Boltzmann para DP-LIBS referente as transições de Fe(I). Amostra de chorume com concentração de 1000 ppm (Hg)	43
5.4	Cálculo da temperatura usando o método de Boltzmann para DP-LIBS referente as transições de Ca(I) e Fe(I). Amostra de chorume com concentração de 1000 ppm (Hg), com o laser contínuo e sem o laser contínuo	43
5.5	Gráfico da variação da temperatura em relação a concentração da amostra de Hg	45

5.6	Gráfico da variação da densidade de elétrons em relação ao espectro da amostra com a concentração de 1000 ppm de mercúrio	46
5.7	Gráfico da Temperatura versus o <i>delay time</i> do elemento Ca(I) com a concentração de 1000ppm, com e sem o laser contínuo	48
5.8	Gráfico da densidade de elétrons versus o <i>delay time</i> do elemento Ca(I) com a concentração de 1000ppm, com e sem o laser contínuo	48
5.9	As Figuras 1.7 a) e b) representam respectivamente o espectro da amostra de Mercúrio de 1000 ppm no intervalo de 270-780 nm para diferentes tempos de atraso. A figura 1.7 c) representa o perfil do laser contínuo com comprimento de onda de 377 nm	50
5.10	Divisão pixel a pixel entre os espectros com e sem a adição do laser contínuo, com diferentes tempos de atraso	51
5.11	Divisão pixel a pixel de 2 espectros com a amostra 1000 ppm	52
5.12	Espectro LIBS-LIF na configuração single pulse	54
5.13	Espectro LIBS-LIF na configuração double pulse	54
5.14	Espectro LIBS-LIF na configuração ressonante	55
5.15	Espectro da amostra de solo enriquecido com 1000 ppm de chumbo	56

Lista de Tabelas

4.1	Amostra de chorume com diferentes concentração de mercúrio.	34
5.1	Parâmetros das linhas espectrais consideradas na análise das amostras de chorume. O termo g_j representa a degenerescência do nível superior e A_{ij} é o coeficiente de Einstein da transição.	41

Sumário

Lista de Tabelas	xiii
Sumário	xiv
1 Introdução	1
2 Fundamentos teóricos	6
2.1 A técnica LIBS	6
2.2 O plasma	7
2.2.1 Processo de ignição	8
2.2.2 Expansão e resfriamento	9
2.3 Radiação Contínua	10
2.3.1 Bremsstrahlung	10
2.3.2 Recombinação livre-ligado	11
2.4 Alargamento da linha de emissão atômica/iônica	11
2.4.1 Alargamento de linha natural	11
2.4.2 Alargamento Doppler	12
2.4.3 Alargamento Stark	13
2.4.4 Perfil geral da transição atômica no plasma	13
2.4.5 Plasma opticamente fino	14
2.5 Análise dos parâmetros do plasma	15
2.6 Cálculo da temperatura	15
2.6.1 Método da razão de duas linhas distintas	16
2.6.2 Método Plot Boltzmann	16

2.7	Densidade de Elétrons	17
2.8	Condição necessária para o LTE	18
2.9	Técnicas ressonantes para melhoria da sensibilidade do LIBS	18
2.9.1	A técnica LIBS-LIF	20
2.10	Espalhamento Mie	22
3	Proposta do LIBS-LIF contínuo	24
3.1	Projeto	24
3.1.1	Escolha do Comprimento de Onda do laser	25
3.2	Estimativa do nível de ocupação do estado inferior da transição	27
3.3	Influência do laser contínuo no Plasma	29
3.4	Literatura sobre o LIBS-LIF contínuo	30
4	Materiais e Métodos	33
4.1	Preparação da amostra	33
4.1.1	Amostra Chorume	33
4.1.2	Amostra de Solo	34
4.2	Aparato Experimental	35
4.2.1	LIBS duplo pulso	35
4.2.2	Laser de diodo contínuo	35
4.2.3	Sistema LIBS-LIF contínuo 405 nm	36
5	Resultados e Discussões	39
5.1	Espectros Obtidos	39
5.2	Determinação da Temperatura pelo ajuste linear de Boltzmann	41
5.3	Análise comparativa da temperatura	42
5.4	Densidade de elétrons	45
5.5	Medidas comparativas variando o tempo de delay	47
5.6	Teste Espalhamento	47
5.7	Laser LIBS-LIF contínuo 405 nm	53
6	Conclusão	58
6.1	Perspectiva futuras do trabalho	59
	Referências Bibliográficas	60

Introdução

A contaminação por mercúrio (Hg) na cadeia alimentícia e na natureza é um grave problema enfrentado pela sociedade, sendo amplamente estudado por cientistas do mundo todo [1]. Isto está diretamente relacionado à alta-toxicidade do mercúrio, principalmente pelo fato de este ser um metal pesado bio-acumulado, ou seja, é incorporado ao longo da cadeia alimentar [2–4]. A contaminação por mercúrio pode ocasionar danos sérios aos seres vivos, plantas em contato com o metal pesado podem ter o seu crescimento afetado, uma vez que tal elemento prejudica o seu ciclo natural de desenvolvimento. Um dos aspectos mais notórios que podem ser observados é o envelhecimento precoce das folhas e o aparecimento de anomalias [5]. Em seres humanos os efeitos danosos dependem exclusivamente do tempo e da quantidade aos quais foram expostos. A exposição prolongada ao mercúrio pode ser constatada pela observação de sintomas como: tremores, depressão, distúrbios psicológicos, vertigem, vômitos e diarreia [2]. O íon mercúrio apresenta uma ligação covalente a um radical orgânico conhecido como metilmercúrio (CH_3Hg^+), o contato do feto com MeHg ocasiona uma má formação e severos distúrbios neurológicos [85].

As principais fontes de contaminação por mercúrio devido à atividade humana, se dão pelo seu uso industrial e por aplicações no agronegócio tais como: fabricação de fungicidas e pesticidas, fabricação de soda cáustica, luzes de neon, tintas, papeis, pilhas e em amálgamas para uso odontológico [6]. Outro vetor de contaminação que podemos citar são os aterros sanitários, usados para a armazenagem e monitoração da decomposição do lixo produzido em centros urbanos e indústrias. Quando não tratado adequadamente, os aterros sanitários podem se tornar fontes produtoras de poluentes, inclusive de Hg [7]. O chorume é um líquido preto resultante da decomposição do lixo orgânico, que se mistura

facilmente à água da chuva ou a outros líquido provenientes do local. Este por sua vez, pode se infiltrar no solo, contaminando até mesmo o lençol freático. Uma vez contaminados o solo e a água, dificilmente podemos reverter este quadro, devido à dificuldade de eliminar o Hg incorporado no sistema [8]. O método clássico que é utilizado para eliminar o mercúrio elementar só é possível para pequenas quantidades, em que é utilizado um pequeno capilar conectado a uma bomba que aspira e coleta as gotas de Hg. A etapa seguinte é adicionar grandes quantidades de polissulfato de cálcio ou enxofre para a formação de uma película protetora, a película é encapsulada através da cimentação [9]. No Brasil, a principal fonte de contaminação direta é associada à indústria de cloro e soda na região sul e sudeste. Porém, com a descoberta de ouro na região norte no início dos anos 80 a extração mineral passou a ser então o principal agente contaminador, especificamente a região amazônica que foi o destaque no garimpo do ouro [10, 11].

Indivíduos que sofreram exposição ao mercúrio elementar (mercúrio na forma gasosa) podem apresentar sintomas diversos, entre eles: diminuição da capacidade cognitiva, alterações emocionais, perda da memória em curto prazo e irritabilidade. O mercúrio inorgânico é absorvido pelo trato intestinal, e seus efeitos são: toxicidade gastrointestinal severa, choque sistêmico e falência renal [2]. O Mercúrio orgânico é considerado a forma mais perigosa de contaminação em seres humanos, pois a sua absorção ocorre através do trato intestinal ele penetra facilmente na corrente sanguínea, seus efeitos são: Paralisia nas extremidades e ao redor da boca, surdez, cegueira, atraso mental, paralisia geral, problemas de linguagem, concentração e organização espacial [2, 12].

Nesse sentido, técnicas de detecção e quantificação do mercúrio tornam-se extremamente importante. A legislação brasileira determina que a concentração do mercúrio não ultrapasse entre valores de 1 e 3 ng/L para água doce. Concentração de Hg em solo com finalidades agrícolas não devem ultrapassar o valor de 12 mg/Kg [13]. Como não há um nível seguro de contaminação por Hg, são necessárias técnicas com alta sensibilidade de detecção para que sejam efetivas.

O método colorimétrico é umas das técnicas mais tradicionais para a detecção de mercúrio, devido a simplicidade de uso, baixo custo e rapidez. Entretanto, este método não é eficiente para todo tipo de matriz, uma vez que ela sofre a interferência de diversos elementos presentes na amostra o que exige várias etapa de separação. O agente colorimétrico mais empregado é a ditizona, que reage com o mercúrio para formar um complexo colorido que

absorve luz na região do visível (490 nm). O seu limite de detecção flutua entre 0,01-0,1 $\mu\text{g/g}$, mesmo não sendo uma técnica tão sensível ainda é o método mais utilizado para a análise de amostras líquidas [9, 14].

Em se tratando de aumento de precisão temos a técnica ICP-OES (Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente), a amostra é transportada para o equipamento na forma líquida, em seguida é transformada em aerossol. Esse aerossol é imerso em plasma de argônio, e sofre um banho térmico que ocasiona processos de vaporização, atomização e excitação/ionização. Os elementos presentes na amostra emitem linhas espectrais e suas intensidades são registradas. Esse método é um dos mais usados devido a sua alta sensibilidade, o limite de detecção é de 0,002 mg/L para o Hg [15, 16]. A AAS (espectrometria de absorção atômica) é uma técnica que mede quantidades de elementos químicos que estão presentes na amostra através da absorção da radiação, fazendo com que estes átomos façam a transição para níveis de energia mais elevados. A partir da luz absorvida pode-se obter o valor da concentração do elemento. Esse método possui uma boa sensibilidade e o seu limite de detecção é de 0,01 mg/L [16].

As técnicas existentes para a análise do mercúrio, em grande parte, são demoradas e caras por utilizarem processos químicos para a análise da amostra. Diante disso, uma alternativa possível para solucionar esse problema é a técnica conhecida como espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser do acrônimo em inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. A técnica LIBS utiliza uma fonte de luz para criar um plasma quente e denso, que ao esfriar, emite comprimentos de onda característicos das transições atômicas, permitindo a identificação dos átomos constituintes da matéria. A história da técnica começa com o desenvolvimento tecnológico que tornou possível a criação dos primeiros lasers na década de 60 [17], quando foi possível observar o primeiro plasma induzido por laser. Em 1963 o desenvolvimento do laser pulsado do tipo Q-switched (pulso de curta duração e alta densidade de potência), fez com que o LIBS pudesse ser utilizado em análises [18]. Mas esta nascente técnica possuía um alto custo e um baixo desempenho em relação a outras em uso nessa época, como por exemplo o ICP que era mais eficiente e confiável, e conseqüentemente, entrou em declínio [19, 20]. Em 1980 com o desenvolvimento de equipamentos opto-eletrônicos mais baratos e de alta eficiência em conjunto com a confecção de detectores amplificados, a técnica pôde ser estabilizada e realizada em janela temporal definida, uma vez que permitiu uma escolha na janela de aquisição para a luz

do plasma, e conseqüentemente, contribuiu com a eliminação da emissão de luz contínua, problema limitador da técnica LIBS [21].

LIBS é uma técnica extremamente versátil uma vez que não utiliza nenhum tipo de tratamento químico para a análise de amostra, o seu custo por amostra é mais barato em comparação a outras técnicas [22]. A sua aplicação é bem variada, podendo ser usada na identificação/quantificação dos elementos químicos em uma determinada amostra (mono ou multielementar) [23].

Em geral a técnica LIBS apresenta pouca precisão do limite de detecção (em torno de 100 a 500 ppm) em relação a outras técnicas consagradas como ICP-OES que pode chegar a um limite de detecção (LOD) próximo a ppb. Na literatura, encontramos diversos LOD para o elemento químico mercúrio em diferentes tipos de materiais, para a análise de metais em gelo e água com um LOD de 21,4 ppm e 3,7 ppm respectivamente [24]. A análise do mercúrio em solo apresenta LOD de 483 ppm [25]. Recentemente, com o desenvolvimento de instrumentação LIBS duplo pulso, foi possível atingir um LOD de 76 ppm para amostras de chorume [26]. Esse foi o menor LOD para Hg obtido em amostras sólidas, trabalho desenvolvido nos laboratórios da Embrapa Instrumentação de São Carlos.

As desvantagens da LIBS estão relacionadas ao alto limite de detecção e ao efeito matriz, para contornar esses problemas foi desenvolvida a técnica LIBS-LIF, uma combinação de LIBS e fluorescência induzida por laser (LIF) é uma das combinações desenvolvidas com a finalidade de melhorar LOD. Nesse arranjo, um segundo laser pulsado é sintonizado a uma transição atômica, aumentando assim taxa de emissão e a intensidade medida no espectrômetro. A combinação do LIBS-LIF mostrou-se eficiente, uma vez que a fluorescência é sintonizada no comprimento de onda específico de um elemento de interesse presente na amostra, aumentando o sinal da amostra e diminuindo o LOD e minimizando o efeito de matriz [27, 28].

Quando comparamos o LOD da LIBS-LIF com aquele da LIBS podemos observar uma diferença significativa da sensibilidade entre as técnicas. Há na literatura relatos de que o método LIBS-LIF pode chegar a apresenta um limite de detecção de 1 a 2 ordens de magnitude menor que o LIBS quando realizado o mesmo experimento [29]. No entanto, as técnicas atuais de LIBS-LIF utilizam como fonte de excitação externa um laser pulsado. Dessa maneira, pelo fato do laser ter uma largura temporal de aproximadamente 10 ns, apenas um processo de excitação é promovido no plasma. Isso força a utilização do laser

apenas para plasmas mais frios (após um longo tempo de expansão entre 20 a 30 μs) e limita à aplicação nas transições atômicas no estado fundamental. A ideia para melhorar esse rendimento é colocar uma fonte de luz de excitação com tempo mais longo, com possibilidade de promover mais transições, aumentando a sensibilidade da técnica. Nesse sentido, foi pensado em um sistema de LIBS-LIF contínuo. Para essa finalidade, o laser de excitação LIF é então substituído por um laser de radiação contínua que irradia o plasma durante todo o tempo de sua formação e expansão.

O objetivo deste trabalho é realizar testes experimentais com o intuito de mostrar a potencialidade do desenvolvimento de um LIBS-LIF contínuo para a quantificação de Hg em amostras diversas. Devido à limitação do comprimento de onda da radiação contínua para laser de diodo (acima de 370 nm), a melhor transição encontrada para o Hg foi 405,78 nm. Em virtude da proximidade da transição, uma análise para o chumbo também foi realizada. Nossa principal motivação é observar se há o espalhamento do laser na amostra, e conseqüentemente, verificar a possibilidade de utilização do mesmo comprimento de onda de excitação para detecção. Também verificou-se a evolução da temperatura, densidade de elétrons e alteração nas intensidades de transição por conta da adoção do laser contínuo.

No capítulo 2, será apresentada uma revisão teórica, que contém conceitos básicos e fundamentais que estão relacionados com este trabalho, a descrição detalhada do projeto que o originou é feita no capítulo 3, seguida da descrição da metodologia experimental empregada em cada etapa deste estudo. Os resultados parciais obtidos estão reunidos no capítulo 5, a este seguem finalmente as conclusões obtidas devidamente apresentadas no capítulo 6.

Fundamentos teóricos

2.1 A técnica LIBS

A espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica espectro analítica que se utiliza de uma fonte luminosa para a geração de um plasma quente e denso que tem uma temperatura de aproximadamente de 10.000 K. Nessa temperatura, ocorrem emissões atômicas características de cada elemento, permitindo a análise do espectro [21, 30, 31].

A técnica é multifacetada e suas principais características são: detecção de praticamente qualquer elemento da tabela periódica; rapidez nas medidas (≤ 1 min) e medidas *in locu*; não necessita de preparo químico da amostra e possui baixo custo relativo por medida [31].

A LIBS possui uma imensa empregabilidade em diversas áreas, como sensoriamento remoto em análise de materiais perigosos que representam risco à vida humana, como por exemplo materiais radioativos [21]. Como a técnica apresenta um caráter semi-destrutivo, porque somente uma pequena porção sofre o processo de ablação (cerca de nanogramas), o método é ideal para a análise de obras de arte e artefatos arqueológicos [32, 33]. O uso do LIBS na agricultura tem sido utilizado nos últimos anos, utilizada na análise e quantificação de macro e micronutrientes em plantas e solo [34]. Esse método pode ser aplicado a diferentes tipos de amostra (líquidas, gasosas, metálicas e etc).

Um aparelho LIBS típico é constituído basicamente por um laser, lentes e espelhos, uma unidade de detecção e um computador para controlar o processamento de dados. Na figura 2.1 é mostrado um setup típico (usual), onde o pulso de laser é focalizado pela lente na superfície da amostra, as moléculas da amostra são dissociadas em íons, elétrons livres

e átomos. Essa dissociação é conhecida como ruptura eletrônica (breakdown) que ocorre devido ao gradiente de campo elétrico intenso do laser que acompanha a focalização.

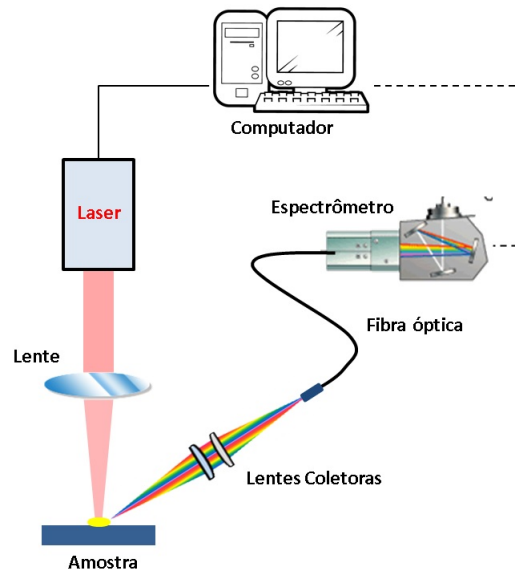


Figura 2.1: Esquema de um equipamento LIBS
Fonte: Extraído de Marangoni, 2014 [35].

2.2 O plasma

O processo de emissão do plasma depende de alguns fatores, o mais importante deles é a necessidade de um pulso de laser de alta irradiância, que fará com que a temperatura na superfície da amostra aumente e dê início ao processo de ignição do plasma. Na ablação a *laser*, inicialmente a amostra é iluminada pelo feixe, a luz do laser é absorvida e a massa deixa a superfície de uma amostra sob a forma de elétrons, íons, átomos, moléculas e particulado, cada um dos processos separados no tempo e no espaço. Ablação a *laser* divide-se em três processos principais: quebra de ligação, ignição de plasma, plasma de expansão e resfriamento. A figura 2.3 representa o processo de formação do plasma [36,37].

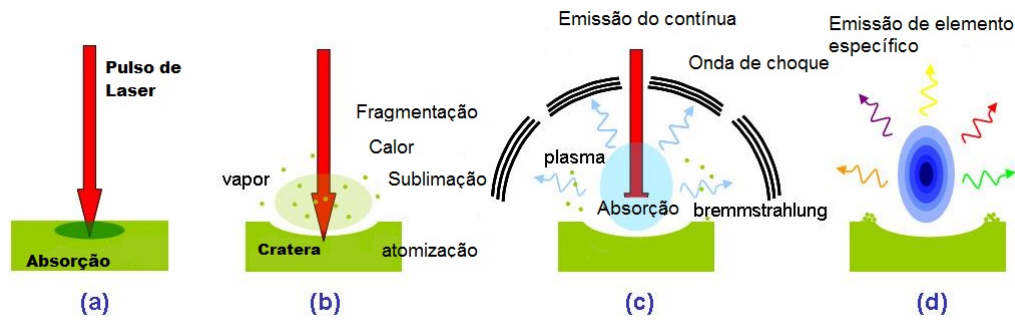


Figura 2.2: Processo de formação do plasma
 Fonte: Adaptado da página University of Windsor [38].

2.2.1 Processo de ignição

Durante o processo de ignição, seus mecanismos e propriedades de plasma dependem fortemente da irradiação a *laser* e duração do pulso. Para um pulso de *laser* com nanossegundos de duração e irradiância em torno de 10^8 W/cm^2 , o mecanismo dominante é a vaporização térmica: a temperatura dos sólidos na superfície aumenta, e uma transição de fase bem definida ocorre de sólido para líquido, líquido para vapor e vapor de plasma. Para irradiâncias superiores a 10^{13} W/cm^2 com pulso de *laser* femtosegundo, explosão de Coulomb é o principal mecanismo de quebra da ligação [19, 36, 37]. Na explosão de Coulomb, os elétrons das camadas exteriores são facilmente retiradas dos átomos, deixando-os carregados positivamente. Devido à repulsão entre os íons positivos, as ligações químicas são quebradas, ocorrendo a explosão do material em uma pequena nuvem de plasma de íons energéticos com altas velocidades [39, 40].

Os processos de ignição do plasma incluem quebra da ligação e blindagem durante a aplicação do pulso de *laser*. A interação entre a luz e a matéria é um fenômeno importante, pois é responsável pela expansão e resfriamento do plasma. Mecanismos de quebra de ligação influenciam a quantidade e as formas de energia (cinética, ionização e excitação) que os átomos e íons adquirem [19].

O fenômeno da blindagem do plasma (*plasma shielding*) é um processo que acontece durante o início da formação do plasma, esse mecanismo está associado ao equilíbrio das cargas presentes no plasma, que possibilita uma força restauradora que atua entre os elétrons e íons. Quando esse plasma é submetido a ação de campos eletromagnético, pode apresentar um comportamento coletivo de voltar ao estado de equilíbrio, esse fenômeno dá origem a

oscilações harmônicas que são denominadas de plasmons. A blindagem do plasma apresenta um comportamento interessante em relação à penetração de ondas eletromagnéticas. Para feixes de *lasers* com pulso longo ($\tau > 1$ ns) observa-se que não há transmissão de ondas eletromagnéticas através do plasma, pois estas sofrem amortecimento e a sua penetração não acompanha a expansão do plasma. Contudo, para pulsos curtos ($\tau < 10$ ps) há transmissão de ondas eletromagnéticas, porque neste caso não ocorre o fenômeno de blindagem. Diante disso, a energia fornecida pelo feixe é maior neste regime [41].

A absorção da energia do *laser* pelos elétrons livres presentes no plasma é conhecido como Bremsstrahlung inverso (*Inverse Bremsstrahlung*) [42]. O IB (*Inverse Bremsstrahlung*) faz com que o elétron livre presente no plasma absorve a radiação espalhada pelo campo coulombiano de um íon, essa absorção da radiação faz com o elétron seja acelerado, o que ocasiona o aumento da temperatura do plasma. Isto cria uma barreira que impede o laser de alcançar a superfície da amostra. Esse processo pode impossibilitar a diminuição do LOD ou/e até mesmo dificultar a análise da amostra, uma vez que a quantidade de material durante o processo de ablação pode não ser suficiente [43, 44]. Entretanto, esse processo pode ser considerado de certa forma uma fonte que alimenta o plasma, garantindo altas temperaturas que permitem a emissão das espécies nele presentes.

2.2.2 Expansão e resfriamento

Ao final do pulso do *laser*, a pluma do plasma continua a se expandir para a atmosfera. Essa expansão depende da quantidade de massa que foi retirada da superfície da amostra e a quantidade de energia que foi absorvida do pulso do *laser*. No início dessa fase o plasma se encontra com temperaturas altas, sendo a emissão de radiação contínua dominante devido à predominância de dois fenômenos, o bremsstrahlung e da combinação livre-ligado, onde um elétron livre se associa a um íon e emite um fóton. Após um microssegundo, o plasma apresenta um equilíbrio colisional, onde grande parte de sua energia está distribuída entre átomos e íons através das colisões dos elétrons livres. O plasma continua a sua expansão até a sua extinção. Como a evolução depende de vários fatores (atmosfera, amostra, textura, irradiância, etc), o tempo de vida de um plasma pode variar bastante, podendo chegar a $100 \mu s$ [45].

Na figura 2.3 observa-se a evolução temporal da emissão de luz. O primeiro gráfico indica um tempo de atraso muito curto, menor que $1 \mu s$, em que o plasma está muito

quente. Nesse caso, fica evidente a emissão contínua. No segundo, gráfico observa-se um tempo de atraso adequado, que é em torno de 1 microssegundo nota-se então que a emissão contínua apresenta uma diminuição considerável e conseguimos observar as emissões espectrais dos elementos. No terceiro gráfico verifica-se um tempo de atraso longo (maior que $10 \mu\text{s}$), caracteriza-se assim um plasma frio e as emissões das linhas espectrais já estão no fim.

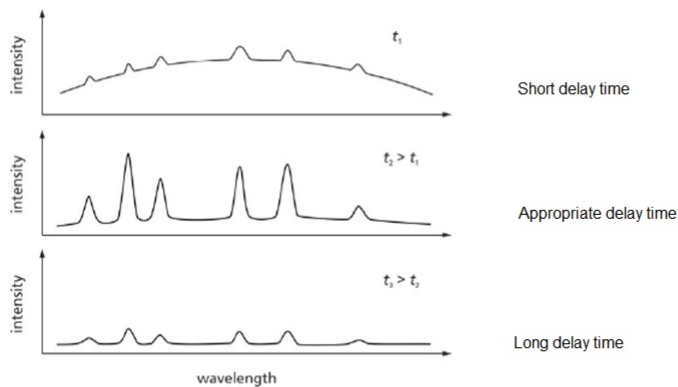


Figura 2.3: Evolução temporal do plasma e formação das linhas espectrais
 Fonte: Adaptado de Noll, 2012 [21].

2.3 Radiação Contínua

2.3.1 Bremsstrahlung

Esse fenômeno é conhecido como recombinação livre-livre, ele ocorre quando os elétrons livres do plasma são defletidos de suas trajetórias originais devido a interação coulombiana com os átomos ou íons do meio, resultando em uma desaceleração e emissão de ondas eletromagnéticas (ver a figura 2.4). Para que essa perda de energia via freamento não viole o princípio de conservação da energia, os elétrons emitem energia na forma de fóton. Entretanto, como o plasma apresenta uma distribuição de velocidades variadas, os fótons apresentam energias distintas formando um espectro contínuo característico [21].

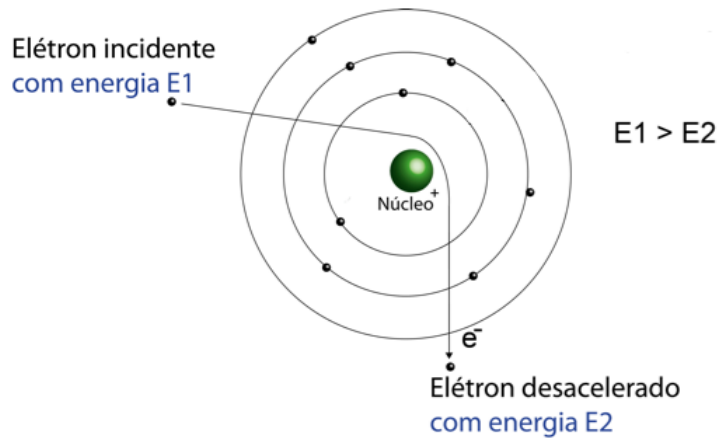


Figura 2.4: Processo de desaceleração do elétron na presença de um núcleo
 Fonte: Adaptado da página ministério da saúde [46].

2.3.2 Recombinação livre-ligado

No plasma além do fenômeno radiação de Bremsstrahlung (que decorre do desvio ou freamento dos elétrons livres) podemos observar outro fenômeno: a radiação de recombinação (conhecido como recombinação livre-ligado), que dá origem a um espectro de emissão que também possui uma componente. Esse fenômeno acontece devido à captura do elétron por um íon, que passa do estado livre para o estado ligado. A transição do estado com mais energia para o estado fundamental não acontece de forma direta, esse elétron transita pelos níveis de energias na forma de cascata até o nível eletrônico de menor energia. [21].

2.4 Alargamento da linha de emissão atômica/iônica

2.4.1 Alargamento de linha natural

Segundo princípio de incerteza de Heisenberg não podemos conhecer com precisão absoluta a posição e o momento de uma partícula. O processo de medida da mecânica quântica envolve um aspecto muito importante: a aferição sempre afeta a partícula, e neste caso é impossível tornar o efeito da medida sobre ela arbitrariamente pequena. Quanto mais precisa for a medição efetuada sobre uma partícula, mais intenso será o efeito [47]. Entretanto, em medidas que envolva pouca precisão o efeito da medição sobre a partícula

pode ser considerado pequeno. No caso de transações atômicas, resulta em um perfil de linha lorentziana. O princípio da incerteza de Heisenberg é definido por:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.1)$$

2.4.2 Alargamento Doppler

Os movimentos aleatórios dos átomos que estão presentes no interior do plasma podem causar desvios do comprimento de onda emitido (ou absorvido) por aqueles que se aproximam ou afastam, resultando no alargamento de linha [48]. Considere que um átomo que tenha um comprimento λ , se encontra em movimento relativamente ao o observador, seu comprimento de onda sofrerá um deslocamento $\Delta\lambda$ produzindo o efeito Doppler:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{v}{c} \quad (2.2)$$

Para um observador que vê o conjunto de átomos em equilíbrio térmico a uma temperatura T , a velocidade média desse conjunto de partículas será a mesma. Então os átomos se movem seguindo a distribuição de Maxwell, a linha espectral emitida apresentará um perfil gaussiano (devido a distribuição de velocidades), bem como o deslocamento espectral em torno do comprimento de onda central que é dado por:

$$P(\lambda) = \left(\frac{mc^2}{2\pi\kappa_B T \lambda^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\left(-\frac{mc^2 \Delta\lambda^2}{2\kappa_B T \lambda^2} \right)} \quad (2.3)$$

A equação 2.3 representa a intensidade de uma linha espectral que tem forte dependência com o comprimento de onda. A diferença $\Delta\lambda$ é a largura a meia altura (FWHM). Estimando o valor da equação acima teremos a seguinte expressão:

$$\Delta\lambda_{Doppler} = \lambda_0 \sqrt{\frac{8\ln 2 \kappa_B T}{mc^2}} \quad (2.4)$$

Onde m é a massa do elemento em unidades de massa atômica, λ_0 é o comprimento de onda, κ_B é a constante de Boltzmann, c é a velocidade da luz e T é a temperatura. O alargamento Doppler apresenta uma dependência com respeito à temperatura (eq. 2.4) isto faz com que esse tipo de fenômeno também seja conhecido como alargamento térmico.

2.4.3 Alargamento Stark

A largura de uma linha pode ser resultado de vários efeitos, porém em LIBS a contribuição para o alargamento dessas linhas está relacionado em sua grande maioria com o efeito Stark. O campo que é gerado pelos elétrons e íons no plasma perturbam os níveis de energia dos átomos e íons ocasionando o alargamento das linhas. A função que descreve esse fenômeno é a lorentziana. A alteração da frequência de emissão, que nessa situação, é proporcional ao quadrado do campo elétrico é conhecido como efeito Stark quadrático. A ampliação das chamadas transições isoladas dos átomos neutros e íons isolados é causada principalmente pelas colisões com elétrons. Assim a largura à meia altura da linha pode ser obtida utilizando a aproximação do impacto eletrônico [49]. A largura à meia altura para as linhas é expressa da seguinte forma:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2\omega \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) + 3.5A_i \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right)^{5/4} \left(1 - \frac{3}{4}n_D^{-1/3} \right) \omega \quad (2.5)$$

onde w é o parâmetro de impacto eletrônico, A_i é o parâmetro de alargamento proveniente do íon, n_e (cm^{-3}) é a densidade de elétrons e n_D (cm^{-3}) é o número de partículas da esfera de Debye. A contribuição oriunda dos íons é considerada insignificante quando comparada à contribuição do alargamento causado pelos elétrons, portanto podemos negligenciar o segundo termo e o alargamento Stark fica simplificado pela equação:

$$\Delta\lambda_{Stark} \approx 2\omega \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad (2.6)$$

Este tipo de equação pode ser usada para determinar a densidade de elétrons, usando a medida de largura da linha (FWHM). O parâmetro de impacto ω de um elemento pode ser facilmente encontrado na literatura. Para as nossas medidas, utilizaremos esta expressão e o alargamento da linha do cálcio iônico (Ca II - 393,37 nm) para determinar o valor da densidade eletrônica do plasma.

2.4.4 Perfil geral da transição atômica no plasma

A principal técnica usada para analisar os parâmetros do plasma envolve propriedades da linha espectral. Dessa maneira, o cálculo da largura e da área das transições é fundamental para se encontrar parâmetros importantes como a temperatura e a densidade de elétrons do plasma. Como vimos nos tópicos anteriores, as linhas de emissão podem ser

alargadas por diversos efeitos, resultando em funções que se assemelham a uma gaussiana e/ou lorentziana. Dessa forma, antes de extrairmos os dados a respeito das transições, alguns testes devem ser realizados para verificar qual função melhor se adapta ao ajuste da transição.

2.4.5 Plasma opticamente fino

O plasma deve ser opticamente fino, para que as radiações emitidas atravessem sem sejam absorvidas ou espalhadas. No fenômeno conhecido como auto-absorção os elementos de um plasma de alta densidade absorvem fótons emitidos por eles mesmos, geralmente isto se observa em transições muito fortes (aquelas de elevada probabilidade), na maioria das vezes envolvendo o estado fundamental. A auto-absorção pode ocasionar distorção na intensidade de uma linha espectral e assim, o plasma pode ser considerado opticamente fino para uma determinada transição e no entanto, pode considerá-lo opticamente espesso para outra transição [19, 21, 30]. Isto posto, cada transição deve ser analisada caso a caso. A auto-absorção é um problema para cálculos de parâmetros do plasma, uma vez que retornará valores não realistas a respeito da largura e da área da transição. Seus efeitos da auto-absorção são mais comuns em amostras sólidas do que em amostras líquidas ou gasosas, sendo mais observada em intensidades de *laser* elevadas [49, 50]. Uma dificuldade no ajuste de uma função gaussiana/lorentziana podem indicar que há alguma irregularidade na transição. A figura 2.5, mostra um caso típico de reabsorção.

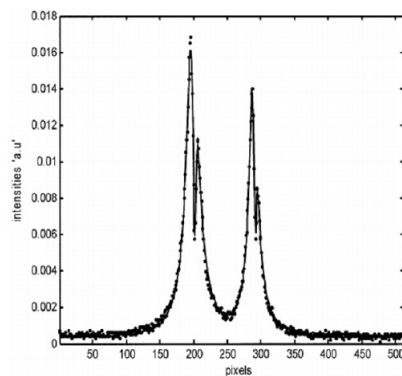


Figura 2.5: Espectro experimental de duas linhas autoabsorvidas de Al(I) centradas em 394.40 e 396.15 nm

Fonte: Extraído de Amamou, 2003 [51].

2.5 Análise dos parâmetros do plasma

A análise das intensidades das transições do plasma, permitem a caracterização qualitativa e quantitativa da amostra. O cálculo do seus parâmetros fundamentais do plasma são importantes, como a temperatura e a densidade de elétrons. Com esses dois valores determinados, pode-se verificar se o plasma está em equilíbrio termodinâmico local e concluir que a população dos estado excitados respeitam a distribuição de Boltzmann. Variações desses parâmetros podem indicar alguma interferência externa ou flutuação do sistema. Nas seções seguintes será descrito os métodos usados para determinar a temperatura e a densidade elétrons do plasma.

2.6 Cálculo da temperatura

A temperatura do plasma é uma propriedade termodinâmica importante, pois através dela pode-se descrever e prever características como as populações que são relativas a determinados níveis de energia e a velocidade de distribuição das partículas localmente [52].

O método usual de calcular da temperatura do plasma é o método de Boltzmann, que parte do princípio de que este se encontra em equilíbrio termodinâmico local (LTE). A intensidade da linha espectral emitida I_{ij} será equivalente ao nível de ocupação do estado excitado, a ser obtido através da distribuição de Boltzmann. Então, pode-se escrever a função da forma:

$$I_{ij} = F n_s \frac{A_{ij} g_i}{Q_s(T)} e^{-\frac{E_i}{\kappa_B T}} \quad (2.7)$$

Onde A_{ij} é a probabilidade de transição, g_i é o peso estatístico para o nível superior, E_i é a energia do nível excitado i , κ_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do plasma, n_s é a densidade total de átomos (ou íons), F é um fator experimental e $Q(T)$ é a função de partição da espécie atômica analisada. A degenerescência é calculada através do momento angular orbital J que é dado por: $g_i = 2J_i + 1$. A função de partição do sistema é dado pela uma soma sobre todos os níveis do atômicos.

2.6.1 Método da razão de duas linhas distintas

O método compara a razão experimental entre duas transições específicas cujos os parâmetros intrínsecos são bem definidos. A temperatura calculada a partir deste método representa uma temperatura média do plasma. Então, para duas linhas oriundas de uma mesma espécie atômica ou iônica que estão presentes no plasma, pode-se determinar a sua temperatura através da seguinte equação:

$$\frac{I_{ij}}{I_{mn}} = \frac{g_i A_{ij} \lambda_{mn}}{g_m A_{mn} \lambda_{ij}} e^{\left(\frac{E_j - E_n}{\kappa_B T}\right)} \quad (2.8)$$

Onde I , A , λ , g , E , são respectivamente linhas de intensidade, coeficiente de Einstein, comprimento de onda, peso estatístico e energia do nível superior de um determinado elemento presente no plasma. A temperatura é então calculada da seguinte forma:

$$T = - \frac{E_j - E_n}{\kappa_B \ln \left(\frac{g_i A_{ij} \lambda_{mn} I_{mn}}{g_m A_{mn} \lambda_{ij} I_{ij}} \right)} \quad (2.9)$$

Este método de cálculo da temperatura é muito utilizado, apesar de ser impreciso por utilizar apenas duas transições. Entretanto, como este método tem uma dependência muito forte com os níveis de energia, se a diferença entre os níveis de energia for muito grande o resultado obtido apresentará um erro muito elevado. Outro problema com essa abordagem é a imprecisão nos valores de algumas constantes da transição. O fator de Einstein, em algumas transições, pode ter um erro associado de até 50% no valor. Isso faz com que o erro na temperatura seja também alto. O erro atrelado a determinação da intensidade das transições I_{nm} e I_{ij} envolvidas está vinculado àqueles referentes às constantes e à temperatura resultando em grande imprecisão.

2.6.2 Método Plot Boltzmann

A temperatura é um dos parâmetro mais importantes quando realizam-se análises em amostras através da técnica LIBS. Para se obter uma análise confiável é necessário determinar a temperatura e a densidade de elétrons do plasma e assim garantir que há condição de equilíbrio térmico local [53]. Nessa condição, pode-se assumir que os estados excitados de cada transição atômica estão em equilíbrio térmico, permitindo assumir uma linearidade. Para minimizar os erros devido as imprecisões mencionadas no tópico anterior,

uma técnica mais precisa para o cálculo da temperatura consiste em analisar várias linhas de transição para o mesmo elemento. O método plot Boltzmann é dado pela equação:

$$\ln \left(\frac{I_{ij} \lambda_{ij}}{A_{ij} g_{ij}} \right) = -\frac{E_j}{\kappa_B T} + \ln \left(\frac{F n_s}{Q(T)} \right) \quad (2.10)$$

A análise é feita seguindo-se o princípio do ajuste linear entre as intensidades, respeitando a equação 2.10 tem-se um gráfico cujo coeficiente angular é função da temperatura. Dessa maneira para que o método tenha eficiência é necessário que cumpra certos requisitos: o plasma tem de estar em LTE, as linhas espectrais não podem apresentar auto-absorção e o ajuste tem que ser realizado com linhas espectrais do mesmo elemento atômico. Esse modelo foi adotado para determinar as temperaturas eletrônicas desse trabalho.

2.7 Densidade de Elétrons

A densidade de elétrons descreve o número de eletrons livres por unidade de volume. Uma das técnicas para a determinação da densidade de elétrons é feita pelo alargamento das linhas espectrais. Nesse caso, devemos considerar que os átomos estão em um campo elétrico estático e sofre um efeito Stark linear, que provoca alargamento da linha de emissão, como descrito na seção 2.4. Nessa situação, não é considerada a influência da temperatura sobre o alargamento das linhas, apenas a componente lorentziana do efeito de alargamento. A largura à meia altura devido ao alargamento Stark é dado pela equação 2.6. No entanto, para uma condição típica em LIBS, a contribuição do alargamento devido a parte iônica é desprezível, e a relação se reduz a [49].

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad (2.11)$$

onde w representa o parâmetro de impacto eletrônico, n_e é a densidade de elétron $\Delta\lambda_{1/2}$ é a largura à meia altura da transição no plasma.

No átomo de hidrogênio a linha mais usada para calcular a densidade eletrônica é a linha 656,273 nm, pois apresenta uma densidade relativamente alta (entre 10^{23} a 10^{25}). Essa é a linha mais recomendada para o cálculo da densidade de elétron em plasma.

No entanto, em plasma induzido por *laser*, devido a interferência com a atmosfera e pelo fato de o átomo de H ser leve, o alargamento gaussiano é predominante na maior

parte das vezes. Nos cálculos aqui apresentados, optou-se em usar uma linha de cálcio iônico.

Para o cálculo da densidade eletrônica, é possível usar qualquer linha do espectro disponível. A tabela com os parâmetros de impacto eletrônicos utilizados nos cálculos foram extraídos de Griem, 2012 [47].

2.8 Condição necessária para o LTE

A medir a temperatura do plasma, assumiu-se sempre a hipótese de que este está em um equilíbrio termodinâmico local (LTE), ou seja, a temperatura de átomos, íons e elétrons é a mesma. Dessa maneira, resulta como regra que a excitação/decaimento via colisões é o processo dominante em relação ao processo radioativo. Então, o plasma tem que conter uma quantidade mínima de elétrons livres para colisão a uma dada temperatura [53, 54]. Essa quantidade mínima necessária para que se caracterize o LTE é conhecido como critério de McWhirter e é conhecida pela equação 2.12 [55].

$$Ne > 1,6 \times 10^{12} [T(K)]^{1/2} [\Delta E(eV)] \quad (2.12)$$

Onde T é a temperatura do plasma e ΔE é a diferença de energia entre os estados da transição eletrônica. Este modelo considera que não há absorção dos fótons pelo plasma, ou seja, o plasma é transparente à radiação emitida, garantindo a linearidade entre a intensidade das linhas e o número das espécies.

Consultando a tabela 5.1, vemos a diferença ΔE para que ocorra a transição do Ca(II) é 3,1 eV, nesse caso a densidade de elétrons tem que ser maior que $3,4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ para uma temperatura média de 5000 K. Isso serve como guia para mostrar o regime LTE e a confiabilidade do nosso experimento.

2.9 Técnicas ressonantes para melhoria da sensibilidade do LIBS

A técnica LIBS tem uma grande desvantagem em relação às técnicas padrões que é o limite de detecção. Há uma verdadeira corrida para melhorar a sensibilidade do LIBS. Na literatura existem uma gama enorme de abordagens, como a utilização de trens de

pulso [56], LIBS duplo pulso [57], controle de atmosfera [58], acumulo de pulsos [59] e etc. No entanto, quando se tem como objetivo a melhora do LOD de um determinado elemento, as abordagens que envolvem transições ressonantes em um sistema LIBS parecem ser mais promissoras [60].

O método ressonante que envolve a otimização do comprimento de onda do *laser* para a formação do plasma recebe o nome de (RLIBS) do acrônimo (*resonant LIBS*). Diante disso, o *laser* será sintonizado na transição do analito desejado ou em uma transição forte de um determinado elemento abundante presente na amostra. Por meio de colisões, essa energia será transferida para outro elemento de interesse na amostra (o analito), provocando um aumento do sinal indireto para esse elemento de interesse. Nesse caso, se os estados excitados e o analito tem que ser próximos para aumentar a efetividade do processo. A figura 2.6 mostra esse efeito de aumento em uma transição do chumbo [61]. Nesse trabalho, de Christian Goueguel (2011) e colaboradores, obteve o LOD do RLIBS de 8 ppm através da sintonização do *laser* de ablação na transição 283,31 nm do Pb(I).

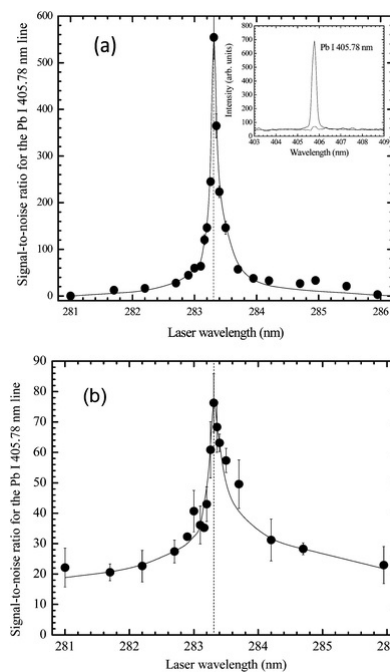


Figura 2.6: Melhora do sinal ruído do Pb(I) com a sintonização do *laser* de ablação. a) sinal ruído da transição do Pb(I) com o *laser* de ablação sintonizado em 283,31 nm corresponde a uma ressonância de transição. A figura a) mostra o aumento na intensidade do chumbo com a sintonização. b) sinal ruído com o *laser* sintonizado da transição do Pb(I) sem a sintonização do *laser* de ablação

Fonte: Extraído de Goueguel, 2011 [61].

Outra técnica ressonante, é o *resonance enhanced laser induced plasma spectroscopy*

(RELIBS). O RELIBS se diferencia do RLIBS, pois utiliza dois *laser* no processo. O primeiro provoca a ablação da amostra, criando um plasma, e o segundo tem a finalidade excitar o um elemento abundante do plasma para posteriormente transferir energia via colisão para o analito [62]. Ao compararmos as duas técnicas RLIBS e RELIBS podemos observar que os métodos possuem o mesmo efeito, mas são distintos devido ao acréscimo de um segundo *laser* ao sistema, fazendo com que não seja necessário usar uma fonte luminosa de maior intensidade. Tais técnicas são eficientes em aumentar a sensibilidade, e conseqüentemente, o LOD em até duas vezes [61]. No entanto, as técnicas tem como exigência o uso de plasmas recém formados, ou seja, com pouco tempo de expansão. Nesse regime, as colisões entre ions são mais abundantes, fazendo a distribuição da energia ressonante absorva para o analito de interesse. Devido à emissão da radiação do contínuo, a técnicas funcionam melhor para potencias baixas, diante disso é indicado para análise que requer dano mínimo, como por exemplo análises de obras de arte.

2.9.1 A técnica LIBS-LIF

A técnica a LIBS-LIF (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy-Laser Induced Fluorescence*) se difere da RELIBS pelo fato de o segundo *laser* ser sintonizado diretamente em uma transição do analito. Esse fato faz com que o método tenha maior sensibilidade, pois a energia é direcionada para o elemento de interesse. O limite de detecção para essa técnica está na faixa de partes por bilhão (ppb) em algumas aplicações [29, 63]. A técnica LIBS-LIF utiliza uma fonte de laser com um comprimento de onda sintonizável, que incide sobre o plasma. Após a formação do plasma, o laser é sintonizado em uma transição atômica escolhida, realizando o bombeamento do estado excitado. Esses elétrons, então sofrem decaimento, emitindo um fóton com comprimento de onda característico que será detectado pelo espectrômetro e analisado.

A figura 2.7 ilustra o esquema do LIBS-LIF, que é composta por um laser LIBS de ablação, um laser LIF, fibra óptica e espectrômetro. A grande maioria dos equipamentos de LIBS ressonante que existem na literatura, utilizam lasers pulsados como fonte de excitação, devido a facilidade na manipulação do comprimento de onda. A configuração LIBS-LIF, apesar de ter o princípio de funcionamento semelhante ao RELIBS e ao RLIBS, se difere quanto a dinâmica de aplicação. No caso do LIBS-LIF, o objetivo é acessar diretamente a transição eletrônica do analito desejado. Diante disso, processos colisionais

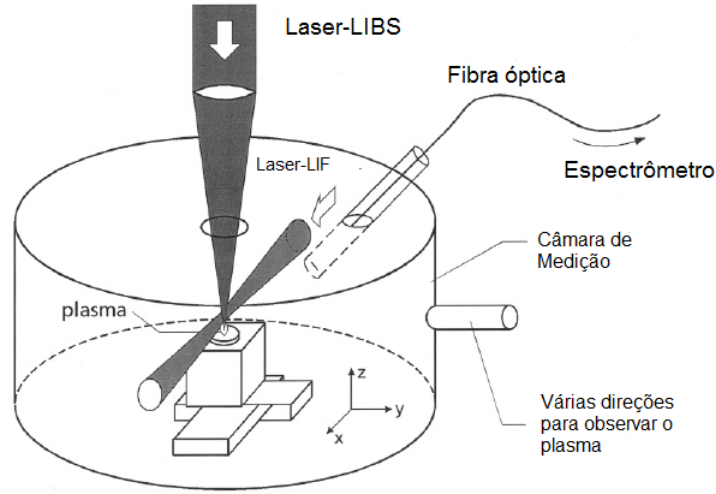


Figura 2.7: Representação da técnica LIBS-LIF
 Fonte: Adaptado de Hilbk-Kortenbruck, 2001 [28].

são indesejados, pois o estado excitado é populado de maneira não radioativa, impedindo a transição espontânea. Para ilustrar esse fenômeno, usamos a equação de taxa abaixo:

$$\frac{dn_{ex}}{dt} = -A^*n_{ex} - \beta^*n_e^*n_{exc} \quad (2.13)$$

Onde n_{exc} é a densidade dos átomos excitados no plasma, A é o decaimento espontâneo do estado (coeficiente de Einstein da transição), β é o parâmetro colisional e n_e é a densidade de elétrons. O primeiro termo da equação 2.13 representa a taxa de emissão espontânea e o segundo termo representa a população do estado via colisão. No caso do LIBS-LIF, para obter aumento na sensibilidade, o decaimento espontâneo tem que prevalecer sobre o processo colisional. Diante disso, $A \gg \beta n_e$ é desejável. Como A e β são constantes na equação, a única possibilidade seria reduzir a densidade de elétrons para satisfazer a desigualdade. Por esse motivo, o laser de excitação é geralmente aplicado para tempos de atraso muito altos, em torno de 10-30 μs [64]. Outro motivo para a escolha de tempos de atrasos altos, reside no fato de o laser de excitação ser pulsado e promover apenas uma transição por átomo no sistema. Sendo assim, para ser mais efetivo, o laser tem que garantir que os átomos estão no estado eletrônico correto. Em tempos longos, temos um plasma frio, onde o estado eletrônico predominante é o fundamental, permitindo o laser acessar a maioria dos analitos disponíveis através dessa transição. Outra limitação da técnica está na impossibilidade de utilizarmos a mesma transição de excitação para a análise no espectrômetro. Isso ocorre devido ao espalhamento Mie da luz de excitação,

que encontra um plasma altamente particulado, característica do LIBS [65]. Devido a forte componente elástica do espalhamento Mie, combinada com a alta irradiância do laser pulsado de excitação, a luz espalhada ofusca o detector, impossibilitando a medida no mesmo comprimento de onda. Apesar das vantagens do LIBS-LIF, há algumas desvantagens que podem ser melhoradas. Em um trabalho de Hakim Loudyi e colaboradores [29] é aventada a possibilidade de melhorar a eficiência LIBS-LIF via o uso de um laser ajustável com pulsos mais longos, no caso ideal, uma radiação contínua. O resultado seria um bombeamento efetivo por átomo com vários fótons de fluorescência disponíveis ao longo da evolução do plasma. Neste caso, não teríamos a necessidade de otimização do tempo de atraso e do uso de plasmas frios. Permitindo inclusive utilizar transições que não envolvam o estado fundamental. Com essa mentalidade, nosso grupo de pesquisa trabalha com a ideia da criação de um sistema LIBS-LIF contínuo na região do azul para a detecção de metais pesados (Hg e Pb). Esse tipo de trabalho é inovador no cenário mundial. O que se pretende neste trabalho é gerar resultados experimentais que mostrem a viabilidade da construção desse equipamento.

2.10 Espalhamento Mie

A luz pode ser absorvida ou espalhada por partículas. O espalhamento pode ter distintas abordagens teóricas que vão depender do tamanho da partículas. Espalhamentos que envolvem transferência de energia (elástica) são conhecidos como espalhamento Mie e Rayleigh [66]. Podemos dividir o modelo de espalhamento em em três fenômenos distintos com base em um parâmetro de tamanho, que é definido como:

$$\alpha = \frac{\pi D_p}{\lambda} \quad (2.14)$$

onde πD_p é a circunferência da partícula e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Baseando no valor de α podemos classificar o espalhamento como:

$\alpha \ll 1$: Espalhamento Rayleigh (partícula menor que o comprimento de onda da luz);

$\alpha \approx 1$: Espalhamento Mie (partícula com mesmo tamanho que o comprimento de onda da luz);

$\alpha \gg 1$: Espalhamento geométrico (partícula maior que o comprimento de onda da luz).

Espalhamento Mie ou teoria de Mie foi descoberto pelo físico alemão Gustav Mie em

1908, que utilizou as equações de Maxwell para descrever o fenômeno físico de espalhamento causado por uma partícula que possui aproximadamente o mesmo tamanho do comprimento de onda da luz incidente, para deduzir as equações do espalhamento considera-se que a partícula é uma esfera homogênea [67]. Esse formalismo matemático é utilizado para descrever a interação de partículas de aerossol com a radiação eletromagnética (ver figura 2.8), em especial com o espectro solar [68].

Espalhamento Mie

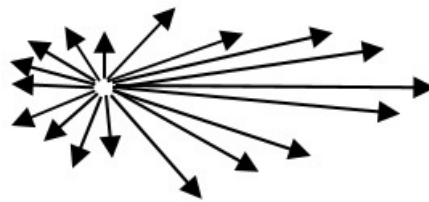


Figura 2.8: Espalhamento Mie em várias direções
Fonte: Adaptado do site Hyper Physics [69].

A luz *laser* espalhada elasticamente pelos fenômenos Rayleigh e Mie podem causar uma forte interferência no comprimento de onda do sistema LIBS-LIF e dificultar sua análise. O sistema LIBS favorece o aparecimento de uma grande quantidade de partículas, e conseqüentemente, a presença do espalhamento Mie, pois a partícula vai se aproximando do tamanho do comprimento de onda. Neste caso, é difícil observar o comprimento de onda de excitação devido ao espalhamento da luz [66]. Para contornar esse problema, o sistema LIBS-LIF pulsado utiliza comprimentos de ondas distintos para a excitação e medida, geralmente para a excitação são usados fótons mais energético e para medida são usados fótons os menos energético. Uma outra alternativa para esse problema é a construção de um equipamento LIBS-LIF contínuo que será discutido no próximo capítulo.

Proposta do LIBS-LIF contínuo

Nesse trabalho, propõe-se a construção de um sistema LIBS-LIF com fonte de radiação contínua para eliminar as limitações já mencionadas anteriormente. Um dos fatores importantes reside na escolha da transição adequada, ela constitui o norte em que se fia o projeto e determina as especificações do comprimento de onda do laser. Para definir o sucesso, uma análise quantitativa do nível de ocupação do estado inferior foi realizada. Isso mensura a porcentagem de átomos que estarão aptos a serem bombeados no plasma. Foi realizada estimativa sobre a taxa de bombeamento e também foi elaborada uma comparação com a literatura a fim de determinar a probabilidade de sucesso dessa instrumentação.

3.1 Projeto

Um dos objetivos desse trabalho é contribuir com o projeto de um experimento LIBS-LIF contínuo que aumente a sensibilidade do método LIBS para detecção de metais pesados. Como prova de conceito, focamos a parte inicial do projeto nos elementos Hg e Pb. No entanto, esse trabalho tem como meta principal verificar a existência de espalhamento e interferência que o laser contínuo pode causar no plasma, sendo genérico para qualquer LIBS-LIF contínuo.

Esse projeto foi desenvolvido em parceria com a Escola de engenharia de São Carlos, sob a coordenação do Prof. Dr. Daniel Magalhães. Essa etapa do projeto envolve a construção do laser de diodo contínuo na região do azul (405 nm) em que este foi travado com o comprimento de onda de 405,78 nm (Pb) ou 404,66 nm (Hg) para posteriormente ser acoplado ao equipamento LIBS, com a finalidade de aumentar a sensibilidade do

equipamento, e conseqüentemente, melhorar o limite de detecção (LOD) dos elementos de interesse. Este arranjo inicial deve passar por um processo de estabilização de modo que flutuações no laser e variações do comprimento de onda sejam evitadas. Para garantir a estabilidade do equipamento é necessária a construção de uma cavidade externa (Fabry-Perot).

O laser será construído na configuração Littrow que consiste em uma lente de colimação, uma grade de difração e um espelho, como no esquema representado pela figura 3.1. O feixe difratado em primeira ordem é o sistema de alimentação óptica do laser, o qual é formado de uma cavidade externa ressoante. Dessa maneira, o comprimento de onda de saída do laser pode ser verificado mudando o ângulo de incidência na grade de difração, permitindo uma varredura do laser para alternar entre os comprimento de onda desejados. Para garantir que o laser tenha estabilidade de acessar as transições atômicas de maneira invariável, se faz necessário travar o sistema, esse tipo de laser não é estável o suficiente para acessar transições atômicas. Mesmo com o valor aproximado do alargamento Stark sendo ~ 0.02 nm [47], esse procedimento precisa ser realizado para garantir a isonomia das medidas. Uma alternativa para este impasse é a construção de uma cavidade externa.

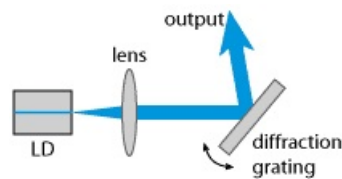


Figura 3.1: Esquema da Configuração Littrow
Fonte: Extraído da página RP Photonics Eyclopedia [70].

3.1.1 Escolha do Comprimento de Onda do laser

Para determinarmos o sucesso do projeto, há que se escolher um comprimento de onda adequado para aproveitar ao máximo as transições induzidas no plasma. Nessa etapa, a escolha do comprimento de onda foi definido pelo presente trabalho e a construção do laser ficará a cargo do nosso parceiro no projeto, o Prof. Dr. Daniel Magalhães, da escola de engenharia de São Carlos.

Um dos problemas fundamentais e bastante conhecido em relação aos lasers de diodo é

o limite de construção imposto para o comprimento de onda. Sem a intenção de executar uma montagem complexa que envolva processos de dobra da frequência do laser, o menor comprimento de onda possível é de aproximadamente 370 nm. A ideia é manter o aparato experimental bem simples e de baixo custo, projetando a possível portabilização da técnica no futuro. Com o auxílio do site de referencia em linhas atômicas do NIST [71], foi possível encontrar uma transição para o Pb e Hg para o uso nesta aplicação. Para o Pb(I), a transição $6s^26p^2 \ ^3P_0 \rightarrow 6s^26p(2P^{\circ}_{1/2})7s \ ^3P^{\circ}_1$ com $\lambda = 405,78$ nm, coeficiente de Einstein de $8,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ e energia do estado inferior da transição de $E_i = 10.650,327 \text{ cm}^{-1}$. Essa transição está representada pelo diagrama de Grotrian da figura 3.2

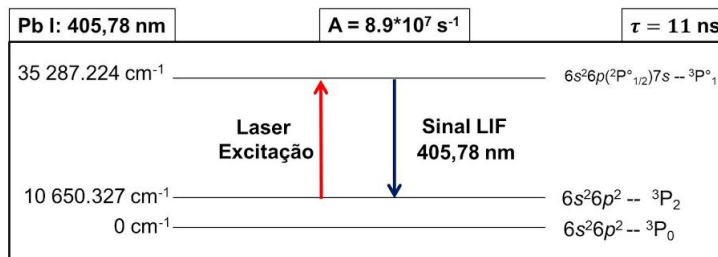


Figura 3.2: Diagrama de Grotrian para a transição do Pb(I) escolhida para montagem do LIBS-LIF contínuo. Na parte superior estão os dados referentes ao comprimento de onda, coeficiente de Einstein e tempo de vida da transição

Para o Hg, a transição mais apropriada foi a $5d^{10}6s6p \ ^3P_0 \rightarrow 5d^{10}6s7s \ ^3S_1$ com comprimento de onda em $\lambda = 404,67$ nm e coeficiente de Einstein com $A = 2,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. A energia do estado fundamental é de $37.644,982 \text{ cm}^{-1}$. O diagrama de Grotrian para a transição está representado na figura 3.3.

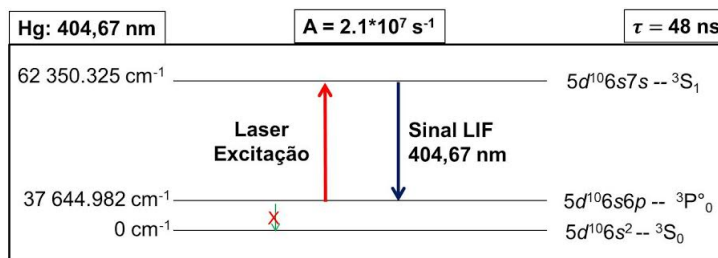


Figura 3.3: Diagrama de Grotrian para a transição do Hg(I) escolhida para montagem do LIBS-LIF contínuo. Na parte superior estão os dados referentes ao comprimento de onda, coeficiente de Einstein e tempo de vida da transição

As duas transições acima, foram selecionadas seguindo os critérios de maior probabilidade de transição em conjunto com o menor nível de energia do estado inferior. Para esse último, a preocupação é referente à taxa de ocupação desse nível devido a equilíbrio

termodinâmico no plasma. No próximo tópico, apresenta-se o cálculo da taxa de ocupação esperada desse estado para uma dada temperatura do plasma.

3.2 Estimativa do nível de ocupação do estado inferior da transição

Para se ter uma ideia da efetividade da adição do laser contínuo no plasma, o que se deve estimar primeiramente é a população de elétrons que estará no nível eletrônico desejado. Desta forma, quanto maior for a população no nível inferior, maior será a quantidade de transições estimuladas. Pode-se assumir que o plasma sempre estará em um regime de equilíbrio termodinâmico local (LTE) e através do fator de Boltzmann (FB) será estimado o índice de ocupação. O FB é dado pela seguinte equação:

$$FB = e^{-\frac{E_i}{\kappa_B T}} \quad (3.1)$$

Onde E_i é a energia do nível inferior da transição, κ_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do plasma.

O fator de Boltzmann determina de maneira relativa a probabilidade de um elétron estar no estado de interesse. Para obter um valor mais realístico, é necessário realizar uma normalização em relação a todos os estados eletrônicos possíveis. Essa função, que descreve a somatória do FB para todos os níveis eletrônicos a uma dada temperatura é, conhecida como função de partição, sendo dada por:

$$Z(T) = \sum_i e^{-\frac{E_i}{\kappa_B T}} \quad (3.2)$$

Para efeito de estimativa, supõe-se que o plasma tenha uma temperatura média de 10000 K. Conseqüentemente, o valor da função de partição para o Hg e Pb são $Z_{HgI}(10000 \text{ K}) = 1,04$ e $Z_{PbI}(10000 \text{ K}) = 3,54$ [71]. Calculando o FB para 10000 K e ponderando pela função de partição, temos que a taxa esperada de ocupação dos níveis eletrônicos inferiores será de 0,42% e 6,10% para Hg e Pb respectivamente. No caso de um plasma que se expandiu por um tempo longo (5 μs - 20 μs), a temperatura média gira em torno de 4000 K [64]. Para essa temperatura, tem-se $Z_{HgI}(4000 \text{ K}) = 1,00$ e $Z_{PbI}(4000 \text{ K}) = 1,29$, resultando em probabilidade de ocupação de 0,00013 % e 1,68 % para Hg e Pb

respectivamente. Como o laser contínuo não é chaveado, o bombeamento dos níveis é sempre contínuo no plasma e tanto a parte fria quanto a quente do plasma podem ser exploradas. Esse cálculo mostra que o processo de excitação do Hg poderá ser prejudicado para longos tempos de expansão do plasma. No entanto, como estamos aplicando um laser contínuo, o efeito de bombeamento ainda pode ser relevante. Para isso, um modelo colisional mais refinado deve ser elaborado para prever não somente a taxa de ocupação, mas também aquela pela qual os átomos se reequilibram após a perturbação do laser. Diante disso, pode ser que o efeito do bombeamento do plasma ainda seja relevante.

Confrontando com os resultados da literatura pode-se ter noção sobre se a estimativa é relevante ou não, tomando como base o trabalho de H. H. Telle e colaboradores [65] em que um experimento LIBS-LIF pulsado foi realizado em uma transição para o Fe(I). Tal transição, tinha uma energia do estado inferior de 12560 cm^{-1} . O laser LIF disparado com $20 \mu\text{s}$ de atraso em relação ao plasma, foi observado um aumento considerável na intensidade do Fe (I), como pode ser verificado na figura 3.4.

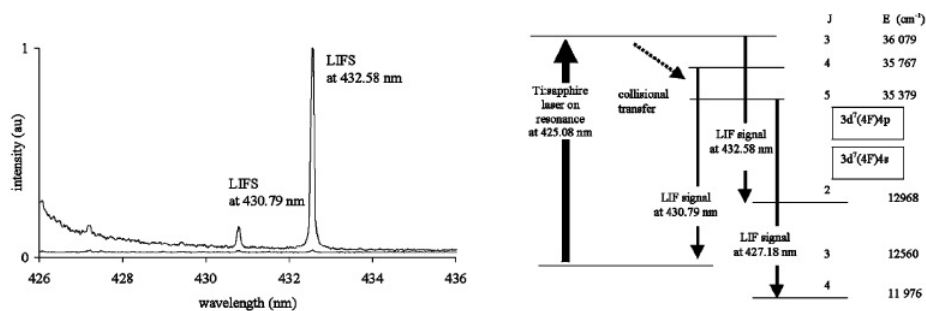


Figura 3.4: Aumento do intensidade do Fe I nos comprimentos de ondas 430,79 nm e 432,58 nm com excitação em 425,08 nm

Fonte: Extraída de Telle, 2001 [65].

No trabalho destacado na figura 3.4, não há informações a respeito da temperatura. No entanto, devido ao tempo de delay utilizado ($20 \mu\text{s}$), pode-se inferir que a temperatura estaria estabilizada em torno de 4000 K [72]. Nesse caso, a função de partição para o Fe atômico seria de $Z_{FeI}(4000 \text{ K})=24,61$ resultando em um probabilidade de ocupação do estado inicial de 0,043%. Mesmo com uma taxa de ocupação baixa e usando um único pulso para excitação o resultado foi satisfatório. Dessa forma, espera-se que ao introduzir-se um laser contínuo no sistema isso venha a promover múltiplas transições por átomo e aumentar o número de fótons de maneira significativa.

3.3 Influência do laser contínuo no Plasma

A maioria dos sistemas LIBS-LIF utiliza laser pulsado para a excitação. Dessa forma, apenas uma transição eletrônica é promovida no sistema, já que a largura temporal do pulso é da ordem do tempo da transição. Se consideramos um sistema simples, que leva em conta apenas dois níveis, como representado na figura 3.5 pode-se fazer uma estimativa qualitativa do número de transições que serão excitadas por átomo.

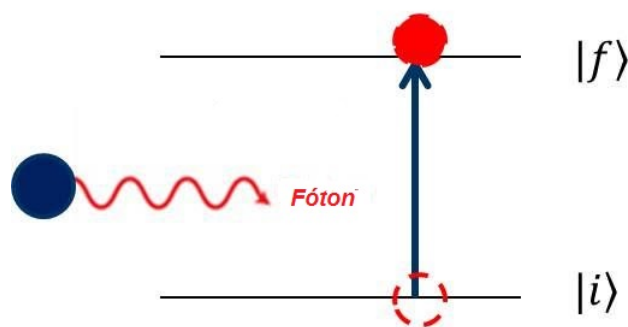


Figura 3.5: Sistema atômico simplificado com dois níveis eletrônicos

Considerando uma transição saturada e com níveis de mesma degenerescência ($g_i = g_f$) a probabilidade de transição a ser obtida é 0,5. Para uma transição com tempo de vida de aproximadamente 10 ns e um plasma com tempo de vida útil de de 25 μs , calcula-se que cerca de $N = 0,5 \cdot (25 \mu\text{s} / 10 \text{ ns}) = 1250$ transições são realizadas por átomo. Esse valor é uma condição ideal e estritamente qualitativa do sistema. No entanto mostra o potencial do aumento do número de transições e a sensibilidade que o sistema contínuo pode impor.

Na literatura [73], é mostrado que a intensidade da transição cresce com a intensidade do laser de excitação. Como o LOD está diretamente ligado a intensidade, esse aumento impacta de forma fundamental essa grandeza. Esse comportamento pode ser verificado na figura 3.6.

Nota-se nesse trabalho que o aumento da intensidade atinge um regime de saturação. Isso acontece pois o laser LIF é pulsado e após atingida a intensidade suficiente para promover a inversão de população, o aumento da potência do laser não irá refletir em um aumento de transições. Para contornar esse problema seria necessário promover mais de

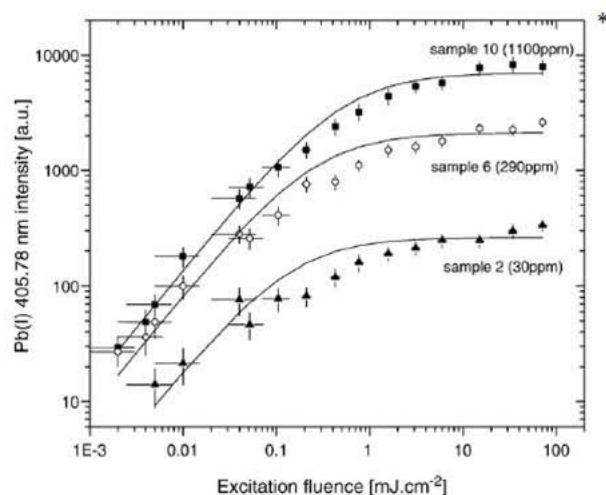


Figura 3.6: Aumento da intensidade da transição em relação ao aumento de energia do laser de excitação LIF

Fonte: Extraída de Laville, 2009 [74]

uma transição por átomo que é a proposta do LIBS-LIF contínuo. Dada a proporcionalidade entre número de fótons e a intensidade da transição, pode-se concluir que se houver a introdução de centenas/milhares de transições em um único átomo, o sistema contínuo pode ter a sensibilidade de medida aumentada entre 2-4 ordens de magnitude. Isso elevaria a técnica LIBS ao patamar de técnicas analíticas de referência, como o ICP e AAS.

3.4 Literatura sobre o LIBS-LIF contínuo

Em um trabalho desenvolvido por B.W. Smith e colaboradores [75], um laser de diodo foi construído e sintonizado na região de 682 nm. O laser é parte de um experimento LIBS-LIF contínuo com o intuito de determinar a razão dos isótopos de urânio $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ em amostras de UO_2 , este foi estabilizado [76] e teve o comprimento de onda varrido ao longo da expansão do plasma, como mostrado na figura 3.7.

Pode-se notar que o sinal de fluorescência para o ^{238}U é passível de detecção mesmo decorridos 1,7 ms da formação do plasma. Então, como foi usada uma transição fundamental no processo, delays longos ($> 100 \mu\text{s}$) foram utilizados para melhorar o resultado para a razão isotópica.

Em uma segunda etapa, foi usado um monocromador para selecionar e integrar a região do espectro referente à transição. Diante disso, o laser de diodo foi travado em uma transição de um dos isótopos e o sinal foi integrado ao longo do tempo. A figura 3.7 ilustra

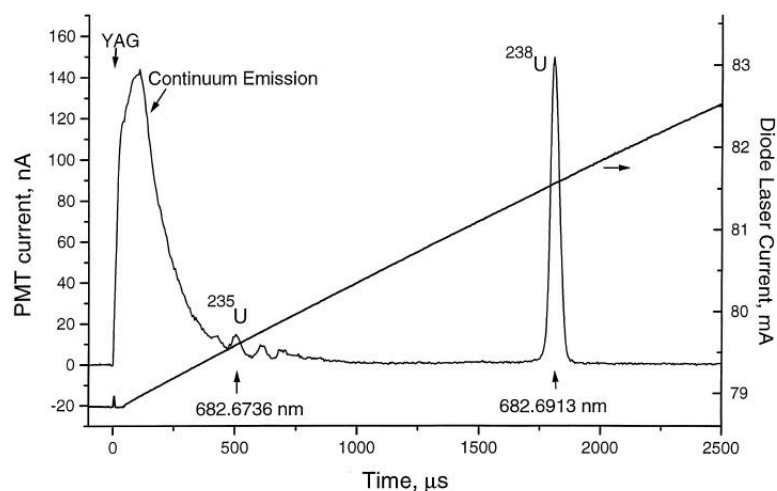


Figura 3.7: Emissão do plasma em função do tempo de expansão. Durante a expansão, o laser é varrido ao longo das transições para os isótopos do Urânio
 Fonte: Extraída de Smith, 1999 [75].

a intensidade obtida em função do tempo de expansão plasma.

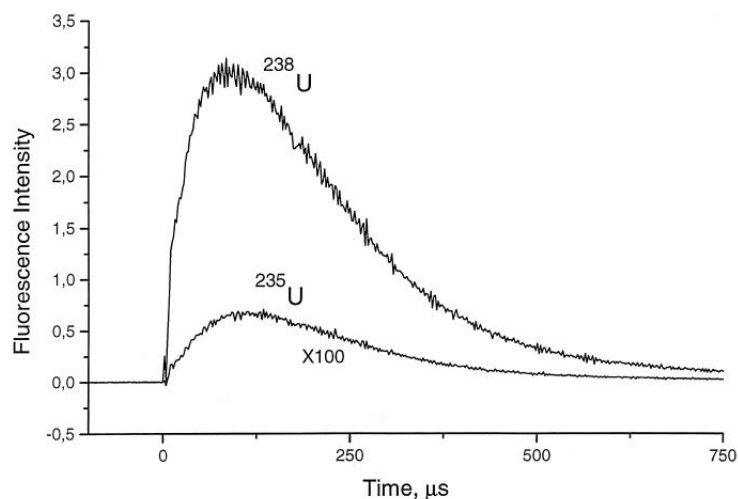


Figura 3.8: Dependência da fluorescência para a transição dos isótopos ^{238}U e ^{235}U
 Fonte: Extraída de Smith, 1999 [75].

Comparando os dois casos, onde o laser é varrido (fig. 3.7) e onde fica fixo na transição (fig 3.8), foi observado um aumento no LOD de duas ordens de grandeza. Mesmo que o trabalho tenha o foco apenas na otimização da determinação isotópica e sem fazer um processo de otimização do LOD, o resultado é muito interessante. A potencia utilizada do laser foi de 15 mW, suficiente para saturar o processo de indução da fluorescência. Durante o experimento, nenhum processo de espalhamento foi observado, o que permitiu o uso da mesma transição de excitação para análise. Observando a literatura, esse foi o

único trabalho em que um laser de diodo foi aplicado em um plasma formado por LIBS. Outro trabalho que usa uma fonte contínua no LIBS, um laser de Titânio Safira em 780 nm foi usado para separação isotópica de átomos de Rubídio [77]. O laser trabalhava em modo de varredura no plasma, atingindo transição dos dois isótopos em um único plasma, similar ao desenvolvido no trabalho descrito na fig. 3.7 [77]. Então, o LOD foi de 25 ppm para o ^{85}Rb , sendo próximo de 5 ppm, valor obtido para a técnica padrão ICP [77]. O laser contínuo não foi travado e integrado em uma determinada transição, o que poderia ter reduzido o LOD para a ordem de ppb. Um dos fatores que motivou esse projeto, foi justamente o fato de existir na literatura poucos trabalhos com LIBS-LIF contínuo. Dentre os existentes, todos se concentram apenas em determinação de razão isotópica. Atualmente, a tecnologia de fabricação de chip de diodo, permitiu a construção de laser na região do azul, abrindo possibilidade para uma infinidade de aplicações e oportunidade de acessar transições de vários elementos. Nos dias de hoje, uma técnica rápida, portátil e com grande sensibilidade seria de grande valia para a verificação de contaminantes e metais pesados em amostras diversas e no ambiente.

Materiais e Métodos

4.1 Preparação da amostra

4.1.1 Amostra Chorume

A amostra foi coletada no aterro sanitário da cidade Cachoeira Paulista, estado de São Paulo, e submetida a um processo de destilação que transformou o chorume líquido em um resíduo semi-sólido. Então, esse material passou por uma secagem em um forno com a temperatura de aproximadamente 120 °C até que a massa do líquido residual esteja a 2% do seu valor inicial e conseqüentemente, aumentando a concentração da amostra em 50 vezes.

Foi realizada uma análise preliminar do mercúrio utilizando a técnica ICP-OES, que mostrou uma concentração de Hg inferior ao limite de detecção do equipamento LIBS, tipicamente detectável em uma faixa de $1 \times 10^{-4} mg.Kg^{-1}$. Então, à amostra sólida original foi misturada uma quantidade apropriada de $HgSO_4$ para obter 11 amostras com concentrações de Hg variando de 50 a 1000 $mgKg^{-1}$ (ver 4.1).

Em seqüência foi realiza a homogeneização da amostra, através da sua transformação em pó. Foram preparadas 2 pastilhas de cada concentração, as quais foram submetidas a uma pressão de 6 toneladas força durante 30 s (observar a figura 4.1). Nessa etapa do trabalho utilizou-se o conjunto de amostras dopadas com Hg para simular as amostras que serão aferidas por esse sistema no futuro.

Tabela 4.1: Amostra de chorume com diferentes concentração de mercúrio.

Amostra	Concentração (ppm)
1	50
2	100
3	200
4	350
5	400
6	500
7	600
8	700
9	800
10	900
11	1000

4.1.2 Amostra de Solo

Para a análise por LIBS-LIF contínuo foi usada uma amostra de solo. A amostra de solo foi cedida pela Embrapa pecuária sudeste. A ela foi adicionado chumbo em concentração de 1000 ppm, a seguir ocorreu a homogeneização para que a amostra apresentasse uniformidade em toda a sua composição. Em sequência esse pó foi colocado em uma pastilhadora sob 8 toneladas-força de pressão durante 30s.

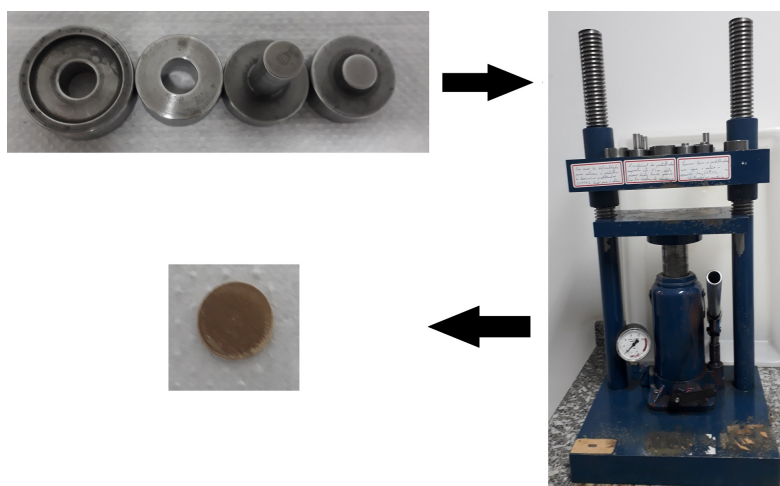


Figura 4.1: Processo de confecção das pastilhas que foram utilizadas neste trabalho. Inicialmente as amostras em pó foram colocadas nos moldes (aproximadamente 300mg), em seguida foi aplicada 8 toneladas-força, o que resultou pastilhas com dimensões adequadas para serem inseridas no porta amostra do sistema LIBS-Duplo Pulso.

4.2 Aparato Experimental

4.2.1 LIBS duplo pulso

O sistema LIBS utilizado no experimento foi composto por dois sistemas de lasers distintos. Nd: YAG que operam com o comprimento de onda de 1064 nm (IR) e 532 nm (VIS). Um laser de Nd: YAG Q-comutado (Quantel, Ultra) com a duração de pulso de 6ns, uma taxa de repetição de 20 Hz e uma energia de pulso máxima de 60 mJ para o pulso IR. O outro laser Nd: YAG com Q-Switched (Quantel, Brillant), acoplado a um segundo módulo gerador de harmônicos, com uma duração de pulso de 4 ns, uma taxa de repetição de 20 Hz e uma energia máxima de pulso de 40 mJ foi usado para gerar o VIS.

Para a aquisição de espectros LIBS duplo pulso (ver 4.4) a configuração utilizada entre os feixes para a incidência da amostra foi a geometria colinear [57], aliando dois feixes de laser com uma densidade de potência total (laser VIS + laser IR) de aproximadamente $2,0 \times 10^{12} Wcm^{-2}$. A potência foi dividida igualmente entre em cada feixe.

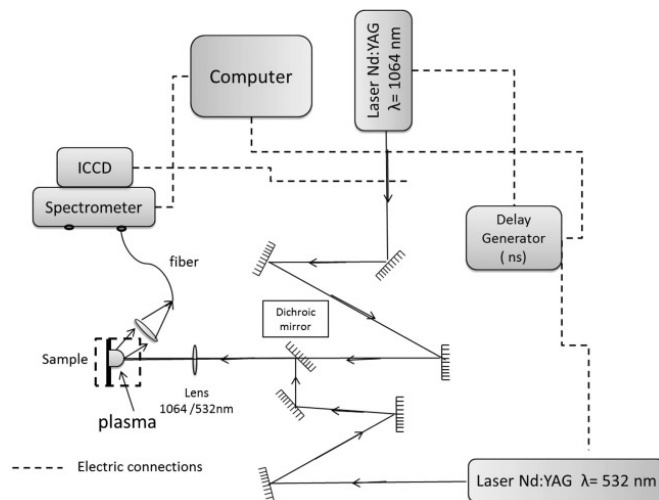


Figura 4.2: Esquema LIBS duplo pulso Embrapa Instrumentação São Carlos.
Fonte: Extraído de Nicolodelli, 2015 [78].

4.2.2 Laser de diodo contínuo

Em um Segundo momento do experimento foi acoplado ao sistema LIBS duplo um laser de diodo com comprimento de onda contínuo (coerente, CUBE 375-16C) com o comprimento de onda de 377 nm e a potência de 16mW. A escolha do laser CUBE deu-se pelo fato do sistema LIBS-LIF contínuo estava em fase de construção. Durante o

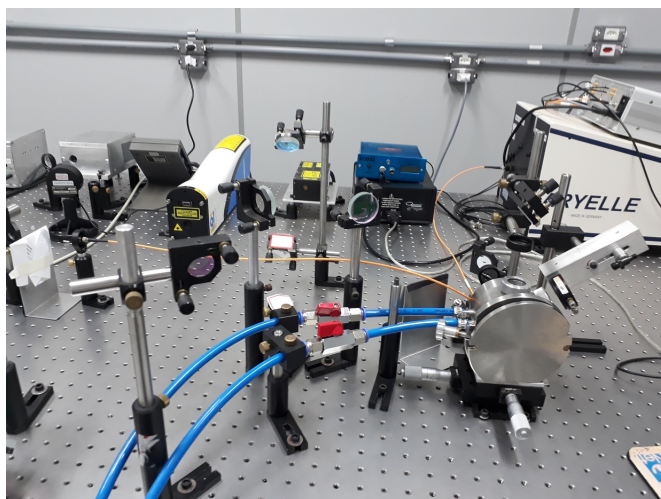


Figura 4.3: Sistema LIBS-duplo pulso Embrapa Instrumental São Carlos. A esquerda da imagem o laser YAG com Q-Switched (Quantel, Brillant), sistema de lentes e o espectrômetro ICCD (não resolvido no tempo)

experimento o laser cube esteve ligado ininterruptamente para simular a técnica LIBS-LIF contínuo. As medidas foram feitas com o segundo laser Nd: YAG com Q-Switched (Quantel, Brillant).



Figura 4.4: Laser cube contínuo
Fonte: Extraído da página coherent.

4.2.3 Sistema LIBS-LIF contínuo 405 nm

O laser de diodo contínuo foi construído com o comprimento de onda na região do azul (405nm). Inicialmente esse laser foi travado com o comprimento de onda do elemento chumbo (405,78nm), essa escolha se deu devido ao estudo prévio da estimativa do nível de ocupação do estado inferior. Para efetuar os cálculos, primeiramente considerou-se

que o plasma estava em equilíbrio termodinâmico local (LTE) e o Fator de Boltzmann foi utilizado para estimar qual era o índice de ocupação dos elétrons do elemento chumbo no estado inferior. Usando as equações 3.1 e 3.2 para o plasma a uma temperatura de 4000 K, chegou-se à probabilidade de ocupação populacional do elemento como sendo aproximadamente de 1,68 %. Deve-se ressaltar que esses cálculos foram realizados para o sistema LIBS-LIF pulsado, diante disso, há a necessidade de criar um modelo colisional mais refinado para o LIBS-LIF contínuo para que, de fato, dados mais precisos sobre a estimativa populacional no estados inferior possam ser obtidos. Com este intuito, ao sistema LIBS duplo pulso da Embrapa Instrumentação São Carlos foi acoplado o equipamento LIBS-LIF contínuo, esse sistema possui basicamente um laser de diodo com o comprimento de onda de 405 nm, espectrômetro ICCD, fibras coletoras, lentes e computador. Na figura 4.5 observa-se, detalhadamente, o esquema do LIBS-LIF contínuo que está acoplado ao sistema LIBS-duplo pulso. O sistema LIBS-LIF contínuo encontra-se na fase de teste, em que foi realizada a medida da amostra de solo enriquecida com 1000 ppm de chumbo, apresentando resultados interessantes que serão discutidos em maiores detalhes no capítulo 5.



Figura 4.5: Sistema LIBS-LIF contínuo acoplado ao sistema LIBS-duplo pulso da Embrapa São Carlos.

O sistema LIBS-LIF contínuo utilizou os seguintes parâmetros para a aquisição dos dados: a energia de cada laser de 50 mJ, o interpulso (variação entre os tempos de disparos dos pulsos) esteve fixo em 500 ns, o tempo de atraso para a aquisição dos dados foi de 500 ns e o tempo de integração do espectrômetro foi de 10 μ s.

Para a realização das medidas preliminares no sistema foram utilizados três configu-

rações distintas com a finalidade de observar a linha espectral do chumbo. A primeira configuração utilizada foi o LIBS-Single pulse, foram realizadas 60 medidas em diferentes pontos da amostra para melhorar a estatística na análise dos dados. A segunda configuração utilizada foi LIBS-duplo pulso, com o laser de 532 nm sendo responsável pela excitação dos elementos constituintes da amostra e o segundo laser, de 405 nm, para a medida LIBS. A terceira configuração usada foi a LIBS-Single Pulse Ressoante, nesta fase do experimento foram realizadas 20 medidas em diferentes pontos da amostra. O comprimento de onda do laser de diodo foi ajustado com o comprimento de onda do chumbo (405,78nm). A linha do chumbo foi observada nas três configurações, porém, a configuração LIBS-Single Pulse Ressoante apresentou um aumento significativo na sensibilidade comparativamente às demais configurações.

Resultados e Discussões

Nesse capítulo, objetivo principal é verificar a interferência de um laser contínuo (região espectral do azul) no processo de evolução do plasma e aquisição de dados para um experimento LIBS. O laser de diodo (LD) utilizado apresenta comprimento de onda centrado em 377 nm (CUBE 375-16C) e não apresenta sistema de estabilização do comprimento de onda (λ), sendo assim, nenhum processo ressonante foi observado, como esperado. Para a montagem do experimento LIBS-LIF contínuo, um laser específico foi construído em colaboração com a escola de engenharia de São Carlos (USP). O laser contará com sistemas de estabilização e possibilidade de varredura do comprimento de onda.

O objetivo é mostrar que a radiação contínua do laser de diodo, nessa faixa de comprimento de onda, não interfere de maneira significativa nos parâmetros do plasma (temperatura, densidade de elétron e intensidade das transições), permitindo a sua aplicação em sistemas convencionais. Outro fator importante, foi a realização de um experimento com a finalidade de verificar o espalhamento da luz do laser de diodo no plasma. Devido ao fato de a mesma transição ser utilizada tanto para a excitação da transição no plasma (LIF) quanto para a análise, tal ocorrência inviabilizaria a aplicação do LIBS-LIF contínuo nessa faixa espectral. Vale ressaltar, que até a realização desse experimento, não havia na literatura registro de análise da interferência de um laser contínuo na região do azul em um plasma induzido por laser.

5.1 Espectros Obtidos

Com o intuito de analisar o espalhamento devido à inserção de um laser contínuo de diodo em um plasma, foi realizada a caracterização de um conjunto de onze amostras de

chorume dopadas com mercúrio, simulando amostras naturais altamente contaminadas com distintas concentrações de mercúrio. Essas amostras foram medidas no sistema de DP LIBS, da Embrapa Instrumentação em São Carlos pelo Dr. Gustavo Nicolodelli, sob supervisão da pesquisadora Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, colaboradores nesse projeto. Essas amostras foram cedidas pelo Prof. Dr. Carlos Renato Menegatti (USP-Lorena), também colaborador nesse projeto.

Para determinar os parâmetros experimentais que seriam usados para as medidas LIBS, foi realizado um pré-teste com a amostra. Os valores de melhor desempenho obtidos a partir de cinco pulsos acumulados foram: interpulso delay (variação entre os tempos de disparo dos dois pulsos laser) de 500 ns e tempo de atraso (tempo para aquisição do espectro) de 1 μ s com um tempo de integração do espectrômetro de 10 μ s. A figura 5.1 mostra o espectro de emissão da amostra na faixa de 270-780 nm.

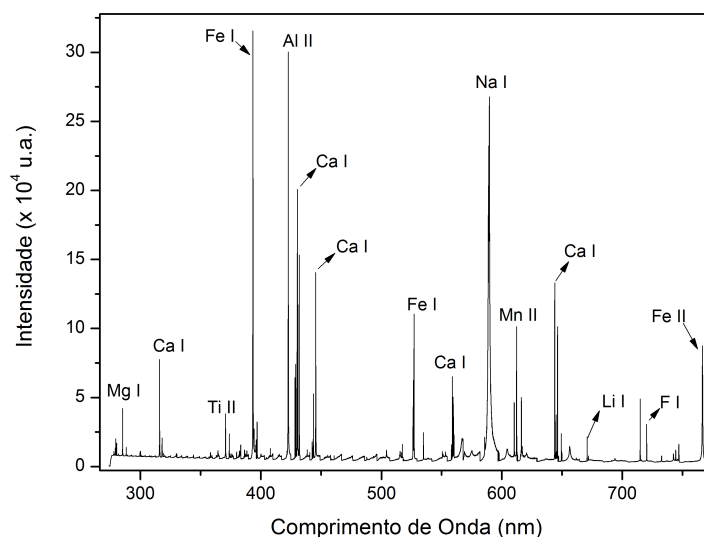


Figura 5.1: Espectro LIBS mostrando as linhas espectrais encontradas na amostra de chorume dopado com Hg (1000 ppm)

A partir de uma análise qualitativa do espectro acima, observou-se a emissão característica do alumínio (Al(II)), ferro (Fe(I), Fe(II)), sódio (Na(I)), cálcio (Ca(I)) entre outros elementos cujo espectros podem ser facilmente obtidos. Para realizar as análises das linhas espectrais das espécies atômicas presentes nas amostras, deve-se levar em consideração que essas linhas precisam estar separadas de outras linhas atômicas, ou seja, não sofrer interferências de outras transições. Dois critérios que garantem, com maior segurança, que a

transição escolhida é referente ao elemento desejado, são obtidos analisando-se o coeficiente de Einstein e a energia do nível superior da transição, valores que estão catalogados na literatura [71].

A tabela 5.1 representa todas as linhas espectrais que foram utilizadas para a corrente análise. Para utilizar as transições atômicas nas análises, extraímos a área de cada uma delas através do ajuste por uma função lorentziana. Segundo descrito no tópico 2.4, o alargamento da linha pode apresentar um perfil gaussiano devido ao efeito Doppler, sendo assim foi realizado também um ajuste gaussiano, no entanto, o erro no ajuste foi maior para todas as transições estudadas.

Tabela 5.1: Parâmetros das linhas espectrais consideradas na análise das amostras de chorume. O termo g_j representa a degenerescência do nível superior e A_{ij} é o coeficiente de Einstein da transição.

Átomo/íon	Comprimento de onda (nm)	Energia do estado inferior (eV)	Energia do estado superior (eV)	Degenerescência g_j do estado superior	Probabilidade de transição $A_{ij}(10^8 S^{-1})$
Ca(I)	299.96	1.88	6.01	3	0.27
Ca(I)	300.08	1.88	6.01	1	1.58
Ca(I)	558.2	2.52	4.74	7	0.06
Ca(I)	610.28	1.87	3.91	3	0.09
Ca(I)	646.26	2.52	4.44	7	0.47
Ca(II)	393.37	0	3.15	4	1.47
Fe(I)	358.11	0.99	4.32	13	1.02
Fe(I)	373.48	0.85	4.17	11	0.90
Fe(I)	373.71	0.05	3.36	9	0.14

5.2 Determinação da Temperatura pelo ajuste linear de Boltzmann

O procedimento de extração dos dados e cálculo da temperatura usando o método de Boltzmann foi descrito com detalhes no tópico 2.6. Em suma, o método de Boltzmann Plot, é realizado através da correlação linear entre o logaritmo natural de uma combinação que envolve as constantes da transição, as áreas que foram previamente calculadas através do programa Matlab e as energias dos estados excitados foram obtidas através do site NIST. A inclinação dessa reta ($-1/K_B T$) leva à obtenção da temperatura, que é descrita detalhadamente no capítulo 2 (ver a equação 2.10).

Para o cálculo experimental da temperatura do plasma, foram utilizadas as linhas do cálcio e ferro neutros (Ca(I) e Fe(I)). A tabela 5.1 indica as transições usadas e as principais constantes das transições em que os cálculos estão baseados.

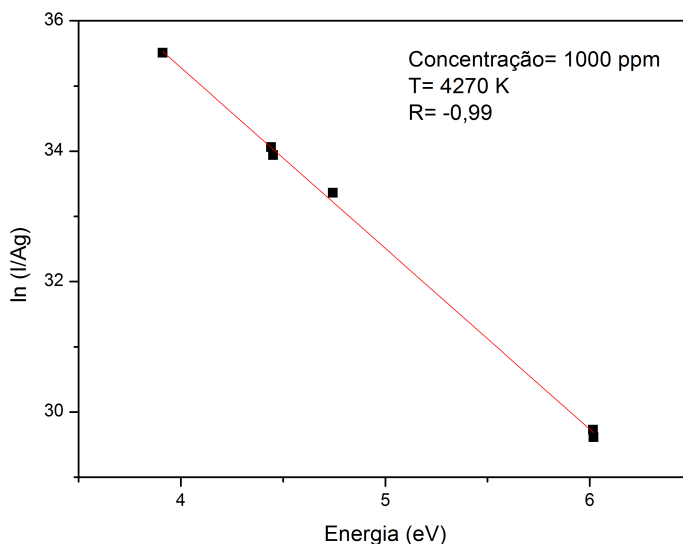


Figura 5.2: Cálculo da temperatura usando o método de Boltzmann para DP-LIBS referente as transições de Ca(I). Amostra de choro com concentração de 1000 ppm (Hg)

Calculando as áreas do Ca(I) nas transições descritas na tabela, o gráfico da figura 5.2 foi construído. O ajuste linear retornou um coeficiente de Pearson de $R = -0,99$, significando um comportamento linear confiável. O valor obtido da temperatura foi de (4300 ± 90) K.

A mesma análise de temperatura foi realizada usando as linhas do Fe(I) e o resultado foi similar ao observado para Ca(I). A temperatura medida para o ajuste das linhas de Fe(I) foi de (3800 ± 120) K.

5.3 Análise comparativa da temperatura

Depois de realizada a análise inicial das transições para o cálculo da temperatura, foi desenvolvido um programa em plataforma Matlab 2015 para automação do processo. O algoritmo do programa se encontra no anexo I. Esse programa foi responsável por analisar cada espectro médio obtido para cada amostra. O software delimitava o espectro nas transições escolhidas e fazia o ajuste de uma função lorentziana, retornando o valor da área. Em seguida, as constantes da tabela 5.1 eram incorporadas automaticamente ao

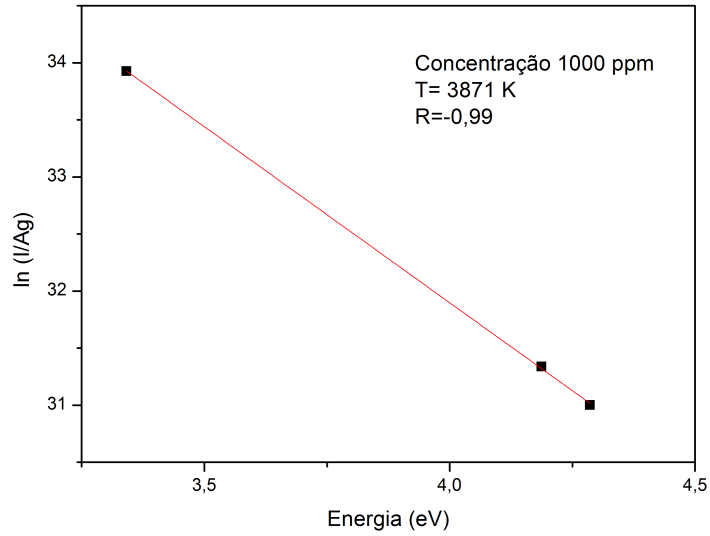
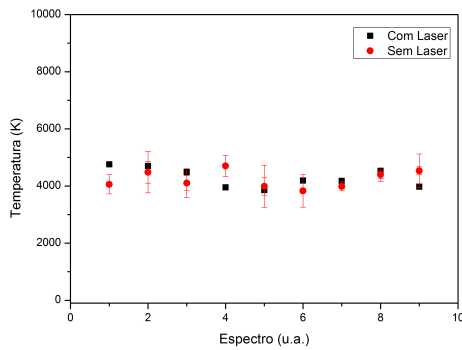
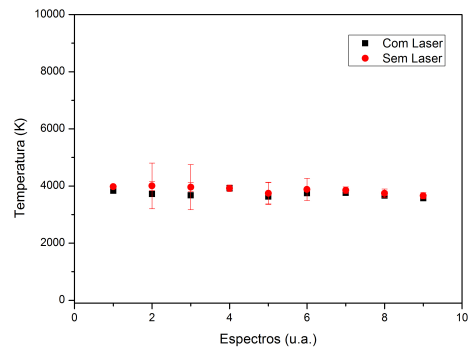


Figura 5.3: Cálculo da temperatura usando o método de Boltzmann para DP-LIBS referente as transições de Fe(I). Amostra de chorume com concentração de 1000 ppm (Hg)

valor da área para a realização do ajuste linear de Boltzmann, retornando o valor da temperatura com o devido erro. O processo foi então repetido para todos os espectros de um mesmo arranjo experimental de medidas. O tempo médio para obter a temperatura de um espectro era de aproximadamente 30 s. Dessa maneira, foi calculada a temperatura para cada um dos 11 espectros médios das amostras com concentração de Hg. Na figura 5.4 a e b mostram-se, respectivamente as temperaturas obtidas com as linhas de Ca e Fe.



(a) Ajuste linear do Ca(I)



(b) Ajuste Linear do Fe(I)

Figura 5.4: Cálculo da temperatura usando o método de Boltzmann para DP-LIBS referente as transições de Ca(I) e Fe(I). Amostra de chorume com concentração de 1000 ppm (Hg), com o laser contínuo e sem o laser contínuo

Elaborada pela autora.

Para cada amostra, foi medido o DP-LIBS com o laser contínuo (pontos pretos) e

outra equivalente sem o laser no plasma (pontos vermelhos). As temperaturas observadas não apresentam diferença significativa. Isso mostra que, na hipótese dos fótons serem absorvidos pelo plasma, esse fenômeno não interfere na temperatura média. Como a variação da temperatura do plasma é um indício de alteração nas propriedades de formação e evolução do plasma, temos um indício de que a adição de um laser contínuo externo em 377 nm com 16 mW de potência não interfere de maneira significativa na dinâmica de evolução do plasma. Através de cálculos rápidos e superestimados, pode-se assumir que para o laser com potencia de 16 mW e $\lambda=377$ nm (fóton com energia de 5×10^{-19} J), resulta um fluxo de aproximadamente 3×10^{16} fótons/s. Assumindo que o tempo de vida de um plasma típico seja de $20 \mu\text{s}$ e que ele atinge um diâmetro médio de 3 mm [79] com densidade aproximada de 10^{16} elementos/ cm^2 (átomos, íons e moléculas). Esse número foi obtido tendo-se como base a densidade de elétrons do plasma. Como se trata de uma estimativa sem caráter quantitativo, alguma variação nesse número não será fundamental para o resultado final. Em uma situação hipotética, assume-se que todos os fótons sejam absorvidos pelo plasma, seja via absorção direta (ou multifotônica) ou via Bremsstrahlung inverso [43], e que essa energia seja toda convertida em energia cinética. Nessas condições, tem-se o volume de plasma em $V_p = 0,014 \text{ cm}^3$ com $0,014 \times 10^{16} = 1,4 \times 10^{14}$ elementos em sua constituição. Esse resultado faz sentido, pois a massa de plasma ablada em um processo desse tipo em um laser típico é da magnitude nanogramas [80]. Para um plasma com $20 \mu\text{s}$, teríamos cerca de 6×10^{11} fótons atingindo o plasma e sendo absorvidos. Isso resultaria em aproximadamente $6 \times 10^{11} / 1,4 \times 10^{14} = 4,3 \times 10^{-3}$ fótons/elemento. Dessa maneira, o incremento de energia por elemento seria de $2,3 \times 10^{-21}$ J/elemento. Através do teorema da equipartição ($E_T = 3k_bT/2$), que relaciona a energia do movimento com a temperatura da partícula, ao considerar-se um plasma com temperatura aproximada de 5000 K, a energia por átomo será de $E_T = 10^{-19}$ J. Somando-se o incremento de energia devido a absorção contínua do laser de diodo no plasma, temos que a temperatura irá aumentar cerca de 110 K. Nesse caso, um plasma não irradiado com uma temperatura inicial de 5000 K, passaria a ter algo em torno de 5100 K, um aumento de apenas 2%. Esse valor estimado, leva em conta um modelo hipotético, assumiu-se que a energia é absorvida pelo plasma, principalmente na forma de efeito Bremsstrahlung inverso, e convertido em energia cinética, o que não acontece na realidade. O Bremsstrahlung inverso depende de λ^3 , favorecendo a absorção de comprimentos de ondas maiores, sendo pouco efetivo

para 377 nm [81, 82]. Já para a absorção multifotônica, a intensidade da radiação seria muito baixa [83]. Mesmo ao considerar a absorção de toda a energia do laser de diodo, esse aumento de temperatura poderia não ser detectável devido a própria precisão da medida da temperatura. A medida realizada, apresenta um erro atrelado de $\pm 200\text{K}$ e um desvio padrão entre as medidas de 700 K. No entanto, para descrever com mais robustez como o laser irá interferir na temperatura do plasma, um modelo cinético de colisões mais elaborado tem que ser aplicado. Mesmo com um modelo mais realista, o valor para o aumento na temperatura esperado seria menor que 100 K nessas situações. A figura 5.5 representa a variação da temperatura dos elementos Ca(I) e Fe(I) em relação a concentração da amostra de mercúrio. Os elementos cálcio e ferro apresentam uma linearidade na temperatura em relação a variação das concentrações, corroborando com um comportamento confiável.

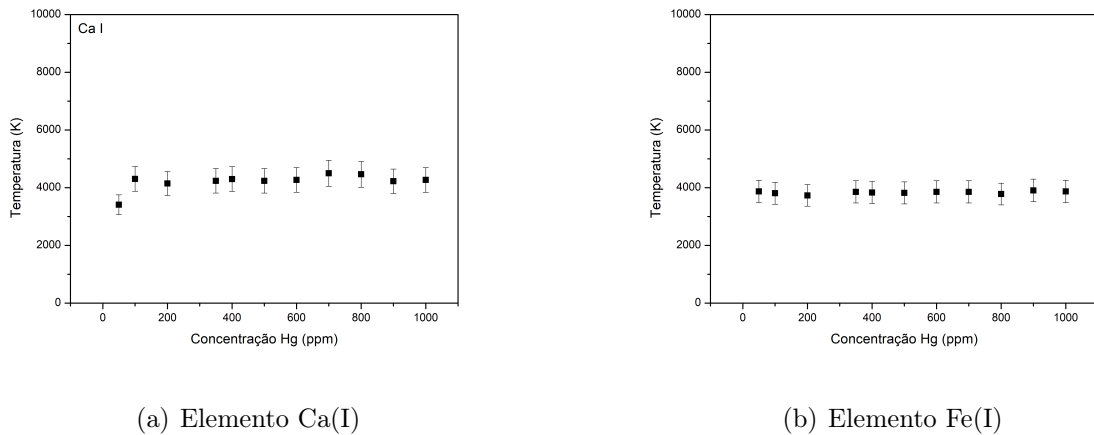


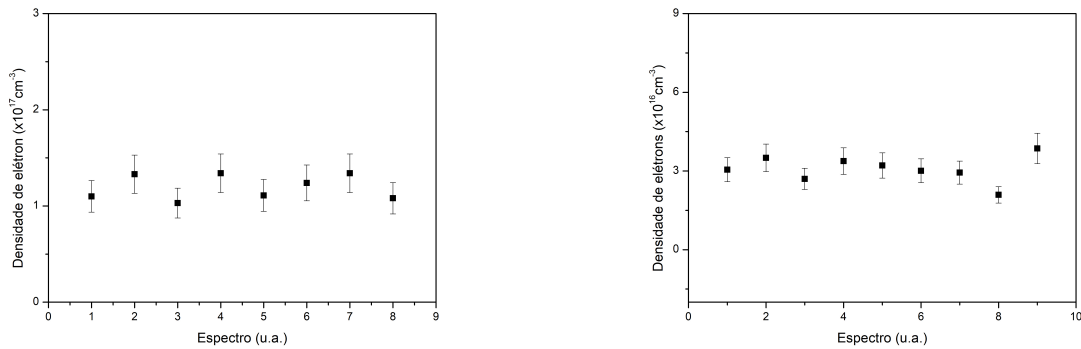
Figura 5.5: Gráfico da variação da temperatura em relação a concentração da amostra de Hg

Fonte: Elaborada pela autora.

5.4 Densidade de elétrons

Para a realização do cálculo experimental da densidade de elétrons foi utilizado o alargamento Stark das linhas do cálcio iônico (393,36 nm) e do Ferro (I) (373,48 nm), através da equação 2.11 foram obtidos valores da densidade eletrônica. Primeiramente calculamos a largura à meia altura dos picos do cálcio iônico e do ferro foi calculada usando a função peakfit para as medidas realizadas no sistema LIBS-Duplo Pulso do conjunto de amostras com diferentes concentrações. As densidades de elétrons em função dos espectros

estão apresentados na figura 5.6.



(a) Densidade de elétrons obtido pelo alargamento Stark da linha Ca(II)

(b) Densidade de elétrons obtido pelo alargamento Stark da linha Fe(I)

Figura 5.6: Gráfico da variação da densidade de elétrons em relação ao espectro da amostra com a concentração de 1000 ppm de mercúrio

Os gráficos da figura 5.6 apresentam uma variação de densidade de elétrons para um conjunto de amostra com uma concentração de 1000 ppm, para diferentes espectros. Essa variação deve-se ao fato de que cada espectro da amostra apresenta uma variação de temperatura. Cabe ressaltar que em LIBS existem alguns efeitos que podem contribuir para o aumento ou diminuição da temperatura e densidade de elétrons, como por exemplo o efeito matriz e a flutuação das medidas.

O efeito matriz, que pode interferir de maneira significativa no sinal do espectro, faz com que se tenha aumento ou diminuição na intensidade do sinal. Existem dois tipos de efeito matriz, o efeito matriz físico e o químico. Efeito matriz físico está associado principalmente à propriedade física da amostra, que pode alterar os parâmetros da ablação, isto é, modifica apenas a quantidade de massa ablada, fazendo com que a intensidade de emissão seja alterada de modo proporcional. O efeito matriz químico ocorre quando a emissão de um elemento químico modifica-se por causa da presença de outro elemento químico na amostra. Geralmente, as amostras possuem plasma com temperaturas e densidades de elétrons distintas, fazendo com que a emissão perca a linearidade com a concentração do elemento.

5.5 Medidas comparativas variando o tempo de delay

Nesse t3pico, procede-se com as an3lises de temperatura e da densidade de el3trons usando diferentes tempos de atraso na medida do espectro atrav3s da qual determinamos a temperatura e densidade de el3trons, comparando o sistema DP-LIBS com um laser cont3nuo ($\lambda=377$ nm) e sem laser cont3nuo. Com isso pode-se verificar a evolu33o do plasma nos regimes descritos, isto, aliado aos valores da temperatura obtidos, permite a constru33o de um gr3fico da temperatura versus o tempo de atraso para o Ca(I) (ver 5.7). Da an3lise do gr3fico verifica-se que a temperatura decresce com o aumento do tempo de atraso. Na figura 5.8 observa-se que a densidade de el3trons em rela33o ao tempo de atraso vai decrescendo, o valor m3ximo do n3mero de el3trons calculado foi de $8.91 \times 10^{16} cm^{-3}$. Em resumo, esse tipo de comportamento 3 esperado, uma vez que o plasma rec3m criado apresenta uma elevada temperatura, ap3s o tempo de $2 \mu s$ da igni33o do plasma ocorre o processo de expans3o e resfriamento at3 a sua extin33o completa. O fato de maior interesse est3 na compara33o entre os pontos pretos (com o laser de diodo) e os pontos vermelho (sem o laser de diodo). Nota-se que a presen3a do laser cont3nuo n3o afeta o comportamento de evolu33o do plasma. Isso corrobora o fato de este n3o sofrer interfer3ncia consider3vel levando-se em conta presen3a do laser de 377 nm. Com esse resultado, pode-se afirmar que a inser33o de um laser cont3nuo no plasma, n3o afeta os seus par3metros de forma33o e evolu33o do plasma, permitindo prever o comportamento de um plasma formado por LIBS-LIF cont3nuo.

No entanto, quando um processo ressonante de absor33o estiver presente no plasma, pode haver alguma perturba33o nessa din3mica. Entretanto, por maior que seja a absor33o da luz cont3nuo, segundo o nosso modelo hipot3tico apresentado a pouco, as varia33es devem ficar dentro de um m3ximo de 2%, maior que o nosso erro experimental.

5.6 Teste Espalhamento

Na segunda parte do experimento utilizou-se a amostra com a concentra33o de 1000 ppm de chorume para verificar o fen3meno do espalhamento. Nesse caso, se um espalhamento el3stico fosse observado, isso impediria a aplica33o do LIBS LIF cont3nuo como planejado. Para isso, da mesma maneira como descrito nos t3picos anteriores, ao sistema de DP LIBS foi adicionado um laser cont3nuo com o comprimento de onda de 377 nm, para a simula33o

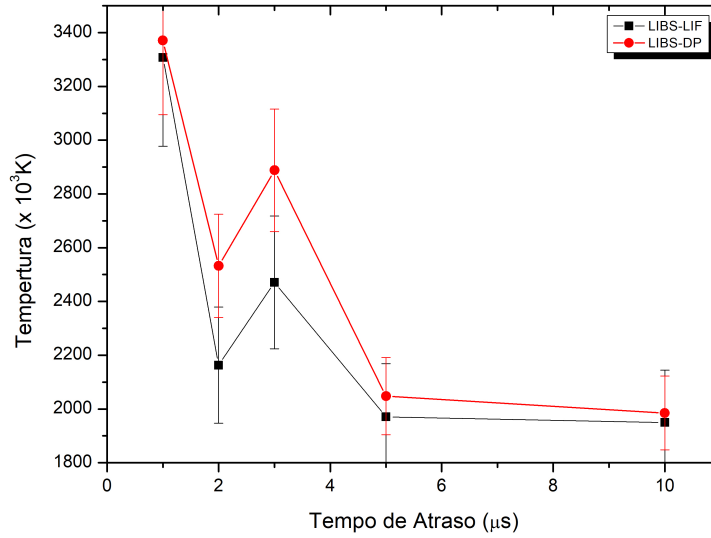


Figura 5.7: Gráfico da Temperatura versus o *delay time* do elemento Ca(I) com a concentração de 1000ppm, com e sem o laser contínuo

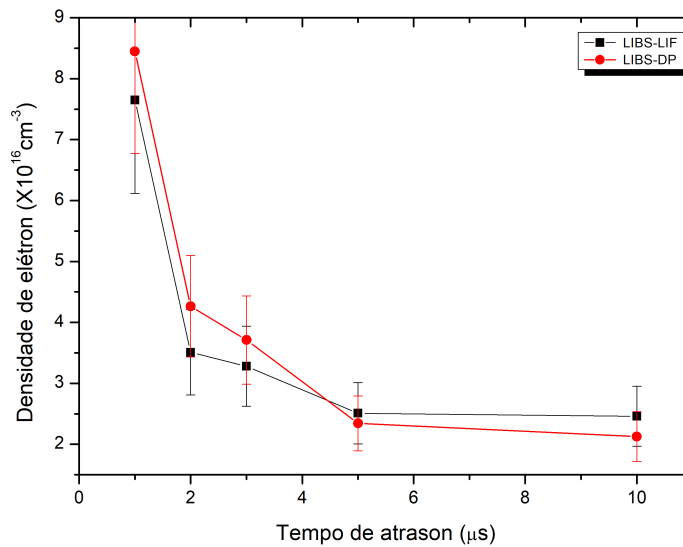
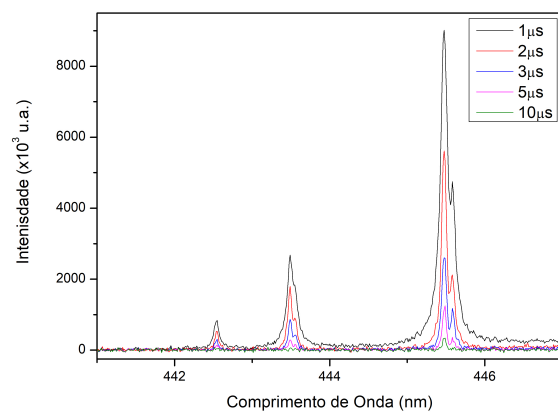


Figura 5.8: Gráfico da densidade de elétrons versus o *delay time* do elemento Ca(I) com a concentração de 1000ppm, com e sem o laser contínuo

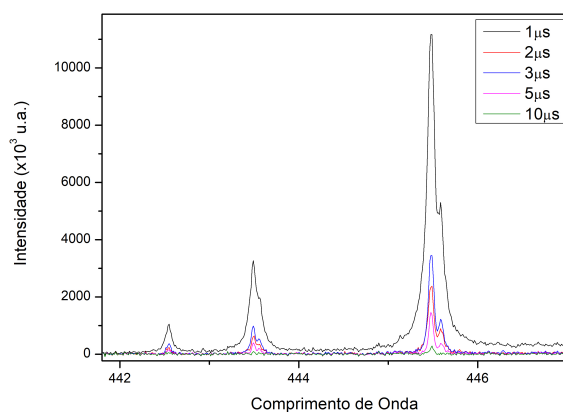
de um sistema laser contínuo com a finalidade de observar se este sistema apresentava espalhamento. O atraso do interpulso foi fixado em 500ns e os tempos de atraso (*delay time*) foram variados entre 1 μs , 2 μs , 3 μs , 5 μs e 10 μs .

Pode-se notar que a intensidade do sinal cai com o aumento do tempo de delay (ver figura 5.9). Isso é esperado e observado na literatura [21]. Esse processo ocorre

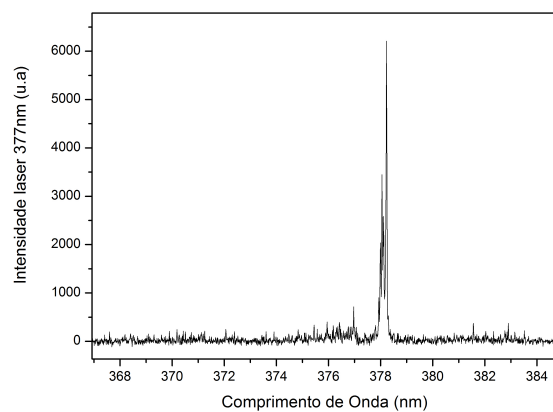
devido a expansão da pluma e resfriamento do plasma. Aparentemente, não se verifica nenhuma diferença entre os espectros da figura 5.9. Conforme mostrado, não há variação na temperatura e densidades de elétrons, qualquer variação aparente nesse gráfico deve resultar de espalhamento ou absorção de fótons por alguma transição. No segundo caso, o processo teria que ser uma absorção ressonante, improvável de ocorrer com o laser sem estabilização.



(a) Com o laser contínuo (377 nm)



(b) Sem o laser contínuo (377 nm)



(c) Perfil do laser contínuo (377 nm)

Figura 5.9: As Figuras 1.7 a) e b) representam respectivamente o espectro da amostra de Mercúrio de 1000 ppm no intervalo de 270-780 nm para diferentes tempos de atraso. A figura 1.7 c) representa o perfil do laser contínuo com comprimento de onda de 377 nm

Para ter uma ideia se houve ou não alteração significativa entre os espectros devido a inserção do laser contínuo, um gráfico onde a divisão pixel a pixel foi confeccionado, veja os itens a e b da figura 5.9. O resultado está apresentado na figura 5.10.

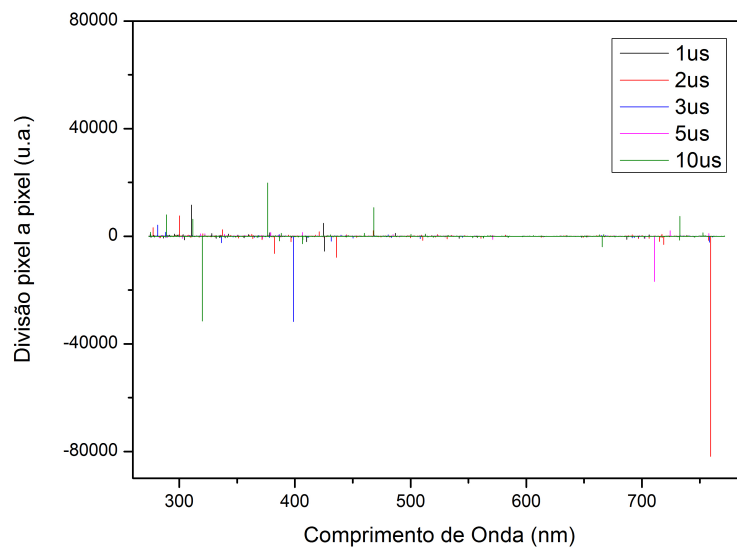


Figura 5.10: Divisão pixel a pixel entre os espectros com e sem a adição do laser contínuo, com diferentes tempos de atraso

Nota-se que a figura 5.10 não apresenta grandes flutuações ao longo do comprimento de onda. Em uma situação ideal, uma linha constante centrada em 1 teria sido obtida, significando que os espectros são idênticos. No entanto, temos fonte de flutuações normais ao experimento. Se o laser de 377 nm estivesse afetando o plasma, seriam vistas algumas distorções na fig 5.10, o que não é visível. A região que demanda maior atenção é a correspondente ao comprimento de onda central do laser, indicado na fig 5.9 se o espalhamento Mie fosse relevante, haveria que se notar uma distorção considerável na figura 5.10 para essa região, porém não foi observada nenhuma distorção que indicasse a ocorrência do fenômeno. Na figura 5.11 tem-se a comparação pixel a pixel entre 2 espectros de uma amostra idêntica e com LIBS realizado nas mesmas condições experimentais.

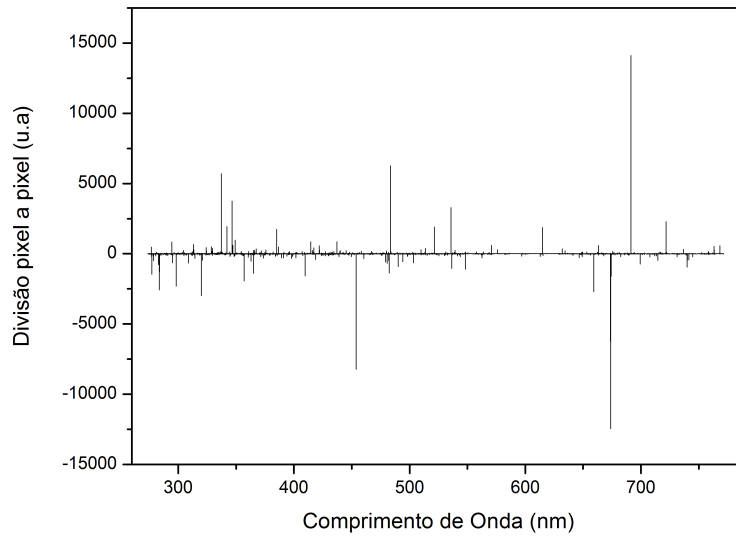


Figura 5.11: Divisão pixel a pixel de 2 espectros com a amostra 1000 ppm

Observa-se claramente que a figura 5.11 se assemelha a 5.10, mostrando que as flutuações do próprio plasma no experimento são responsáveis pelos picos observados e não a interferência do laser contínuo. Os picos vistos nas figuras 5.11 e 5.10 são oriundos de flutuações em pixels sem transições atômicas, ou seja, uma pequena flutuação no background do sistema é que gera tais diferenças.

Como detalhado em tópicos anteriores, o espalhamento mais comum e marcante que ocorre no LIBS é o espalhamento Mie. Em resumo, esse tipo de espalhamento ocorre quando as partículas sobre as quais a radiação incide tem dimensões equivalentes ao comprimento de onda. Nesse caso, o plasma que é formado via técnica LIBS, apresenta grande índice de particulação, o que favorece esse tipo de espalhamento; sua intensidade se sobrepõe àquela do espalhamento Rayleigh [84], situação na qual as partículas são muito menores que o comprimento de onda. Diferentemente deste último, que é fortemente dependente do comprimento de onda (λ^{-4}), o primeiro não tem uma dependência tão forte com essa grandeza (λ^{-x} , com $0,4 < x < 0,6$) [66]. Devido a essa característica e ao fato de ser mais intenso, o espalhamento Mie afeta todos os comprimentos de ondas possíveis para a construção de um LIBS-LIF e de maneira praticamente igual, impedindo uma otimização desse λ de forma a diminuir o espalhamento. Dessa maneira, o espalhamento Mie impossibilita o uso de uma transição atômica para medidas em LIBS-LIF com o mesmo λ de excitação. Isso porque o sinal da transição pode ser facilmente confundido

com o espalhamento, impossibilitando a distinção. Atualmente, esse problema é superado pelo uso de diferentes λ para excitação e medida. Na maioria das vezes, o LIBS-LIF pulsado utiliza um fóton mais energético para excitação e um menos energético para a medida LIBS. Isso ocorre porque para o LIBS-LIF pulsado é necessário excitar transições que partam do estado fundamental para termos eficiência no processo, apesar disso não ser regra [65]. Diante disso, o laser de excitação trabalha em comprimento de onda por volta de 200 nm, o que não é nenhum problema para um laser pulsado. O problema, que inclusive embasa esse trabalho, é que laser de diodo simples não é construído para λ abaixo de 370 nm. A aplicação LIBS-LIF contínuo seria mais bem aproveitada se pudessemos aplicar o laser diretamente na transição desejada. Por esse motivo, o estudo desse tipo de espalhamento se torna importante.

5.7 Laser LIBS-LIF contínuo 405 nm

As medidas LIBS-LIF contínuo foram realizada pelo Dr. Gustavo Nicolodelli sobre a supervisão da Dra. Débora Milori. A amostra usada para a realização das medidas foi uma amostra de solo enriquecida com 1000 ppm de chumbo. Entretanto, sabe-se que amostras de solo apresentam dificuldades para realizar medidas em LIBS, pois a sua composição tem uma grande variação de elementos que podem alterar o resultado e dificultar a análise. Contudo, LIBS-LIF contínuo é um método promissor, uma vez que podemos ajustar o comprimento de onda para o elemento de interesse, e conseqüentemente, aumentar a intensidade do sinal. Essas medidas foram realizadas com a finalidade de verificar o princípio de funcionamento do laser LIBS-LIF contínuo. Nessa etapa do experimento foram usada três configurações distintas: LIBS-SP, LIBS-DP e LIBS-LIF, que serão discutidas a seguir.

A primeira configuração adotada foi a LIBS-SP, os parâmetros utilizados estão descritos com detalhes no capítulo 4. Pode-se observar o sinal do chumbo para a linha 405,78 nm possui uma intensidade relativamente muito baixa em medidas LIBS. Neste caso, o pulso do laser 405 nm não alterou de forma significativa o aumento do sinal do espectro. Este tipo de resultado é esperado para esta configuração, pois efeitos de blindagem do plasma por exemplo impedem que se tenha uma melhor eficiência na ablação do material, o que interfere diretamente no aumento ou diminuição da intensidade do espectro. Essa

configuração pode ser observada na figura 5.12.

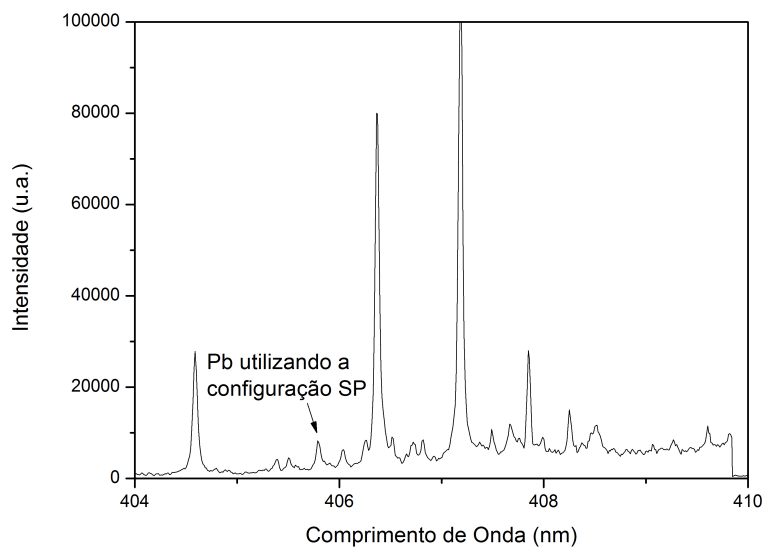


Figura 5.12: Espectro LIBS-LIF na configuração single pulse

Fonte: Extraída de experimento realizado na Embrapa Instrumentação pelo Dr. Gustavo Nicolodelli. Supervisão Dra. Débora Milori

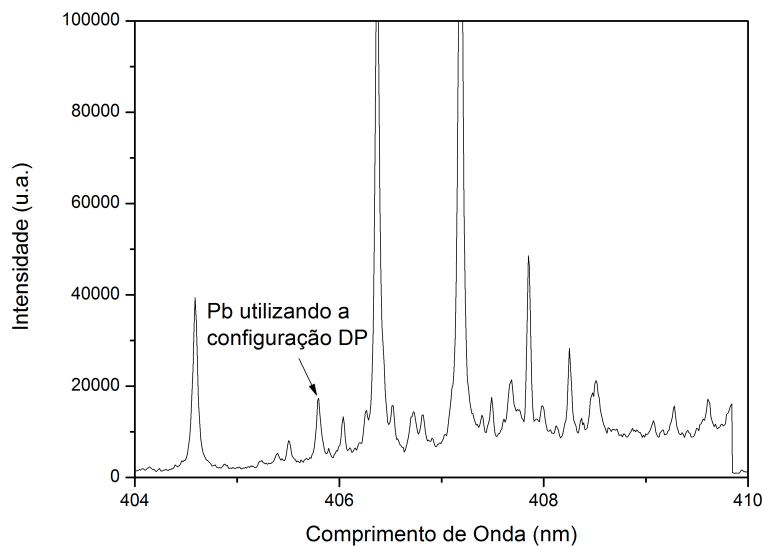


Figura 5.13: Espectro LIBS-LIF na configuração double pulse

Fonte: Extraída de experimento realizado na Embrapa Instrumentação pelo Dr. Gustavo Nicolodelli. Supervisão Dra. Débora Milori

Posteriormente, foi utilizada a configuração LIBS duplo pulso e com os mesmos parâmetros da configuração LIBS-SP. Foram usados dois laser de comprimentos de ondas distintos, o primeiro de 532 nm para excitar os elementos da amostra e o segundo de 405 nm para realizar as medidas. A configuração usada foi a colinear, na qual o sentido e a direção dos dois laser são as mesmas. Da observação da figura 5.13, nota-se um aumento da intensidade para a linha do chumbo em relação a primeira configuração, pois esta, em que foi utilizado um laser mais energético.

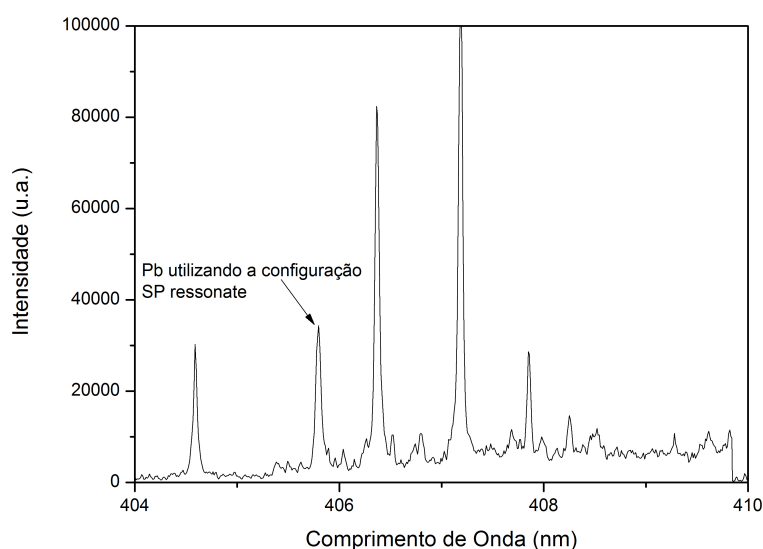
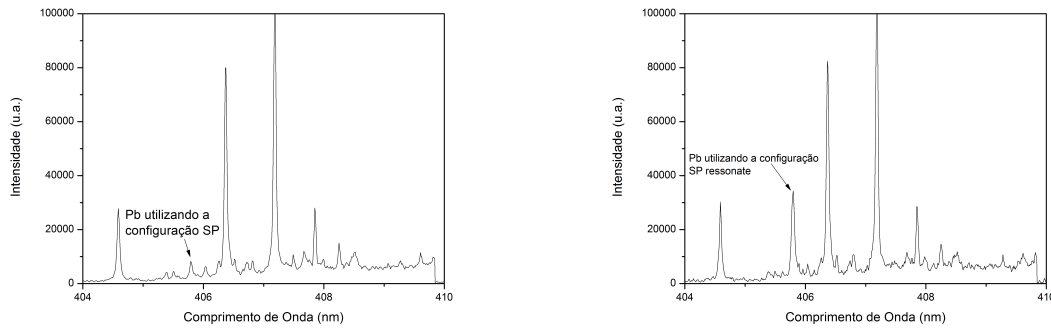


Figura 5.14: Espectro LIBS-LIF na configuração ressonante

Fonte: Extraída de experimento realizado na Embrapa Instrumentação pelo Dr. Gustavo Nicolodelli. Supervisão Dra. Débora Milori

Para o mesmo experimento foi utilizada uma terceira configuração, LIBS-LIF contínuo ressonante. Essa configuração utiliza apenas um laser e seu comprimento de onda foi sintonizado no comprimento de onda de elemento de interesse da amostra de solo (Pb 405,78 nm) (ver a figura 5.14). Pode-se observar que houve um aumento significativo do sinal para o elemento chumbo. Neste caso, o aumento do sinal do chumbo aconteceu devido ao ajuste do comprimento de onda, pois, se outro fator fosse responsável pelo aumento, os outros elementos como o ferro e titânio, iriam apresentar um aumento na intensidade, verifica-se através do gráfico 5.14 que isto não ocorreu. O espalhamento Mie não foi observado no experimento, mas isto já era esperado uma vez nos testes anteriores feitos com laser contínuo esse fenômeno não foi observado. A discussão sobre o espalhamento

Mie está detalhado no capítulo 3.



(a) Espectro LIBS-LIF na configuração single pulse

(b) Espectro LIBS-LIF na configuração ressonante

Figura 5.15: Espectro da amostra de solo enriquecido com 1000 ppm de chumbo
Fonte: Extraída de experimento realizado na Embrapa Instrumentação pelo Dr. Gustavo Nicolodelli. Supervisão Dra. Débora Milori

Quando se compara a configuração LIBS-SP com a configuração LIBS-LIF contínuo percebe-se que o sinal da figura (b) em relação a (a) apresentou um aumento significativo, fazendo um cálculo simples obtém-se que a intensidade do LIBS-LIF contínuo é cinco vezes maior que o do LIBS-SP. O gráfico da figura 5.15 é um resultado extremamente interessante, uma vez que este demonstra uma melhora da sensibilidade na medida LIBS para o elemento chumbo. Deve-se ressaltar que este resultado é preliminar, e foram realizadas somente algumas medidas para observar o princípio de funcionamento do laser LIBS-LIF contínuo, e conseqüentemente, mais medidas devem ser realizadas para que se possa investigar mais a fundo a funcionalidade do equipamento.

Como já discutido no capítulo 3 o laser de diodo foi considerado um dispositivo mais viável para a construção do equipamento, devido a sua configuração óptica permitir uma varredura do comprimento de onda, o que nos leva a ajustar o equipamento para o comprimento de onda desejado, isto nos abre um leque de possibilidades na escolha do comprimento de onda ideal para a melhora da medida LIBS, ou seja, é o caminho para o aumento da sensibilidade do equipamento. Outro fator que contribuiu para a escolha deste tipo de laser está associado ao baixo valor em relação a outros dispositivos como por exemplo laser de semiconductor que é uma tecnologia cara, esta escolha proporciona baixo custo para o desenvolvimento do equipamento e torna viável a execução do projeto. A escolha do comprimento de onda deu-se por meio do Fator de Boltzmann que indicou as linhas do chumbo (405,78 nm) e do mercúrio (404,67 nm) ideais para ajustar o comprimento

de onda do laser, pois forneceram a porcentagem da ocupação populacional no estado inferior, e essas linhas foram as que apresentaram a melhor taxa de ocupação.

Conclusão

Neste trabalho, foram testadas três configurações experimentais distintas, duas delas com o objetivo de verificar a influência de um laser contínuo no plasma formado via LIBS. Comparou-se um sistema LIBS e um LIBS com inserção de um laser de diodo em 377 nm. O sistema LIBS duplo pulso foi utilizado em todas as medidas realizadas. Análises de temperatura e densidade de elétrons mostraram que o laser contínuo não interfere de maneira significativa no plasma. Quanto ao espalhamento verificou-se que a inserção do laser de 377 nm não gera aumento significativo desse fenômeno, fato que não ocorre para o LIBS-LIF pulsado. Da variação dos tempos de atraso para os sistemas (com e sem o laser contínuo) a análise mostrou que as temperaturas médias e densidade de elétrons não apresentaram diferença expressiva.

Cálculos teóricos qualitativos sobre a estimativa da taxa de bombeamento foram realizados, mostrando que em tempos factíveis da vida de um plasma, algumas centenas/milhares de transições por átomos são viáveis de serem excitadas. Uma análise do fator de Boltzmann para os estados inferiores das transições mostrou que aquelas transições escolhidas para o Hg e Pb são possíveis de serem excitadas com a instrumentação LIBS-LIF que foi proposta. A ausência de espalhamento do laser permitiu a construção do equipamento em 405 nm para excitação e análise da mesma transição.

A configuração em LIBS-LIF contínuo foi usada para verificar o princípio de funcionamento do equipamento, neste caso, três configurações distintas foram testadas: LIBS Single Pulse, LIBS Duplo pulso e LIBS ressonante em uma amostra de solo que foi enriquecida com 1% de chumbo. Foram comparadas as medidas realizadas nas três configurações, verificou-se que a configuração ressonante apresentou um aumento significativo da in-

tensidade para o elemento chumbo, maior que as demais configurações. Diante disso, o aumento da intensidade aconteceu devido ao fato de do comprimento de onda do laser estar ajustado no comprimento de onda do material de interesse (405,78nm).

Esses resultados são importantes, pois permitiram a construção e execução do equipamento LIBS-LIF contínuo com o comprimento de onda de 405 nm para medir Hg e Pb fazendo uso do mesmo comprimento de onda para a excitação e medida através de uma transição não fundamental no processo. A verificação do aumento da intensidade via LIBS-LIF contínuo é um resultado extremamente promissor, pois nos dá a possibilidade de projetar incrementos na sensibilidade do equipamento, neste caso, é esperado um aumento de 4 ordens de grandeza no LOD, fazendo com que o LIBS alcance o patamar de técnicas bem estabelecidas, como ICP e absorção atômica.

6.1 Perspectiva futuras do trabalho

O trabalho apresenta um grande potencial de continuidade, uma vez que a construção do LIBS-LIF contínuo com o comprimento de onda 405 nm é inédito. Alguns resultados apresentados neste trabalho não foi amplamente discutido, devido a falta de tempo para as análises. Estas devem ser retomadas para a verificação da sensibilidade do equipamento e o limite de detecção.

Outra abordagem que se pode usar é o ajuste do comprimento de onda do laser para outros elementos, já que o chip utilizado no equipamento pode ser ajustado dentro do limite 400-415 nm. Diante disso, pode-se proceder com a análise de elementos químicos que estejam neste range de maneira ressonante. Outra consequência relevante do projeto seria a construção do equipamento com a finalidade comercial.

Referências Bibliográficas

- [1] BOENING, Dean W. – “*Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review.*”. **Chemosphere**.40,pgs.1335-1351(2000).
- [2] Lemos, Ana Teresa – “*Impacto do mercúrio na saúde humana: Aveiro como caso de estudo*”(2008).
- [3] Lindqvist, Oliver – “*Environmental impact of mercury and other heavy metals*”. **Journal of power sources**.57,pgs.3-7(1995).
- [4] Canela, Maria Cristina – “*Determinação de mercúrio a nível de traço: Aplicação em amostras de interesse ambiental*”. **Biblioteca Digital da Unicamp**.(1995).
- [5] Mauro, Jane B Narvaez and Guimarães, Jean Remy D and Melamed, R – “*Aguapé agrava contaminação por mercúrio*”. **Ciência hoje**.25,pgs.68-71(1999).
- [6] Grigoletto, Jamyle Calencio and Oliveira, Aline da Silva and Muñoz, Susana Inés Segura and Alberguini, Leny Borghesan Albertini and Takayanagui, Angela Maria Magosso – “*Exposição ocupacional por uso de mercúrio em odontologia: uma revisão bibliográfica*”. **Ciência & Saúde Coletiva**. 13, pgs. 533-542 (2008).
- [7] Rigueti, Priscilla Fracalossi and Cardoso, Cláudia Andréa Lima and Cavalheiro, Alberto Adriano and Lenzi, Ervim and Fiorucci, Antonio Rogério and da Silva, Margarete Soares – “*Carlos Alberto Löbner; Manganês, zinco, cádmio, chumbo, mercúrio e crômio no chorume de aterro sanitário em Dourados, MS, Brasil/Manganese, zinc, cadmium, lead, mercury and chromium in leachate from a landfill in Dourados, MS, Brazil*”. **Revista Ambiente & Água**. 10, pgs. 153 (2015).

- [8] Celere, Marina Smidt and Oliveira, Aline da Silva and Trevilato, Tânia Maria Beltramini and Segura-Muñoz, Susana Inés – “*Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública*”. **Química Nova**. 23, pgs. 939-947 (2007).
- [9] Micaroni, RCCM and Bueno, MIMS and JARDIM, Wilson de Figueiredo – “*Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte*”. **Química Nova**. 23, pgs. 487-495 (2000).
- [10] Lacerda, Luiz Drude de and Salomons, Win – “*Mercúrio na Amazônia: uma bomba relógio química?*”. **Tecnologia ambiental**. 3 (1992).
- [11] Lacerda, LD – “*Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro*”. **Química Nova**. 20, pgs. 196-199 (1997).
- [12] Tambellini, Anamaria Testa and Câmara, Volney de Magalhães– “*A temática saúde e ambiente no processo de desenvolvimento do campo da saúde coletiva: aspectos históricos, conceituais e metodológicos*”. **Ciência & Saúde Coletiva**. 3, pgs. 47-59 (1998).
- [13] PARTE, I – “*COLETÂNEA EM SANEAMENTO AMBIENTAL*”.
- [14] Chilov, S – “*Determination of small amounts of mercury*”. **Talanta**. 22, pgs. 205-232 (1975).
- [15] Souza, Murilo de O and Rainha, Karla P and Castro, Eustáquio Vinícius R and Carneiro, MTWD and Ferreira, Rafael de Q – “*Análise exploratória das concentrações dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo, determinados por ICP OES, após otimização empregando planejamento de experimentos*”. **Quím. Nova**. 38, (2015).
- [16] Maria das Graças, A Korn and de Andrade, Jailson B and de Jesus, Djane S and Lemos, Valfredo A and Bandeira, Marcus LSF and dos Santos, Walter NL and Bezerra, Marcos A and Amorim, Fabio AC and Souza, Anderson S and Ferreira, Sergio LC – “*Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review*”. **Talanta**.69, pgs. 16-24(2006).

- [17] Maiman, T. H. and Hoskins, R. H. and D'Haenens, I. J. and Asawa, C. K. and Evtuhov, V. – “*Stimulated Optical Emission in Fluorescent Solids. II. Spectroscopy and Stimulated Emission in Ruby*”. **Phys. Rev.** 123, pgs. 1151-1157 (1961).
- [18] Radziemski, Leon J. – “*From LASER to LIBS, the path of technology development*”. **Acta Part B: Atomic Spectroscopy.** 57, pgs. 1109-1113 (2002).
- [19] Cremers, David A and Multari, Rosalie A and Knight, Andrew K. – “*Laser-induced Breakdown Spectroscopy*”. **Encyclopedia of Analytical Chemistry.** 1 (2011).
- [20] Robinson, JW. – “*Atomic absorption spectroscopy*”. **Analytical Chemistry.** 32, pgs.17A-29A (1960).
- [21] Noll, Reinhard. – “*Laser-induced breakdown spectroscopy*”. **Springer.** (2012).
- [22] Hahn, David W and Omenetto, Nicoló – “*Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community*”. **Applied spectroscopy.** 64, pgs.335A-366A (2010).
- [23] de Barros Neto, Benício and Scarminio, Ieda S and Bruns, Roy E. – “*25 anos de quimiometria no Brasil*”. **Química Nova.** 29, pgs.1401 (2006).
- [24] Sobral, H and Sanginés, R and Trujillo-Vázquez, A – “*Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.** 78, pgs.62-66 (2012).
- [25] Srungaram, Pavan K and Ayyalasomayajula, Krishna K and Yu-Yueh, Fang and Singh, Jagdish P – “*Comparison of laser induced breakdown spectroscopy and spark induced breakdown spectroscopy for determination of mercury in soils*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.** 87, pgs.108-113 (2013).
- [26] Menegatti, Carlos R and Nicolodelli, Gustavo and Senesi, Giorgio S and da Silva, Otavio A and Hélcio Filho, JI and Boas, Paulino R Villas and Marangoni, Bruno S and Milori, Débora MBP – “*Semiquantitative analysis of mercury in landfill leachates using double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy*”. **Applied Optics.** 56, pgs.3730-3735 (2017).

- [27] Anabitarte, F and Cobo, A and Lopez-Higuera, José Miguel – “*Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals, applications, and challenges*”. **ISRN Spectroscopy**. 2012, (2012).
- [28] Hilbk-Kortenbruck, Frank and Noll, Reinhard and Wintjens, Peter and Falk, Heinz and Becker, Christoph – “*Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 56, pgs.933-945 (2001).
- [29] Loudyi, Hakim and Rifai, Kheireddine and Laville, Stéphane and Vidal, François and Chaker, Mohamed and Sabsabi, Mohamad – “*Improving laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) performance for iron and lead determination in aqueous solutions with laser-induced fluorescence (LIF)*”. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 24,pgs.1421-1428 (2009).
- [30] Miziolek, AW and Palleschi, V and Schechter, I – “*Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): Fundamentals and applications*”. **Search PubMed**. pgs.1-620 (2006).
- [31] Radziemski, Leon and Cremers, David – “*A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 87,pgs.3-10 (2013).
- [32] Giakoumaki, Anastasia and Melessanaki, Kristalia and Anglos, Demetrios – “*Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science?applications and prospects*”. **Analytical and bioanalytical chemistry**. 387,pgs.749-760 (2007).
- [33] Colao, F and Fantoni, R and Lazic, V and Spizzichino, V – “*Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks?application on multi-layered ceramics and copper based alloys*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy** 57,pgs.1219-1234 (2002).
- [34] Trevizan, Lilian Cristina and Santos, Dário and Samad, Ricardo Elgul and Vieira, Nilson Dias and Nunes, Lidiane Cristina and Rufini, Iolanda Aparecida and Krug, Francisco Jose – “*Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy** 64,pgs.369-377 (2009).

- [35] Marangoni, Bruno Spolon – “*Desenvolvimento de Equipamento LIBS Ressonant: Estudo de Caso para Quantificação de Metais Pesados (Pb e Hg) em Sedimentos de Rio*”. (2015)
- [36] Hahn, David W and Omenetto, Nicolás – “*Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma–particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community*”. **Applied spectroscopy**. 64,pgs.335A-366A (2012).
- [37] Hahn, David W and Omenetto, Nicolás – “*Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields*”. **Applied spectroscopy**. 66,pgs.347-419 (2012).
- [38] University of Windsor – “<http://www1.uwindsor.ca/people/rehse/15/what-is-libs>”. Acesso em:10 de Março de 2017 .
- [39] Fleischer, Robert Louis and Price, Paul Buford and Walker, Robert M – “*Nuclear tracks in solids: principles and applications*”. **Univ of California Press**. (1975).
- [40] Bringa, EM and Johnson, RE – “*Coulomb explosion and thermal spikes*”. **Physical review letters**. 88,pgs.165501 (2002).
- [41] SANTOS JUNIOR, DARIO and TARELHO, LUIZ VG and KRUG, FRANCISCO J and MILORI, DEBORA MBP and MARTIN NETO, LADISLAU and JUNIOR, VIEIRA and NILSON, D – “*Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)-fundamentos, aplicações e perspectivas*”. **Revista Analytica**. (2006).
- [42] Aguilera, JA and Aragon, C and Penalba, F – “*Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis*”. **Applied surface science**. 127,pgs.309-314 (1998).
- [43] Schlessinger, L and Wright, J – “*Inverse-bremsstrahlung absorption rate in an intense laser field*”. **Physical Review A**. 20,pgs.1934 (1979).
- [44] Yang, T-Y Brian and Kruer, William L and More, Richard M and Langdon, A Bruce – “*Absorption of laser light in overdense plasmas by sheath inverse bremsstrahlung*”. **Physics of Plasmas**. 8, pgs.3146–3154 (1995).

- [45] Colonna, G and Casavola, A and Capitelli, M – “*Modelling of LIBS plasma expansion.*” **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy** 56, pgs.567-586 (2001).
- [46] Ministério da Saúde – “<http://http://rle.dainf.ct.utfpr.edu.br/hipermidia/>”. Acesso em: 27 de Abril de 2017 .
- [47] Griem, Hans R – “*Plasma pectral line broadening by plasmas*”. (2012).
- [48] Griem, Hans R – “*Plasma spectroscopy*”. 1, (1964).
- [49] Singh, Jagdish P and Thakur, Surya Narayan – “*Laser-induced breakdown spectroscopy*”. **Elsevier**. (2007).
- [50] Lazic, V and Barbini, R and Colao, F and Fantoni, R and Palucci, A – “*Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 56,pgs.807-820 (2001)
- [51] Amamou, Hssaine and Bois, Andre and Ferhat, Belkacem and Redon, Roland and Rossetto, Bruno and Ripert, Marc – “*Correction of the self-absorption for reversed spectral lines: application to two resonance lines of neutral aluminium*”. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**. 77,pgs.365-372 (2003).
- [52] Sabsabi, Mohamad and Cielo, Paolo– “*Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization*”.**Applied Spectroscopy**. 49,pgs.499-507 (1995).
- [53] Cristoforetti, Gabriele and De Giacomo, Alessandro and Dell’Aglia, M and Legnaioli, Stefano and Tognoni, Elisabetta and Palleschi, Vincenzo and Omenetto, Nicolo – “*Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the McWhirter criterion*”.**Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy** 65,pgs.86-95 (2010).
- [54] Milan, M and Laserna, JJ – “*Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 56,pgs.275-288 (2001).

- [55] Milan, M and Laserna, JJ – “*Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy John Wiley & Sons*”. **Chichester**. doi. 10,pgs.0470093013 (2006).
- [56] Corsi, Michela and Cristoforetti, Gabriele and Hidalgo, Montserrat and Legnaioli, Stefano and Palleschi, Vincenzo and Salvetti, Azenio and Tognoni, Elisabetta and Vallebona, Chiara – “*Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: a new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils*”. **Applied Geochemistry**. 21,pgs.748-755 (2006)
- [57] Babushok, VI and DeLucia, FC and Gottfried, JL and Munson, CA and Miziolek, AW – “*Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 61,pgs.999-1014 (2006)
- [58] Asimellis, George and Giannoudakos, Aggelos and Kompitsas, Michael – “*New near-infrared LIBS detection technique for sulfur*”. **Analytical and bioanalytical chemistry**. 385, pgs.333-337 (2006)
- [59] Mohamed, Walid Tawfik Y – “*Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera*”. **Optics & Laser Technology**. 40, pgs.30-38 (2008)
- [60] Shen, XK and Lu, YF – “*Detection of uranium in solids by using laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence*”. **Applied optics**. 47, pgs.1810-1815 (2008)
- [61] Goueguel, Christian and Laville, Stephane and Vidal, Francois and Chaker, Mohamed and Sabsabi, Mohamad – “*Resonant laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of lead traces in copper alloys*”. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 26,pgs.2452-2460 (2011).
- [62] Rifai, Kheireddine and Vidal, François and Chaker, Mohamed and Sabsabi, Mohamad – “*Resonant laser-induced breakdown spectroscopy (RLIBS) analysis of traces through selective excitation of aluminum in aluminum alloys*”. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 28,pgs.388-395 (2013).

- [63] Kinsey, James L – “*Laser-induced fluorescence*”. **Annual Review of Physical Chemistry**. 28,pgs.349-372 (1977).
- [64] Lam, Julien and Motto-Ros, Vincent and Misiak, Dimitri and Dujardin, Christophe and Ledoux, Gilles and Amans, David – “*Investigation of local thermodynamic equilibrium in laser-induced plasmas: Measurements of rotational and excitation temperatures at long time scales*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 101,pgs.86-92 (2014).
- [65] Telle, HH and Beddows, DCS and Morris, GW and Samek, O –“*Sensitive and selective spectrochemical analysis of metallic samples: the combination of laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence spectroscopy*”.**Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 56, pgs.947-960 (2001).
- [66] Bohren, Craig F and Huffman, Donald R – “*Absorption and scattering of light by small particles*”. **John Wiley & Sons** (2008).
- [67] Laven, Philip – “*Simulation of rainbows, coronas, and glories by use of Mie theory*”. **Applied optics**.42, pgs.436-444 (2003).
- [68] McCartney, Earl J – “*Optics of the atmosphere: scattering by molecules and particles*”. **John Wiley and Sons**. pgs.421 (1976).
- [69] Hyper Physics – “<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atmos/blusky.html>”. Acesso em:18 de Maio de 2017 .
- [70] RP Photonics Eyclopedia – “<https://www.rp-photonics.com>”. Acesso em:18 de Maio de 2017 .
- [71] NIST Atomic Spectra Database Lines Form – “<https://www.nist.gov/pml>”. Acesso em:10 de Março de 2017.
- [72] Griem, Hans R – “*Principles of plasma spectroscopy*”. **Cambridge University Press**. 2, (2005).
- [73] Gautier, Céline and Fichet, Pascal and Menut, Denis and Dubessy, Jean – “*Applications of the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in the collinear*

beam geometry to the elemental analysis of different materials". **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 61,pgs.210-219 (2006).

- [74] Laville, Stéphane and Goueguel, Christian and Loudyi, Hakim and Vidal, François and Chaker, Mohamed and Sabsabi, Mohamad – “*Laser-induced fluorescence detection of lead atoms in a laser-induced plasma: An experimental analytical optimization study*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 64,pgs.347-353 (2009).
- [75] Smith, BW and Quentmeier, A and Bolshov, M and Niemax, K – “*Measurement of uranium isotope ratios in solid samples using laser ablation and diode laser-excited atomic fluorescence spectrometry*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 54,pgs.943-958 (1999).
- [76] Zybin, A and Niemax, K – “*Improvement of the wavelength tunability of etalon-type laser diodes and mode recognition and stabilization in diode laser spectrometers*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 52,pgs.1215-1221 (1997).
- [77] King, LA and Gornushkin, IB and Pappas, D and Smith, BW and Winefordner, JD – “*Rubidium isotope measurements in solid samples by laser ablation-laser atomic absorption spectroscopy*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 54,pgs.1771-1781 (1999).
- [78] Nicolodelli, Gustavo and Senesi, Giorgio Saverio and Romano, Renan Arnon and de Oliveira Perazzoli, Ivan Luiz and Milori, Débora Marcondes Bastos Pereira– “*Signal enhancement in collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy applied to different soils*”. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 111,pgs.23-29 (2015).
- [79] Khumaeni, Ali and Miyabe, Masabumi and Akaoka, Katsuaki and Wakaida, Ikuo – “*Time-resolved plasma imaging in microwave-assisted laser-induced breakdown spectroscopy*”. **Journal of Physics: Conference Series**. 820, pgs.012004 (2017).
- [80] Windom, Bret C and Hahn, David W – “*Laser ablation laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): A means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response*”. **Applied physics letters**. 83, pgs.4625-4627 (2003).

- [81] Coons, RW and Harilal, SS and Hassan, SM and Hassanein, A – “*The importance of longer wavelength reheating in dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy*”. **Applied Physics B: Lasers and Optics**. pgs.1-8 (2012).
- [82] Schittenhelm, H and Callies, G and Straub, A and Berger, P and Hugel, H – “*Measurements of wavelength-dependent transmission in excimer laser-induced plasma plumes and their interpretation*”. **Journal of Physics D: Applied Physics**. 31, pgs.418 (1998).
- [83] Agarwal, GS – “*Field-correlation effects in multiphoton absorption processes*”. **Physical Review A**. 1, pgs.1445 (1970).
- [84] Kuwata, Hitoshi and Tamaru, Hiroharu and Esumi, Kunio and Miyano, Kenjiro – “*Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond Rayleigh approximation*”. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 24, pgs.1665-1675 (2009).
- [85] Mello-da-Silva, Carlos Augusto and Fruchtengarten, Ligia – “*Riscos químicos ambientais à saúde da criança*”. **Jornal de Pediatria**.81,pgs.205-211(2005).

ANEXO I

```
%% Organiza os dados do Echelle
```

```
clc
```

```
clear all;
```

```
%% Organiza os dados do Echelle
```

```
clc
```

```
clear all;
```

```
% origem dos arquivos .esf
```

```
cd('C:\Users\Daniele\Desktop\Mercúrio\Espectros')
```

```
% folders=dir;
```

```
% for l=1:(length(folders)-2)
```

```
%     cd(folders(l+2).name)
```

```
files=dir;
```

```
for i=1:(length(files)-2)
```

```
    i
```

```
    cd(files(i+2).name);
```

```
    laser=dir;
```

```
    for j=1:(length(laser)-2)
```

```

        cd(laser(j+2).name);
            tiros=dir('*.esf');
        for k=1:(length(tiros))
            clear a
            data=importdata(tiros(k).name,',' ,40);
            a=sortrows(data.data,1);
            YY{j}(:,k)=a(:,3);
        end
        Ym{j}=mean(YY{j}(:,k),2);
        cd ..
    end
    cd ..
end

% cd ..
% end
    x=a(:,1); % Salva os comprimentos de onda no vetor
    cd ..
    save('Mercurio_dados.mat','YY','x','Ym','files','laser')

%% RodaMercurio

    clc
    clear all;

% carrega os dados do *.mat
cd('C:\Users\Daniele\Desktop\Mercúrio')

load('Mercurio_dados.mat')
clear YY;

```

```

for j=1:length(Ym)

    Int(:,j)=Ym{j};

end

clear Ym;

plot(x, Int)

%% Programa área Lorentz

cd('C:\Users\Daniele\Desktop\Mercúrio')

RodaMercurio
cd('C:\Users\Daniele\Desktop\Mercúrio')

%modificar essas duas linhas para alterar o
pico do fitting e o range.
indices = find(x>534.79 & x <535.08);
centro=534.93;
clear xP;

xP = x(indices);
Ym=Int(indices,:);

xreta = vertcat(xP(1:4),xP((end-3):end));
% Seleciona o X da reta

for i=1:length(Ym(1,:))
% Varre os espectros aquisicionados

```



```

yreta = vertcat(Ym(1:4,i),Ym((end-3):end,i));
% Selecciona o Y da reta
reta=fit(xreta,yreta,'Poly1'); % fita a reta

retas{i}=reta;
Areareta(i)=integrate(reta,xP(end),xP(1));
% acha a área em baixo da reta

YmNorm(:,i)=(Ym(:,i)-reta(xP))/abs(Areareta(i));
% Tira o offset do gráfico e normaliza

YmPuro(:,i)=(Ym(:,i)-reta(xP));
% Tira o offset do gráfico

end

% Calcula os valores das áreas e dos erros
clear LIBSfinal Areamedia

for j=1:length(Ym(1,:));

    figure (j)

    %[res,erro] = peakfit([xP YmPuro(:,j)],0,0,1,15,40,20,0,0,[252.839])

    [f,erro]=LorentzFit(-8000,2197,140,centro,0.02,xP,YmPuro(:,j));

```

```
if erro < 2
    Areamedia(j) = (f.B1)*(f.c1)*(pi)^0.5;

else
    Areamedia(j) = 0;
end

j

end

LIBSfinal=Areamedia';
LIBSfinal
AreaTot=mean(LIBSfinal)
```