

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS- UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM INSTRUMENTO
PARA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO EM PLASMA
INDUZIDO POR LASER (LIBS): APLICAÇÃO EM LIGAS
METÁLICAS.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aluna: Juliana Cortez

Orientador: Prof.Dr.Celio Pasquini

FEVEREIRO/2007

Campinas-SP

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

C819c	<p>Cortez, Juliana. Construção e avaliação de um instrumento para espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser (LIBS): aplicação em ligas metálicas. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.</p> <p>Orientador: Celio Pasquini.</p> <p>Mestrado- Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. LIBS. 2. Determinação de manganês. 3. Aço acalmado. I Pasquini, Celio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em inglês: Construction and evaluation of a laser induced breakdown spectroscopy instrument: application in alloy samples .

Palavras-chaves em inglês: LIBS, Manganese determination, Killed steel.

Área de concentração: Química Analítica.

Titulação: Mestre em Química Analítica.

Banca examinadora: Prof. Dr. Celio Pasquini (orientador), Profa. Dra . Solange Cadore (IQ-Unicamp), Prof. Dr. Joaquim Araújo Nóbrega (DQ-Ufscar).

Data de defesa: 27/02/2007

DEDICATÓRIA

Aos três pilares da minha vida:
Deus, minha família e meus amigos.

"A mente que se abre a um novo conhecimento jamais
retorna ao seu tamanho original".

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao professor Celio pela orientação e amizade;
- ✓ Ao meu amigo e companheiro de trabalho Fabiano Barbieri pela ajuda na parte experimental e pela discussão sobre o trabalho;
- ✓ Aos professores Ivo M. Raimundo Jr e Jarbas J. Rodrigues Rohwedder pela amizade e apoio;
- ✓ Ao amigo e técnico de laboratório Anderson Santos Pedrosa pela ajuda no trabalho experimental;
- ✓ Aos companheiros de trabalho do GIA e do LQA pelo apoio e ajuda sempre quando foi necessário;
- ✓ Aos companheiros de trabalho: Alexandre Fonseca, Heronides Dantas Filho, Karime Bentes, Flávia Panontin, Lucas Cunha e Silva, Silvia Pinheiro, Camila Manara e Pedro Paro;
- ✓ A Wagner de Mendonça Faustino, aluno de pós-graduação do IFGW-Unicamp, pelas medições de energia dos pulsos de laser;
- ✓ Ao funcionário Mário (mecânica fina) pela confecção das peças utilizadas no sistema;
- ✓ Ao funcionário Daniel (microscopia) pelas análises de MEV e EDS;
- ✓ Aos funcionários da CPG;
- ✓ Ao CNPq pela concessão de bolsa;
- ✓ A Fapesp pelo financiamento do projeto temático relacionado a esse trabalho de dissertação.

CURRICULUM VITAE

1. Formação Acadêmica

1.1. Bacharelado e Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Maringá (2001-2004);

1.2. Mestrado em Química na subárea de Química Analítica pela Unicamp (2005-2007).

2- Atividades acadêmicas

Iniciação Científica

Desenvolvimento de um Método Analítico Limpo para Determinação de Cloreto Utilizando Análises Químicas por Injeção em Fluxo com Detecção Espectrofotométrica

Orientação: Prof. Dr. Cláudio Celestino de Oliveira

Bolsista CNPq

3.Prêmios e títulos

Aluna com maior média entre os formandos de 2004, Universidade Estadual de Maringá.

4. Resumos publicados em anais de congressos

CORTEZ, J. ; Claudio Celestino de Oliveira . Desenvolvimento de um Método Analítico Limpo para Determinação de Cloreto Utilizando Análises Químicas por Injeção em Fluxo com Detecção Espectrofotométrica. In: XIII- Encontro Anual Regional de Iniciação Científica, 2004, Londrina-PR. XIII- Encontro Anual Regional de Iniciação Científica, 2004.

5. Participação em eventos

XIII- Encontro Anual Regional de Iniciação Científica.Desenvolvimento de um Método Analítico Limpo para Determinação de Cloreto Utilizando Análises Químicas por Injeção em Fluxo com Detecção Espectrofotométrica. 2004. (Participações em eventos

RESUMO

Título: CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM INSTRUMENTO PARA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO EM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS): APLICAÇÃO EM LIGAS METÁLICAS.

Palavras chave: LIBS, aço acalmado, determinação de manganês.

Neste trabalho um instrumento LIBS com resolução temporal (TRELIBS) foi construído e seu desempenho foi avaliado para análise qualitativa e quantitativa. Além disso, este trabalho apresenta estudos exploratórios acerca da influência de parâmetros que afetam as análises em LIBS. O instrumento foi montado empregando-se óptica e sistema de detecção de última geração: um detector ICCD, um policromador echelle e um laser *Q-switched* de Nd:YAG. Três configurações do sistema LIBS foram avaliadas. No último arranjo do sistema, o pulso de laser era refletido por um espelho dicróico à 45° para uma lente de distância focal de 25 cm que focava o pulso de laser na superfície da amostra. A radiação foi coletada por uma lente de curta distância focal e depois enviada para o echelle, por uma fibra óptica, e posteriormente para o ICCD. Na análise qualitativa foram avaliados os espectros de uma placa de cobre e zinco, obtendo-se espectros condizentes com a literatura, de acordo com a resolução do echelle. Na avaliação quantitativa, determinou-se manganês em aços acalmados. O sistema apresentou resposta às diferentes concentrações de manganês em 293,30 nm e curvas analíticas foram obtidas. A energia do pulso de laser mostrou ser um fator determinante no desempenho da análise quantitativa. Outros parâmetros como tempo de integração do sinal, tempo de atraso, ganho do MCP, co-adição de pulsos e distância foco-amostra também mostraram ter influência na análise quantitativa. Imagens de MEV e mapeamentos de EDS das crateras formadas pelo laser foram ferramentas importantes para o entendimento do processo de interação laser-amostra-atmosfera.

ABSTRACT

Title: CONSTRUCTION AND EVALUATION OF A LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY INSTRUMENT: APPLICATION IN ALLOY SAMPLES.

Keywords: LIBS, killed steel, manganese determination.

In this work a time resolved LIBS instrument (TRELIBS) was built and its performance evaluated in qualitative and quantitative analysis. Additionally, exploratory studies are presented on the influence of parameters that affect the LIBS analysis. The instrument was built employing optical systems and devices of modern technology: an ICCD device, an echelle polychromator and an Q-switched Nd:YAG laser. Three configurations of LIBS system were evaluated. In the last configuration, the laser pulse was reflected by a dichroic mirror at 45° to a lens of 25 cm focal distance that focused the laser pulse on the sample surface. The plasma emission was collected by a lens of short focal distance and sent to the echelle, through of an optical fiber, and later to the ICCD. In qualitative analysis, spectra of copper and zinc foils were evaluated and the spectral lines were found in agreement with literature, considering the echelle resolution. In quantitative analysis, manganese was determined in killed steel. The system presented signals at 293,30 nm whose intensities changes in function of manganese concentration and analytical curves were obtained. The laser pulse energy showed to be an important factor for the success of quantitative analysis. Others parameters such as width, delay time, MCP gain, accumulated laser pulses and distance sample-focusing lens also showed have influence in quantitative analysis. MEV images and surface scanner by EDS of the craters formed by laser were important tools to understanding laser-sample-atmosphere interaction processes.

Índice

	Página
Lista de Tabelas	xxiii
Lista de Figuras	xv
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser (LIBS).....	1
I.1.1. Histórico.....	1
I.1.2. Fundamentos.....	3
I. 1.3. Principais Componentes do Sistema LIBS.....	12
I.1.3.1. Laser.....	12
I.1.3.1.1. Lasers como fonte de excitação em LIBS.....	16
I.1.3.2. Monocromador/ Policromador.....	18
I.1.3.3. Detectores.....	20
I.2. Análise de aço.....	27
I.2.1. Análise de aços acalmados.....	37
II. OBJETIVOS	38
III. PARTE EXPERIMENTAL	39

III.1. Construção do Instrumento.....	39
III.1.1. Sistema policromador e de detecção.....	39
III.1.2. Coletor/Colimador.....	41
III.1.3. Fibra óptica.....	43
III.1.4. Lente.....	43
III.1.5. Laser.....	44
III.1.6. Lentes e espelho.....	44
III.1.7. Suporte da amostra.....	45
III 1.8. Anteparo para posicionamento da amostra no sistema.....	45
III .1.9. Primeira montagem do sistema.....	46
III.1.10. Segunda montagem do sistema.....	47
III.1.11. Terceira montagem do sistema LIBS.....	47
III.2. Calibração do Echelle.....	48
III.3. Análise Qualitativa.....	49
III.4. Avaliação da Influência de Parâmetros do Sistema no Perfil Espectral.....	50
III.4.1. Efeito do tempo de atraso.....	50
III.4.2. Efeito da temperatura do resfriador.....	51

III.5. Análise Quantitativa.....	51
III.5.1. Amostragem e Obtenção das Intensidades para as Amostras.....	52
III.5.2. Avaliação da Influência de Parâmetros Instrumentais na Análise Quantitativa.....	54
III.5.2.1. Estudo da distância foco-amostra.....	55
III.5.2.2. Estudo do tempo de atraso.....	56
III.5.2.3. Estudo do tempo de integração.....	57
III.5.2.4. Efeito do ganho do MCP.....	57
III. 5.2.5. Efeito da co-adição de pulsos.....	58
III. 5.2.6. Reprodutibilidade das curvas analíticas.....	59
III. 5.2.7. Efeito da energia do pulso de laser.....	59
III. 5.3. Validação.....	60
III.6. Análises de Superfície.....	61
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
IV.1. Construção do Instrumento.....	62

IV.2. Avaliação do Instrumento.....	63
IV.2.1. Análise Qualitativa.....	63
IV.2.2. Avaliação da Influência de Parâmetros no Perfil Espectral.....	64
IV.2.2.1. Efeito do tempo de atraso.....	64
IV. 2.2.2. Efeito da temperatura do resfriador.....	69
IV.2.3. Análise Quantitativa.....	70
IV.2.3.1. Avaliação da Influência de Parâmetros Instrumentais na Análise Quantitativa.....	71
IV. 2.3.1.1. Estudo da distância foco-amostra.....	71
IV. 2.3.1.2. Estudo do tempo de atraso.....	74
IV. 2.3.1.3. Estudo do tempo de integração.....	76
IV.2.3.1.4. Efeito do Ganho do MCP.....	77
IV.2.3.1.5. Efeito da Co-adição de Pulsos.....	78
IV.2.3.1.6. Reprodutibilidade das Curvas Analíticas.....	79
IV.2.3.1.7. Efeito da Energia do Pulso de Laser.....	83

IV.2.3.1.8. Validação.....	87
IV.3. Análises de superfície.....	91
V. CONCLUSÕES.....	104
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

Lista de Tabelas.

	Página
Tabela I: Especificações do echelle e do ICCD.....	40
Tabela II: Especificações do coletor.....	42
Tabela III: Especificações dos Lasers <i>Brio e Brilliant</i>	44
Tabela IV: Composição das amostras de aço [(% m/m) 10 ⁻³].....	52
Tabela V: Intensidades e energias para as raias de emissão.....	67
Tabela VI: Resultados das análises de LIBS para as amostras do conjunto de validação.....	88
Tabela VII: Concentrações estimadas com os quatro níveis de concentração da curva [(%,m/m) 10 ⁻²].....	89
Tabela VIII: Concentrações estimadas com os três níveis de concentração da curva [(%,m/m) 10 ⁻²].....	90
Tabela IX: Composição dos elementos (%) para a cratera em A.na figura 46.....	101
Tabela X: Composição dos elementos (%) para a cratera em B.na figura 46.....	101

Lista de Figuras

Página

Figura 1. Diagrama esquemático de um sistema LIBS.....	5
Figura 2: Esquema geral de um laser.....	13
Figura 3. Diagrama esquemático de uma rede echelle produzida pela empresa Andor Technology.....	19
Figura 4. Echellograma de uma lâmpada de mercúrio/ argônio.....	20
Figura 5. Processo de leitura do CCD.....	23
Figura 6. Esquema geral de um detector de carga acoplada intensificado.....	24
Figura 7. Diagrama esquemático de um tubo intensificador.....	25
Figura 8. Representação da placa do microcanal.....	25
Figura 9. Sistema Andor: A: detector ICCD e B: policromador echelle.....	40
Figura 10. Coletor acoplado ao laser de alinhamento.....	42
Figura 11. Esquema ilustrativo do funcionamento do coletor.....	42
Figura 12. Dispositivo com lente utilizada para coletar radiação e acoplamento a fibra óptica.....	43
Figura 13: Suporte da amostra. A: vista lateral e B: vista superior.....	45
Figura 14. Primeira montagem do sistema LIBS.....	46
Figura 15. Segunda montagem do sistema LIBS. A: vista geral do sistema; B: Detalhe da parte inferior do sistema.....	47
Figura 16. Terceira montagem do sistema LIBS.....	48
Figura 17. Processo de amostragem e seleção dos dados.....	54
Figura 18. Diagrama esquemático do sistema LIBS de excitação. F: distância focal e d: distância foco-amostra.....	56
Figura 19. Calibração da energia do pulso laser Brilliant.....	60
Figura 20. Espectros obtidos pelo sistema LIBS. A: Espectro obtido para a placa de zinco ($t_i = t_d = 1 \mu\text{s}$ - terceiro arranjo LIBS); B: Espectro obtido para a placa de cobre ($t_i = t_d = 1 \mu\text{s}$ - segundo arranjo LIBS).....	63

Figura 21. Efeito do tempo de atraso no perfil de espectros de aço obtidos a partir da amostra de aço acalmado número 12 (ver tabela IV) em $t_i = 1 \mu s$. A: visão dos três aspectos obtidos com três tempos de atraso utilizados; B: 5 ns de tempo de atraso; C: 100 ns de tempo de atraso; D: 1000 ns de tempo de atraso. (Deve-se observar a mudança na escala de intensidades nos diversos gráficos).....	65
Figura 22. Efeito do tempo de atraso no perfil espectral em uma placa de cobre em $t_i = 1 \mu s$. Preto: 0 ns; vermelho: 10ns; verde: 100 ns; azul escuro: 1000 ns; azul claro: 2500 ns; rosa: 5000 ns; laranja: 10000 ns e no canto direito (na parte de baixo): sobreposição de todos os espectros.....	66
Figura 23. Raias espectrais do cobre em diferentes tempos de atraso.....	68
Figura 24. Efeito da temperatura do peltier do detector no perfil de espectros obtidos a partir da amostra de aço acalmado número 12 (ver tabela IV). A: Toda região espectral abrangida pelo sistema de detecção, B:Detalhe de uma faixa espectral. Espectros obtidos em $t_i = t_d = 1 \mu s$ e de ganho do MCP =100.....	69
Figura 25. Resposta do sistema para manganês em amostras de aço acalmado. Espectros obtidos com $t_d = 2 \mu s$ e $t_i = 1 \mu s$ (terceiro arranjo experimental-laser Brio: 110 mJ/pulso).....	70
Figura 26. Relação sinal/ruído a diferentes distâncias e $t_d = 1 \mu s$. A: $t_i = 2 \mu s$ e B: $t_i = 1 \mu s$. Condições: Laser Brio (110 mJ/pulso), lente de distância focal de 25 cm.....	72
Figura 27. Curvas analíticas ambas em $t_d = t_i = 1 \mu s$. A: 0,5 cm abaixo da superfície da amostra; B: 4 cm abaixo da superfície da amostra. Laser Brio (110 mJ/pulso) e distância focal de 25 cm.....	73
Figura 28. Relação sinal/ ruído para a raia de Mn II 293,30 nm (amostra 01) em $t_i = 1 \mu s$ e diferentes valores de t_d . Ganho do MCP = 100 na faixa de $t_d = 0,5 \mu s - 3 \mu s$ e 150 para $t_d = 4 \mu s$ e $5 \mu s$	75
Figura 29. Relação sinal/ ruído para a raia de 293,30 nm (amostra 01) a diferentes valores de tempo de integração, $t_d = 2 \mu s$ e ganho do MCP = 100.....	76
Figura 30: Efeito do ganho do MCP na relação S/N para a raia de Mn II 293,30 nm (amostra 01) $t_i = 5 \mu s$, $t_d = 2 \mu s$, 110 mJ. A: espectros obtidos com o laser Brio e B: espectros obtidos com o laser Brilliant.....	77
Figura 31. Curvas de calibração para o dia 10.....	80
Figura 32. Curvas de calibração para o dia 11.....	81
Figura 33. Curvas de calibração para o dia 12.....	82
Figura 34. Comparação entre as regressões linear e polinomial.....	83
Figura 35. Curvas analíticas para diferentes energias do pulso de laser.....	84
Figura 36. Relação sinal/ruído para as amostras nas diferentes energias do pulso de laser.....	85
Figura 37. Curva analítica obtida em 35 mJ com $t_d = 500 \text{ ns}$ e $t_i = 5 \mu s$	87
Figura 38. Curva analítica obtida em 35 mJ com $t_d = 2 \mu s$ e $t_i = 5 \mu s$	88

Figura 39. Imagens produzidas por MEV. A: superfície normal da amostra, B: cratera formada com 50 pulsos, C: cratera formada com 20 pulsos, D: cratera formada com 10 pulsos; E: cratera formada de 5 pulsos, F: crateras formadas com 1 e 5 pulsos.....	93
Figura 40. Imagens produzidas por MEV. A: cratera formada com 1000 pulsos; B: borda da cratera de 1000 pulsos, C: detalhe da borda da cratera de 500 pulsos, D: borda da cratera de 500 pulsos; E: crateras de 1000 e 1 pulsos, F: cratera de 1000 pulsos (corte longitudinal), G e H: crateras de 1 pulso.....	94
Figura 41. Imagens produzidas por MEV. A: cratera de 100 pulsos, B: borda da cratera de 100 pulsos, C: detalhe da borda da cratera de 100 pulsos, D: detalhe da borda da cratera de 50 pulsos; E: interior da cratera de 50 pulsos, F: interior da cratera de 100 pulsos.....	95
Figura 42. Imagens de mapeamento obtidas utilizando-se EDS (no canto esquerdo superior de cada figura consta o símbolo referente ao elemento químico mapeado). Condições: 10 KV no feixe e magnificação de 120.....	96
Figura 43. Análise de oxigênio por EDS ao longo da cratera. A distância e a área abrangidas pela seta amarela correspondem a área e a distância analisada, (a origem da seta corresponde ao ponto 0,00).....	98
Figura 44. Fotografia de uma amostra analisada por LIBS (10 pulsos de laser).....	99
Figura 45: Imagens de mapeamento obtidas utilizando-se EDS. Condições: 10 KV no feixe e magnificação de 55.....	100
Figura 46. Pontos analisados nas crateras e suas imediações. A: cratera formada por 10 pulsos de laser e B: cratera formada por 100 pulsos de laser.....	101

I. INTRODUÇÃO

I.1. Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser (LIBS)

I.1.1. Histórico

O uso de uma fonte de laser para produzir tanto a vaporização como a excitação de espécies presentes em uma amostra através da formação de um plasma deu origem a técnica analítica chamada LIBS (do inglês: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) que também é conhecida como LIES (*Laser Induced Emission Spectroscopy*), LIPS (*Laser Induced Plasma Spectroscopy*), LA-OES (*Laser Ablation Optical Emission Spectrometry*), LSS (*Laser Spark Spectroscopy*), LOES (*Laser Optical Emission Spectroscopy*), sendo o primeiro nome o mais utilizado [1] e o mais recomendado [2].

Ainda não existe uma nomenclatura em português oficial para esta técnica, mas “Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser” é uma tradução que se aproxima bastante da essência da técnica. Ao longo desse texto, por motivo de simplificação somente a sigla LIBS será empregada.

O desenvolvimento da técnica LIBS está intimamente relacionado ao desenvolvimento dos lasers e de sistemas de detecção mais sensíveis [3]. A teoria necessária para possibilitar a construção do primeiro laser começou a ser elaborada no início do século XX quando Einstein lançou em 1917 os fundamentos teóricos sobre emissão estimulada (o processo que rege o funcionamento do laser) [4]. A origem do desenvolvimento do laser, por sua vez, está associado ao

desenvolvimento do maser (amplificação de radiação de microondas por emissão estimulada).

O mesmo princípio, empregado no maser, foi estendido à frequências ópticas por Shawlow e Townes em 1958, dando origem a teoria necessária para a construção do primeiro laser (amplificação da luz pela emissão estimulada de radiação) [5]. Desde então, iniciou-se uma “corrida” em busca da construção do primeiro laser. Corrida que foi ganha em 1960 por Theodore Maiman com o laser de rubi [6].

Um ano depois, em 1961, Javan, Benett e Herriott desenvolveram o primeiro laser a gás que tinha como meio ativo uma mistura de He/Ne [7]. Nesse mesmo ano foram desenvolvidos o primeiro laser dopado com neodímio no interior de diferentes hospedeiros [8] e o primeiro laser de semicondutor foi demonstrado por Hall [9]. Em 1963 foi desenvolvido o *Q-switched laser*, que possibilita pulsos de curta duração e com altas densidades de potência, ideais para a técnica LIBS [3]. Muitos estudos sobre laser foram realizados nessa época por pesquisadores como Gordon Gould e os russos Basov e Prokhorov, sendo que os dois últimos juntamente com Townes ganharam o prêmio Nobel de Física em 1964 por seus trabalhos com laser e maser.

Dois anos depois de Maiman demonstrar o funcionamento do laser de rubi, esse mesmo laser foi utilizado por Brech e Cross para provocar a ablação de constituintes de materiais metálicos e não metálicos para posterior aquisição de espectros de emissão [10]. Em 1964 Maker, Terhune e Savage fizeram a primeira observação de um *breakdown* (processo de ruptura de ligações) opticamente induzido em um gás. Maker e colaboradores, nesse mesmo ano, utilizaram o plasma formado pelo laser (“*laser induced plasma-LIP*”) como fonte de emissão e não somente para amostragem (ablação) como vinha sendo feito anteriormente por outros pesquisadores [11]. As emissões dos átomos de cromo e níquel em aço

foram detectadas diretamente do plasma induzido por laser, como ocorre atualmente nos sistemas modernos.

Em 1965, Zel'dovich e Raizer desenvolveram o primeiro modelo teórico de um *breakdown* provocado por um laser para um gás [12]. A primeira monografia abordando investigações experimentais e teóricas sobre LIBS foi publicada em 1971 por Ready [13]. Na mesma época foram fabricados os primeiros instrumentos comerciais de LIBS por Jarrel Ash Corporation (EUA) e VEB Carl Zeiss (Alemanha). As principais aplicações da técnica na época eram a análise de superfície de materiais e estudos de *breakdown* de gases. Ao final da década de 70, o interesse pela técnica foi diminuindo porque essa não conseguia alcançar a mesma performance analítica e robustez de outras técnicas analíticas (e.g. ICP-OES) e além disso o custo dos lasers era muito elevado [14].

Uma nova onda de interesse pela técnica de LIBS iniciou-se nos primórdios da década de oitenta, motivada pela miniaturização e diminuição do custo dos lasers; pelo desenvolvimento de detectores mais sensíveis e que podem amostrar a radiação emitida em janelas temporais, o detector de carga acoplada intensificado (ICCD) e pelo desenvolvimento do policromador echelle que proporciona dispersão bidimensional de alta resolução espectral [15,16]. Essa onda de interesse se estende até os dias de hoje, sendo possível encontrar atualmente uma ampla variedade de trabalhos sobre o assunto propondo inovações e melhorias à técnica.

I.1.2. Fundamentos

LIBS, no cenário da análise química, é uma concorrente direta da técnica de emissão em plasma indutivamente acoplado (ICP), e em algumas aplicações apresenta-se como uma opção ou técnica complementar à técnica de fluorescência

de raios-X, devido ao seu caráter não-destrutivo e ao fato de conseguir analisar elementos leves, o que não é trivial quando se utiliza fluorescência. LIBS também apresenta uma boa sensibilidade para alguns elementos (e.g. Cl, F) que são difíceis de serem quantificados empregando-se métodos convencionais de emissão [17].

O sistema de excitação da amostra é baseado em um laser pulsado que é focalizado em uma pequena área da superfície da amostra, gerando uma irradiância (potência por área) muito grande, da ordem de GW cm^{-2} . Usualmente, cada pulso de laser gera um único espectro de emissão, ou seja, uma única medida LIBS. Essa energia é suficiente para aquecer a amostra de forma a vaporizar uma pequena quantidade das espécies que a constitui (cerca de alguns nanogramas a alguns microgramas) e ainda ionizar a matéria próxima ao ponto de incidência, produzindo um plasma com elevada temperatura. A elevada temperatura desencadeia os processos de atomização, excitação e a posterior emissão das espécies (átomos, íons, moléculas) presentes na amostra [18]. A figura 1 mostra um diagrama esquemático de um sistema LIBS simples.

O fenômeno de ablação, por si só, é responsável pelo processo de amostragem. Como em todo processo de amostragem, a porção amostrada deve ser representativa. Um dos problemas enfrentados por esse tipo de amostragem é o fracionamento que faz com que a composição do material ablado não seja representativa da amostra. O fracionamento é influenciado por parâmetros instrumentais (principalmente as características do laser), características da amostra e fatores ambientais (atmosfera de análise) [19]. Esses fatores influenciam na região amostrada e na quantidade de material ablado. As dimensões da cratera formada definem a área de amostragem e influenciam no resultado da análise. A proporção entre profundidade e diâmetro da cratera influencia no fracionamento, que se torna significativo quando essa proporção é alta (maior que 6).

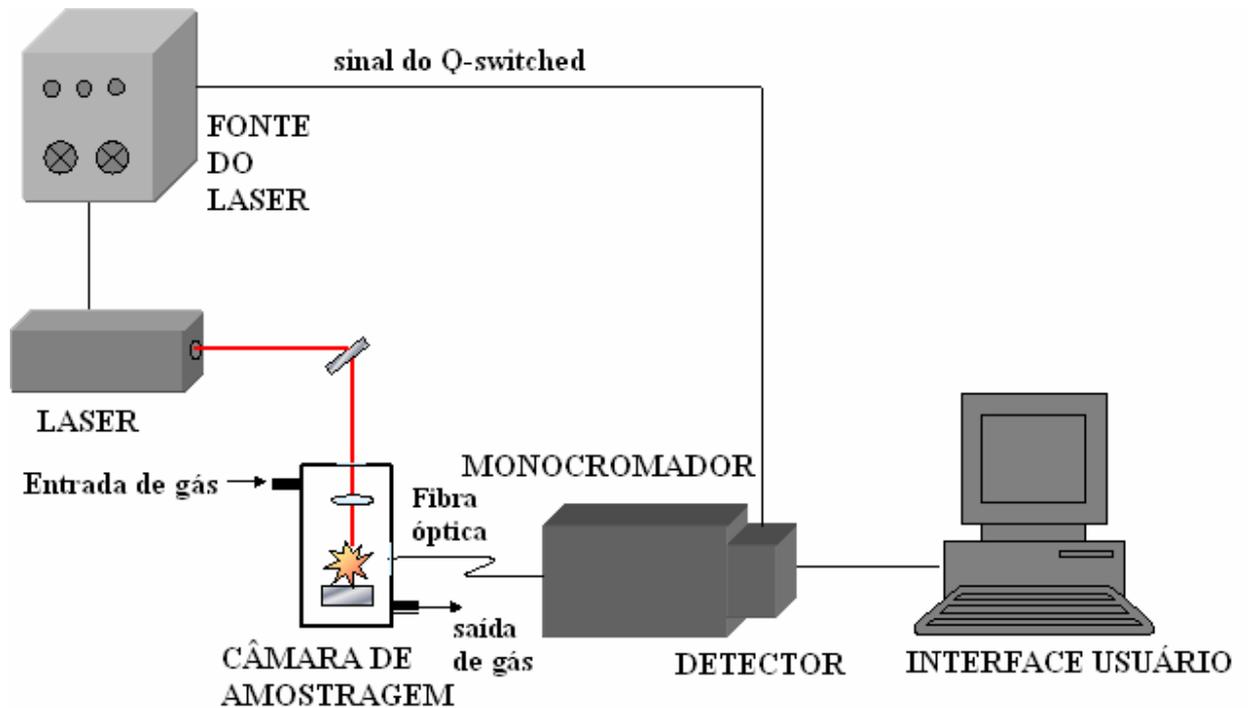


Figura 1. Diagrama esquemático de um sistema LIBS.

O ciclo de vida do plasma envolve alguns processos complexos. Primeiramente, o pulso de laser atinge a superfície da amostra provocando aquecimento e a ruptura (*breakdown*). O material da amostra é ablado e se expande a uma velocidade muito alta (velocidade ultra-sônica) provocando uma alta pressão e conseqüentemente uma onda de choque que é caracterizada por um “estalo” audível. O plasma é formado e atinge uma temperatura elevada de até 20000 K. Depois o plasma resfria-se até se extinguir, dando origem a uma cratera que demarca a região sobre a qual foi formado, ou seja, a área que foi amostrada pelo laser [17].

Outro fenômeno de vital importância que ocorre durante o tempo de vida do plasma é o fenômeno da blindagem do plasma (*plasma shielding*). O plasma passa a absorver a energia do pulso de laser e impedi-lo de chegar até a superfície da amostra, evitando ou reduzindo consideravelmente o processo de ablação. A

energia do laser é absorvida pelos elétrons do plasma, em um processo denominado *bremstrahlung* inverso, ou por ionização multifotônica. A primeira via é favorecida quando se utiliza pulsos de laser de alto comprimento de onda (e.g. comprimento de onda fundamental do laser Nd:YAG:1064 nm) e a segunda quando se utiliza pulsos de comprimento de onda pequenos (e.g. quarto harmônico do laser Nd:YAG: 266 nm). Esse processo pode provocar perda de sensibilidade se a quantidade de amostra ablada, antes do início da blindagem, não foi suficiente. Mas, por outro lado, é um processo que de certa forma “alimenta” o plasma, garantindo altas temperaturas que permitem a emissão das espécies presentes no plasma. Uma atmosfera contendo um gás com um baixo potencial de ionização (e.g. argônio) contribui para aumentar a blindagem do plasma ao contrário de uma atmosfera com um gás com um alto potencial de ionização (e.g. hélio) que faz com que o plasma necessite do material ablado da amostra para se manter [20].

A emissão das espécies no plasma é amostrada por um sistema óptico, analisada por um monocromador/policromador onde é separada nos diversos comprimentos de onda, os monocromadores/policromadores podem ser convencionais como Czerny-Turner [21] ou sistemas de alta resolução como echelle (amplamente utilizados em LIBS) [22,23]. Posteriormente, as intensidades são acessadas por um sistema de detecção, que pode ser convencional como uma fotomultiplicadora ou detectores de arranjo bidimensional, como arranjos de fotodiodos e detectores de transferência de carga (de carga acoplada ou de injeção de carga). Entre os detectores utilizados têm-se destacado, recentemente, o uso de detectores de carga acoplada intensificados (ICCD) cujas características como sensibilidade, velocidade de resposta e capacidade de amostrar sinais em janelas temporais da ordem de nano a microssegundos, são adequadas às propriedades da radiação emitida [24].

A técnica LIBS apresenta a vantagem multielementar, ou seja, podem ser determinados vários elementos ao mesmo tempo em uma mesma matriz e é capaz de determinar praticamente todos os elementos da tabela periódica. A análise é rápida. A técnica apresenta praticamente caráter não-destrutivo porque somente uma porção muito pequena da amostra sofre o processo de ablação (cerca de nanogramas a microgramas).

LIBS não exige tratamento da amostra o que proporciona economia de tempo e gastos que seriam despendidos nesta operação, diminuindo os erros da análise, que muitas vezes são advindos de um tratamento inadequado da matriz, da dissolução incompleta da amostra ou de contaminações. Estas características a tornam uma técnica atraente para a análise de amostras sólidas e/ou de difícil tratamento [25].

A técnica não possui nenhuma restrição ao tipo de amostra a ser analisada, podendo esta ser condutora, semicondutora, isolante, refratária, orgânica, inorgânica, refletora e estar em qualquer um dos três estados físicos: líquida, sólida e gasosa. Para líquidos, especialmente, observa-se a vantagem de não requerer os sistemas de nebulização convencionais. Também não é preciso que a amostra tenha uma propriedade específica como fluorescer ou apresentar atividade na região do Infra-vermelho ou no Raman [17,26].

O fato de a técnica não apresentar restrições com relação à amostra contribui para que seu campo de aplicação seja muito amplo abrangendo amostras de interesse biológico [27], ambiental [28,29], industrial [30], análise de obras de arte, artefatos de arqueologia [31,32] e muitos outros. Também, não existe nenhuma restrição com relação ao ambiente de análise, que pode ser o ar à pressão atmosférica, sob vácuo, atmosferas inertes (e.g. argônio, hélio), atmosfera extraterrestre e até mesmo sob a água. O plasma gerado em LIBS pode ser formado em condições em que não é possível a formação de outros plasmas convencionais.

A análise em LIBS é pontual e a área amostrada é a abrangida pela cratera (formada pela região de foco do laser). Essa característica faz com que LIBS seja uma ferramenta poderosa para análises de superfície e/ou microanálises. Por outro lado isso dificulta a análise quantitativa [33]. É necessário definir uma quantidade de pontos a serem analisados, para que se tenha uma análise representativa da amostra. Além disso, a análise sofre uma influência maior da falta de homogeneidade da amostra.

Instrumentos portáteis, que utilizam fibras ópticas e que permitem a análise à distância, têm sido desenvolvidos [34]. Esses instrumentos inserem a técnica no campo de aplicação de análises “*in situ*” permitindo a utilização em amostras perigosas (e.g. material explosivo, substâncias radioativas) [35], análise na linha de produção (e.g. metal fundido, reatores industriais) [36], análises ambientais em campo [37], análises de obras de arte e artefatos arqueológicos. No caso dos dois últimos tipos de amostra, LIBS apresenta a vantagem adicional de evitar problemas devido ao transporte ou possíveis danos devido à sensibilidade a fatores ambientais que essas peças geralmente apresentam devido à idade e processos de deterioração.

Todas essas vantagens somadas com a simplicidade da técnica fazem com que LIBS seja uma das mais versáteis técnicas já desenvolvidas. No entanto, ela ainda não atingiu o mesmo grau de desenvolvimento que as outras técnicas analíticas. Apresentando desvantagens como altos limites de detecção em torno de ppm (enquanto outras técnicas, como o ICP OES, apresentam limites de detecção típicos da ordem de ppb), baixa reprodutibilidade principalmente quando se trata de amostras não-homogêneas (para amostras homogêneas o RSD varia em torno de 5 a 15 %) e líquidas, possibilidade de dano ocular e outros riscos, interferência de matriz e a dificuldade de encontrar padrões adequados [18].

A falta de reprodutibilidade da técnica se deve em grande parte ao fato de os fenômenos de ablação por laser e formação do plasma serem complexos e por isso

difíceis de serem reproduzidos e também devido às flutuações apresentadas pelo laser [19]. A interferência de matriz e a dificuldade de encontrar padrões adequados são problemas enfrentados também por outras técnicas analíticas já consolidadas (e.g. fluorescência de raios-X).

A possibilidade da ocorrência de danos oculares se restringe somente a laboratórios de pesquisa da técnica, nos quais é necessária a manipulação do laser. Mas a utilização de óculos de segurança com densidade ótica adequada (o que depende da potência, do tipo e do comprimento de onda do laser) e o isolamento da área de trabalho, torna mínimo o risco de acidentes dessa natureza. Em equipamentos comerciais o laser é isolado e a câmara de amostragem é protegida, o que torna praticamente inexistente o risco de acidentes [38].

Além do risco de dano ocular, que é sem dúvida o mais discutido, existem outros riscos decorrentes do uso da técnica. Os circuitos usados nas fontes de laser trabalham com alta voltagem e podem provocar descargas letais, para evitar isso é necessária sinalização de segurança indicando o risco de descarga letal. É preciso também ter conhecimento sobre a amostra que se pretende analisar. A vaporização de algumas amostras pode gerar materiais tóxicos e alguns materiais (poucos) podem explodir com a centelha gerada pelo pulso de laser [17].

A pesquisa em LIBS tem ampliado os horizontes da técnica proporcionando algumas soluções e implementações para superar ou amenizar esses problemas que tem sido encontrados. As mais promissoras são: LIBS resolvida no tempo (TRELIBS), utilização de lasers de pulsos de curta duração, emprego de pulso duplo de laser, uso de métodos livre de calibração e a utilização de padrão interno.

A modalidade denominada LIBS resolvida no tempo (TRELIBS) proporciona uma melhora significativa da sensibilidade. Nessa modalidade, o detector é engatilhado somente algum tempo depois da formação do plasma (da ordem de microsegundos), o que elimina a radiação de fundo presente nos

primeiros instantes de formação do plasma. Isso só é possível com detectores que possuem resolução temporal de nanosegundos e alta sensibilidade que permite a detecção de intensidades fracas (que prevalecem depois de nanosegundos/microsegundos da formação do plasma). Os detectores disponíveis adequados a esse tipo de modalidade, atualmente, são os detectores de carga acoplada intensificados (ICCD) [39,40].

Em TRELIBS existem dois parâmetros de vital importância que definem o perfil do espectro que será obtido, são eles: o tempo de atraso e o tempo de integração. O tempo de atraso define o intervalo de tempo entre o disparo do laser e o início da leitura da radiação emitida pelo plasma e o tempo de integração define o período em que a radiação é amostrada pelo detector. Atualmente, o emprego dessa modalidade de LIBS é tão comum que uma grande parte dos trabalhos descritos omitem a nomenclatura TRELIBS e se restringem somente a deixar claro que um tempo de atraso entre o pulso de laser e o engatilhamento do detector foi utilizado.

A utilização de pulsos de laser de curta duração (picosegundos e femtosegundos) proporciona aumento de sensibilidade e precisão e também minimiza o efeito de matriz. O processo de ablação é predominantemente de natureza não térmica, oferecendo o potencial para eliminar o fracionamento (a composição da nuvem de material ablado não é igual à da amostra original) e dependência da matriz, sendo menos suscetível às propriedades do material. A minimização do fracionamento implica em melhora da exatidão. A única desvantagem apresentada para utilização desses lasers é que estes possuem custo elevado em comparação aos lasers de duração de pulso de nanosegundos e, aparentemente, não são ainda muito robustos [41,42].

Os métodos livres de calibração são métodos matemáticos que se baseiam em dados obtidos do plasma, normalmente temperatura e densidade eletrônica, de uma única amostra para prever a composição das demais amostras. Esses dados

devem ser obtidos em condições de equilíbrio termodinâmico (LTE) e a partir de um plasma transparente, ou seja, plasma no qual não ocorrem fenômenos de auto-absorção [43].

A técnica de pulso duplo de laser tem sido empregada principalmente para a análise de amostras sólidas e possibilita análises mais reprodutíveis, sinais de emissão mais intensos e padronização interna mais eficaz, principalmente quando se trata de amostras heterogêneas. As causas dos aumentos de sinais ainda não são totalmente claras, mas são comprovados tanto em linhas espectrais atômicas como em iônicas. Na literatura é possível encontrar três possíveis causas apontadas para o aumento na sensibilidade, sendo elas: o aumento da quantidade de massa ablada, a re-excitação do material ablado com conseqüente aumento na temperatura e na densidade eletrônica do plasma e efeitos associados a interação do segundo pulso de laser com o primeiro plasma formado ocorrendo alteração das propriedades desse. Nas análises de pulso duplo existem três configurações principais: pré-ablação (primeiro pulso de laser é incidido paralelamente a superfície da amostra e o segundo perpendicularmente), reaquecimento (primeiro pulso de laser é incidido perpendicularmente a superfície da amostra e o segundo e paralelamente) e colinear (os dois pulsos de laser são incididos perpendicularmente a superfície da amostra) [44].

A utilização de padronização interna ajuda a eliminar as flutuações do sistema originadas principalmente em função das oscilações do laser. Os resultados das análises em LIBS são muito dependentes das condições em que as medidas são realizadas. Uma otimização adequada dos parâmetros do laser (energia, comprimento de onda e duração do pulso) e outros parâmetros instrumentais e experimentais pode contribuir para uma melhora significativa dos resultados principalmente no que diz respeito às análises quantitativas. O controle da composição da atmosfera ao redor da amostra e da pressão pode proporcionar

aumento de intensidade das linhas de emissão e também da relação sinal/ruído. Várias atmosferas têm sido estudadas, com destaque principalmente para os gases inertes (e.g. argônio, hélio) [45].

I. 1.3. Principais Componentes do Sistema LIBS

Em um instrumento LIBS podem-se identificar três componentes principais: o laser, o sistema monocromador/ policromador e o detector. Existem outros componentes que também são importantes como o sistema de coleta de radiação (que já foi brevemente descrito anteriormente), mas trataremos detalhadamente somente dos três acima citados.

I.1.3.1. Laser

O termo laser vem da abreviação da expressão em inglês “*light amplification by stimulated emission of radiation*” (amplificação da luz por emissão estimulada da radiação).

O laser é uma fonte de radiação coerente, monocromática e colimada. Os lasers, devido as suas características especiais de produzirem feixes de radiação extremamente intensos, coerentes e espacialmente estreitos (colimados), são utilizados em LIBS. Em LIBS o laser é a fonte de vaporização, atomização e excitação das espécies da amostra. A fonte de laser em um sistema LIBS deve ter uma elevada potência para garantir os processos de ablação e formação de um plasma de elevada temperatura.

O laser é constituído basicamente de um meio ativo (que define as características do laser), uma fonte de bombeamento e espelhos conforme esquematizado na figura 2. O meio ativo pode ser um gás (e.g. CO₂), um líquido, uma mistura de gases (e.g. He/Ne) ou mesmo um sólido (e.g. Ti safira).

O material amplificador (meio ativo) do laser é excitado provocando a inversão populacional. Esse processo é denominado bombeamento e pode ocorrer de diversas formas (e.g. corrente elétrica, absorção de radiação, colisão com elétrons, reação química, descarga elétrica, fonte radiante intensa). Uma fonte de bombeamento bastante empregada é constituída por *flashlamps* (lâmpadas pulsadas), nas quais a excitação dos fótons é feita empregando lâmpadas (e.g. uma lâmpada de descarga de xenônio). O bombeamento faz com que os níveis eletrônicos e vibracionais fiquem populados, ou seja, que o número de espécies em estado de maior energia exceda o número de espécies em estado de menor energia, ou em outras palavras, ocorre uma inversão populacional na distribuição dos estados de energia [46,47].

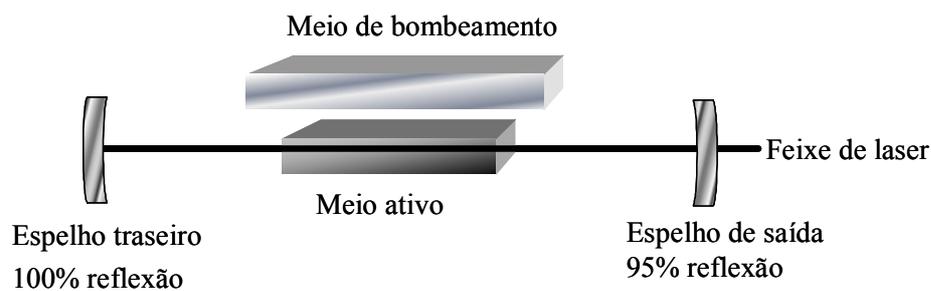


Figura 2: Esquema geral de um laser

Essas espécies excitadas são atingidas por fótons o que provoca o imediato relaxamento para um estado de energia mais baixa, ocorrendo a liberação de um fóton coerente com aquele que iniciou o processo, ou seja, fótons praticamente idênticos (mesma frequência, mesma fase e mesma polarização). Os fótons são

amplificados depois de passarem várias vezes pelo meio ativo o que é permitido por dois ou mais espelhos localizados na cavidade óptica (onde fica o meio ativo) aumentando consideravelmente a amplificação. Esse processo é o responsável pelo funcionamento do laser (processo que produz radiação coerente) e é denominado emissão estimulada. A emissão do laser é obtida na saída da cavidade, por meio de um dos espelhos que parcialmente reflete ou parcialmente transmite o feixe de laser [48].

A emissão do laser pode ser contínua ou pulsada como pacotes de energia, dependendo do modo de excitação do meio ativo e da maneira como é extraído o feixe. Os lasers normalmente utilizados em LIBS são pulsados. O modo de emissão pulsado pode ser dividido em duas categorias: o modo *free running* e o modo *Q-switched*. Com bombeamento não contínuo, a emissão do laser no modo *free running* é obtido tão logo a amplificação é alcançada, ocorrendo perdas de radiação na cavidade até o final do bombeamento. A emissão do laser no modo *Q-switched* é permitida somente quando uma quantidade de energia suficiente é armazenada no meio ativo.

Para a mesma quantidade de energia do laser emitida em cada modo, a duração do pulso no modo *Q-switched* é aproximadamente 30.000 vezes inferior ao modo *free running*, ou seja, o pico de potência do pulso de laser é 30.000 vezes maior no modo *Q-switched* do que no modo *free running* [49].

Para a técnica de LIBS o pulso de laser deve ter uma duração bastante reprodutível e apresentar alta energia. O modo de operação *Q-switched* fornece pulsos com essas características, e por esse motivo é bastante empregado em LIBS [50].

As características da emissão do laser dependem de alguns fatores como comprimento de onda que pode se situar na região do ultravioleta, visível e infravermelho, o que depende do meio ativo; duração do pulso que varia de acordo

com o modo de operação do laser podendo ser curtos (faixa de 10^{-3} s) ou em torno de 10^{-9} s, que é o mais usual, mas existem também os lasers com duração de pulso ultracurtos da ordem de 10^{-12} s e 10^{-15} s (picosegundos e femtosegundos); energia por pulso (que pode variar de 10^{-13} a 10^6 J); faixa de potência do laser e divergência do feixe.

Os lasers mais empregados em LIBS, são os lasers do tipo Nd:YAG (que é inclusive empregado neste trabalho) e os lasers de excímeros, destacando-se mais o primeiro tipo.

O laser Nd:YAG tem como meio ativo um cristal hospedeiro contendo ítrio e alumínio dopado com íons neodímio. O comprimento de onda fundamental do Nd:YAG é 1064 nm (no infravermelho próximo), mas pode ser utilizado nos comprimentos de onda de 532, 355, 266 e 213 nm com o uso de geradores de harmônicos. A possibilidade de utilização desses dispositivos possibilita que estudos sejam feitos com diferentes comprimentos de onda do pulso de laser, o que é bastante relevante. Esses lasers estão disponíveis em diversos tamanhos, potência e duração de pulso [51,52].

Os lasers de excímero contêm uma mistura gasosa constituída de hélio, flúor e um dos gases nobres: xenônio, argônio ou criptônio. Produzem pulsos de alta energia no UV (na região de 190 a 350 nm) através de passagem de corrente elétrica, as duas espécies contidas na mistura reagem formando espécies excitadas (e.g. ArF, KrF, XrF) que são estáveis apenas no estado excitado, por isso a denominação de excímero. Essa instabilidade no estado fundamental é responsável pela inversão populacional. Esses lasers, em comparação com os lasers Nd:YAG, exigem uma maior manutenção (e.g. troca de gases) e uma óptica especial, por causa dos comprimentos de onda gerados (ultravioleta). Isso faz com que eles não sejam tão usados como os do tipo Nd:YAG [17,48].

I.1.3.1.1. Lasers como fonte de excitação em LIBS

O laser é a fonte de excitação do sistema LIBS e suas características influenciam nos resultados finais das medidas de emissão. A energia do feixe do laser deve ser espacialmente bem distribuída e reproduzível ao longo do tempo.

Para que possa ocorrer a formação do plasma é necessário que se atinja um valor mínimo de energia que é específico de cada material e depende das suas propriedades. Esse valor deve ser atingido quando o pulso de laser é focado sobre a superfície da amostra, o que faz com que a distribuição de energia seja maior por unidade de área. O diâmetro do feixe de laser no foco pode ser calculado da seguinte forma:

$$d_{\sigma 0} = \frac{4f\lambda}{\pi D} M^2 \quad (1)$$

Onde f é a distância focal da lente empregada, λ é o comprimento de onda do laser e D é o diâmetro do pulso de laser. M^2 é um parâmetro que define a distribuição de energia do laser. Para uma distribuição Gaussiana ideal, M^2 atinge o valor mínimo de 1. Para lasers do tipo Nd:YAG o valor de M^2 situa-se na faixa de 2 a 10. O valor de M^2 é definido por:

$$M^2 = \frac{\pi d_{\sigma 0} \theta_e}{\lambda} \quad (2)$$

Onde θ_e é o ângulo de divergência do feixe. A energia por unidade de área é denominada fluência e é estritamente dependente da energia inicial do laser, assim como de sua distribuição de energia, e da distância focal da lente utilizada para focar o pulso de laser. A fluência pode ser definida por:

$$F = \frac{E_L}{\pi(d_{\sigma 0})^2} \quad (3)$$

Onde E_L é a energia do pulso de laser. Essa equação considera que o diâmetro do feixe de laser no foco apresenta um formato aproximadamente circular. A unidade de fluência é J m^{-2} .

Uma lente de curta distância focal consegue focar o laser em uma área menor da amostra, o que faz com que a fluência seja maior, mas também apresenta a desvantagem de a área amostrada ser também menor e de a profundidade de campo dessa lente ser pequena. A profundidade de campo pode ser definida como uma “tolerância” do valor de foco, para um maior e/ou menor valor. Já as lentes de longa distância focal apresentam uma maior profundidade de foco, o que facilita os ajustes de foco sobre a superfície da amostra.

Outro parâmetro utilizado para descrever o sistema de excitação é a irradiância que é expressa em unidades de potência por área. A irradiância pode ser calculada da seguinte forma:

$$I_f = \frac{\pi E_L D^2}{4\tau_L f^2 \lambda^2 M^4} \quad (4)$$

Onde τ_L é a duração do pulso de laser (FWHM). A irradiância é dada em unidades de W m^{-2} . Esses parâmetros fornecem informações de importância sobre o sistema de excitação e é recomendado que se descreva pelo menos um deles nos trabalhos envolvendo LIBS [3]. Nesse trabalho o parâmetro utilizado para descrever o sistema de ablação/ excitação é a irradiância.

A influência dos parâmetros dos lasers na análise quantitativa em LIBS tem sido investigada [53-56]. Os principais parâmetros investigados são a duração do pulso de laser (nanossegundos, picossegundos, femtossegundos), o comprimento de onda (pode ser modificado com o emprego de dobradores) e a energia do pulso de laser. A energia pode ser variada através do uso de um polaróide ou pela modificação do tempo de atraso do *Q-switched* (intervalo de tempo entre o acionamento do *flashlamp* e o acionamento do *Q-switched*). A utilização desse

parâmetro tem a vantagem de não repercutir em custo adicional no sistema, já que não é necessário nenhum componente adicional no sistema LIBS. Em contraponto, a variação desse parâmetro pode provocar variações no tamanho e forma do feixe de laser. Esse parâmetro foi utilizado nesse trabalho para estudos de energia.

I.1.3.2. Monocromador/ Policromador

Na literatura é possível encontrar instrumentos LIBS com os mais diversos tipos de sistemas monocromadores/policromadores como Czerny Turner e Paschen Runge (dispersão unidimensional) [57-60]. Contudo, em vista da complexidade de um espectro LIBS, que possui inúmeras raias de emissão, torna-se necessário o emprego de um sistema com alta resolução que seja capaz de proporcionar um desempenho melhor que os monocromadores convencionais baseados em redes. Um sistema que tem se destacado devido à alta resolução proporcionada e que tem sido amplamente utilizado em LIBS (inclusive nesse trabalho) é o policromador echelle [61,62]. Os próximos parágrafos serão dedicados a descrever esse tipo de policromador.

O echelle tem sido desenvolvido desde o início da década 50 [63] e as primeiras aplicações na técnica de LIBS datam do final da década de 90 [64,65].

Um policromador echelle é constituído de dois elementos dispersivos (figura 3): uma rede echelle, que é uma rede muito grosseira em comparação com as outras redes de difração (possui apenas cerca de 300 ranhuras por milímetro), e um prisma de baixa dispersão ou outra rede, sendo que esses dois elementos dispersivos posicionam-se à 90° um em relação ao outro.

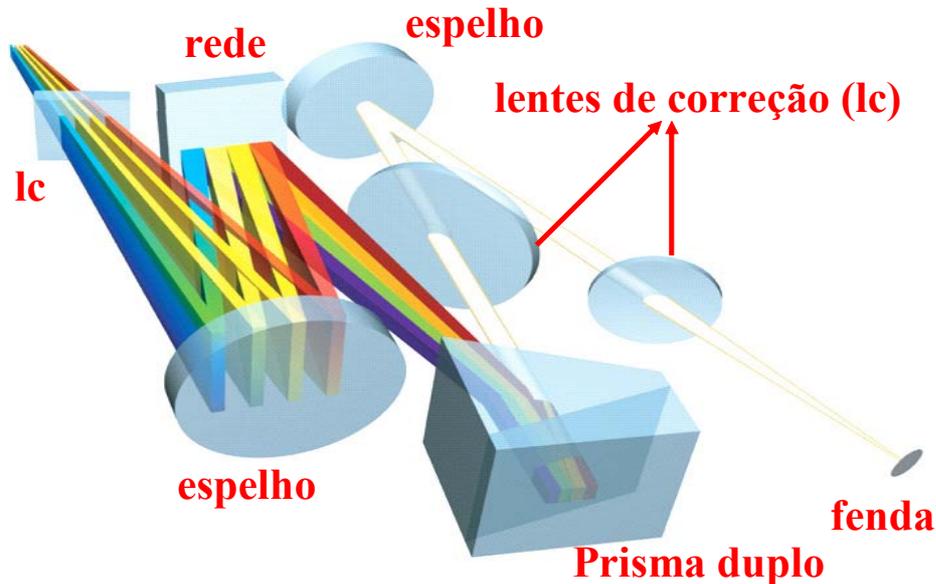


Figura 3. Diagrama esquemático de um polícromador echelle produzida pela empresa Andor Technology (Figura gentilmente cedida pela Andor Technology).

A rede echelle separa a radiação policromática em comprimentos de onda e produz múltipla sobreposição de ordens espectrais. Já o segundo elemento dispersivo (uma rede ou um prisma) separa as ordens espectrais sobrepostas em um arranjo bidimensional: comprimento de onda em uma direção e ordem espectral em outra direção (echellograma). Normalmente trabalha-se com um número de ordens maior que quarenta. Polícromadores echelle modernos provêm uma alta eficiência de difração em todas as ordens e com resolução espectral praticamente constante.

Em um echellograma as linhas de emissão são mostradas como pontos brilhantes, como pode ser visto na figura 4. Quando o echellograma é lido por um arranjo bidimensional de detectores, um *software* converte a imagem do echellograma em um espectro unidimensional. A dispersão da radiação diminui em ordens menores ou comprimentos de onda maiores.



Figura 4. Echellograma de uma lâmpada de mercúrio/ argônio.

Os policromadores baseados em rede echelle comparados com outros policromadores/monocromadores convencionais possuem uma dispersão linear, boa resolução (incrementos na resolução são obtidos aumentando a ordem, sendo que o ótimo de resolução fica em torno de 0,04 nm a 0,05 nm à 250 nm) e um poder de coleta de radiação bem superior. Uma outra vantagem desse tipo de monocromador é que se consegue obter uma eficiência muito boa em cada ordem espectral, ao contrário de redes convencionais que apresentam bom desempenho para um comprimento de onda específico e para uma única ordem (geralmente a primeira ordem) [48,66].

I.1.3.3. Detectores

É possível encontrar uma grande variedade de detectores utilizados nos sistemas LIBS. Os arranjos de detectores, de carga acoplada (CCD) e de fotodiodos (PDA), são os mais empregados, mas ainda assim é possível encontrar artigos que utilizam detectores mais simples como fotomultiplicadoras. Fotomultiplicadoras

são normalmente associadas ao monocromador Paschen Runge que produz dispersão unidimensional. Diversas unidades são empregadas, uma para cada comprimento de onda a ser monitorado [67-69].

Versões intensificadas de arranjos de detectores (IPDA e ICCD) são também bastante empregadas. Os detectores podem ser intensificados pelo uso de uma placa de fósforo (UV-intensificados) ou pelo uso de um tubo intensificador. Os UV-intensificados utilizam uma placa de fósforo que faz com que a sensibilidade do arranjo de detectores aumente, sem efetivamente ocorrer uma intensificação do sinal analítico apesar de esse termo ser também utilizado para os detectores que possuem tal dispositivo. Na placa de fósforo, que faz com que a sensibilidade no UV seja melhor, toda a radiação incidida é convertida para o visível que é a região mais sensível dos detectores [70]. A verdadeira intensificação, no entanto, é proporcionada por dispositivos baseados em placas de microcanais (*microchannel plate-MCP*) e que normalmente também empregam uma tela de fósforo. Esses sistemas proporcionam uma intensificação do sinal analítico de até 10^4 vezes e possibilitam o emprego da modalidade de TRELIBS (o intensificador funciona como um obturador).

Os arranjos de fotodiodos apresentam configuração linear e os arranjos de detectores de carga acoplada podem apresentar configuração linear ou bidimensional. Dentre os arranjos de detectores, os que se destacam pelo extensivo uso em LIBS são os CCD e ICCD bidimensionais. O uso desses arranjos bidimensionais de detectores se justifica em grande parte pelo fato de o policromador echelle (que proporciona alta resolução espectral) formar uma imagem bidimensional (echellograma), o que torna necessário o uso de um arranjo desse tipo para converter a informação em um espectro LIBS [71]. Também, o CCD, com relação ao PDA, apresenta uma melhor sensibilidade a baixos níveis de radiação, como os que são obtidos em LIBS. A seguir descreve-se esses arranjos de

detectores (CCD e ICCD) que têm se destacado nas aplicações de LIBS e que inclusive são utilizados nesse trabalho, assim como o funcionamento do sistema de intensificação.

Nos detectores de carga acoplada (*charge coupled device-CCD*) bidimensionais os elementos transdutores são dispostos em linhas e colunas. Com este tipo de detector é possível varrer um espectro completo de uma determinada amostra. Cada transdutor individual é denominado pixel e o seu tamanho varia de 6 a 30 μm e são capazes de armazenar a carga gerada pelos fótons. Cada pixel (no CCD especificamente) é composto de três eletrodos que estão sobre uma camada isolante de sílica (SiO_2) que separa os eletrodos de uma região constituída de silício dopado *tipo p* de alta pureza. O funcionamento desse tipo de detector é baseado nas propriedades do silício.

A ligação silício-silício pode ser quebrada por fótons na região do ultravioleta e visível. Quando a ligação é quebrada ocorre a liberação de um elétron no interior da estrutura cristalina e um “buraco” na estrutura cristalina é formado. Uma voltagem é aplicada ao bloco de silício e os elétrons livres se movem na direção oposta ao campo elétrico ou juntamente a interface silício-óxido de silício enquanto o “buraco” se move em outra direção ou na mesma direção do campo elétrico, criando uma região de excesso de carga positiva. O movimento do elétron e do “buraco” pela estrutura cristalina cria uma corrente que é proporcional a quantidade de fótons que se chocaram com a estrutura, ou seja, quanto maior a quantidade de radiação que incide na estrutura cristalina do silício maior será a quantidade de elétrons livres na interface silício- dióxido de silício [66].

Essa carga gera uma imagem no arranjo de sensores. Quando cessa a exposição à radiação uma série de eletrodos horizontais transparentes (presentes na superfície do óxido de silício) começa a fazer a leitura e a transferência de carga

para um amplificador sensível, realizando uma varredura linha-a-linha da superfície bidimensional do detector. Nesse processo a carga acumulada é consumida [48].

A figura 5 demonstra de uma maneira geral o processo de leitura dos pixels por meio do qual os dados são extraídos dos pixels do CCD e armazenados na memória do computador. Nesse processo os pixels são arranjados em uma simples linha (registrador de posição) e são lidos individualmente e na seqüência até que toda a estrutura seja lida. O registrador de posição consiste de uma única linha de pixels abaixo da última linha dos pixels que coletam radiação (área de imagem) do CCD.

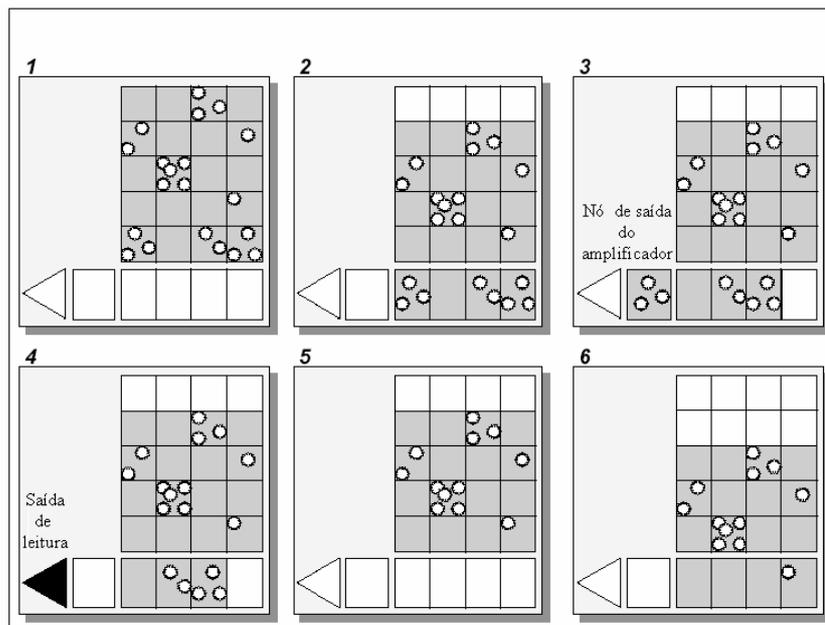


Figura 5. Processo de leitura do CCD. (Figura gentilmente cedida pela Andor Technology.)

Os pixels do registrador de posição são protegidos da radiação e possuem uma maior capacidade para armazenar carga que os outros pixels do CCD e, portanto, podem ser utilizados para armazenar a carga dos outros pixels no processo de leitura. Esse processo envolve amplificação de cargas em cada pixel,

execução de um conversor analógico-digital e armazenamento dos dados no computador.

A figura 6 mostra um esquema geral dos detectores de carga acoplada intensificada. Esses diferem dos detectores de carga acoplada convencionais por possuírem um sistema de intensificação (tubo intensificador de imagem), como o próprio nome já diz. Um intensificador de imagem amplifica a intensidade da imagem e não o tamanho da imagem [72].

Os detectores ICCD são ideais para a aplicação em sistemas LIBS, eles fornecem sensibilidade adequada às emissões de baixa intensidade (características desse tipo de técnica), alta velocidade de resposta e podem amostrar radiação em janelas temporais em intervalos de tempo de segundos a nanosegundos (o intensificador funciona como um obturador) o que é necessário para a modalidade LIBS resolvida no tempo (TRELIBS) [39,40].

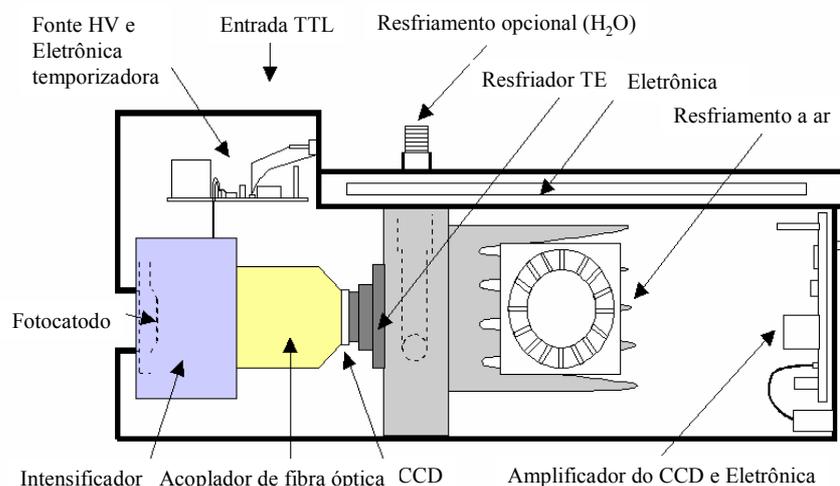


Figura 6. Esquema geral de um detector de carga acoplada intensificado (Figura gentilmente cedida pela Andor Technology).

O tubo intensificador é mostrado na figura 7. Ele é um dispositivo pequeno medindo em torno de 25 a 51 mm por cerca de 25 mm de espessura. O dispositivo

consiste de um tubo sob vácuo que compreende o fotocátodo, a placa do microcanal (*microchannel plate–MCP*) e uma placa de fósforo, sendo que o desempenho do intensificador depende das propriedades desses três componentes.

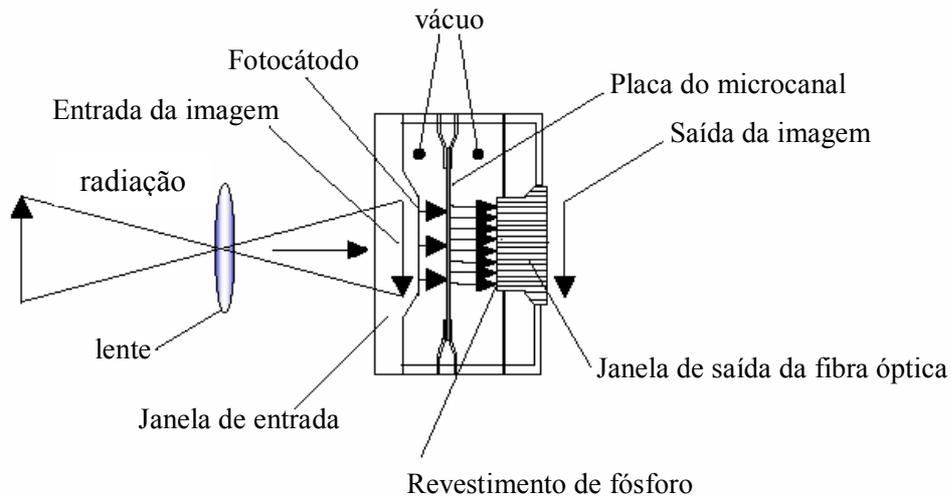


Figura 7. Diagrama esquemático de um tubo intensificador (Figura gentilmente cedida pela Andor Technology).

O MCP (figura 8) é um disco delgado de 1mm de espessura formado por vários microcanais.

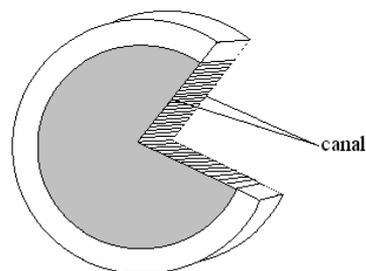


Figura 8. Representação da placa do microcanal (Figura gentilmente cedida pela Andor Technology.)

A saída do tubo intensificador de imagem é conectada ao CCD por meio de uma fibra óptica e é resfriada para melhorar o desempenho do ICCD diminuindo a corrente de fundo e o ruído.

O fotocátodo reveste o interior da superfície do intensificador. A imagem do CCD é projetada no fotocátodo. Os fótons dessa imagem atingem o fotocátodo, ocorrendo a emissão de elétrons que são posteriormente atraídos ao MCP através de uma pequena fenda, devido à um alto potencial aplicado. Esses elétrons quando atingem o MCP provocam o desalojamento de mais elétrons da parede do canal, formando uma avalanche. A quantidade de elétrons desalojada depende do ganho aplicado ao MCP, ou seja, da voltagem aplicada [73].

Essa avalanche de elétrons é acelerada através de outra pequena fenda por um potencial de alguns milhares de volts até alcançar a tela de fósforo. A alta voltagem adiciona energia aos elétrons e também garante que eles se movam diretamente para a tela de fósforo. Quando os elétrons alcançam a tela, esses são transformados em luz visível que pode ser lida pelo CCD. Geralmente estas telas são constituídas de fósforo tipo 43 ou fósforo tipo 46. O fósforo 43 tem um tempo de decaimento menor que o fósforo 46, mas emite em um comprimento de onda mais sensível ao CCD.

Um intensificador de imagem acoplado a um arranjo de CCD apresenta a vantagem de aumentar grandemente a sua sensibilidade sendo que este pode gerar ganhos maiores que 10^4 e até detectar eventos que envolvem um único fóton, além de proporcionar um obturador ultra-rápido. Os tempos de acionamento (*gating*)⁽¹⁾ podem ser menores que 2 ns fazendo desse tipo de intensificador um dos mais rápidos obturadores ópticos disponíveis [72,73].

(1) *gating*: processo no qual o intensificador aciona o obturador permitindo que o sinal óptico atinja o CCD

I.2. Análise de aço

O aço é uma das ligas metálicas de maior interesse devido à grande variedade de aplicações que vão desde utensílios domésticos até tubulações de indústrias. Essa matriz tem sido analisada empregando-se técnicas clássicas de absorção e emissão atômica com destaque a absorção atômica em chama e a emissão em plasma indutivamente acoplado. Também é possível encontrar trabalhos que reportam a análise de aço empregando voltametria, espectrofotometria e absorção atômica em forno de grafite. Essas técnicas aparecem normalmente associadas a injeção em fluxo, dissolução eletroquímica e métodos de precipitação e pré concentração [74-104].

A maioria dos métodos descritos para a análise de aço envolve tratamento da amostra que normalmente é dispendioso, envolvendo mais de uma etapa (e.g. dissolução, pré-concentração) o que repercute em um longo tempo de análise. Para a indústria de aço, e também para as indústrias em geral, uma análise rápida e até mesmo um monitoramento *on-line* da produção é de grande interesse porque evita prejuízos devido à erros na composição da mistura que irá fornecer o produto final. LIBS proporciona uma análise rápida sem a etapa de tratamento da amostra e ainda possibilita a construção de instrumentos baseados em fibra óptica para monitoramento *on-line*.

Vários artigos relatam a análise de ligas metálicas utilizando LIBS [105-122]. Isso se deve a capacidade da técnica de analisar diretamente uma amostra sólida sem a necessidade de tratamento, gerando economia de tempo e de custos. Artigos reportam a análise de aço sólido (em sua forma final) e também de aço fundido com a finalidade de controlar o processo de fabricação e a qualidade do produto final. Também podem ser encontrados artigos relacionados a outras aplicações industriais envolvendo a análise de aço, como a detecção de corrosão de

tubos de aço em plantas industriais, medidas da espessura do revestimento de folhas de aço galvanizadas e medidas do perfil de profundidade do alumínio em folhas de aço galvanizadas. Alguns desses artigos, os mais recentes, são brevemente descritos.

Sturm et alli [105,106] e Vrenegor et alli [107] investigaram o uso de múltiplos pulsos de laser (pulsos duplos e pulsos triplos) em LIBS para análise de aço. Pulsos triplos de laser foram gerados a partir de um único laser (modificado para produzir pulsos triplos separadamente) ou por dois lasers (um deles gerava pulsos duplos e o outro produzia um único pulso). Pulsos duplos foram produzidos usando somente um laser. Os principais componentes dos sistemas LIBS eram um ou dois lasers do tipo *Q-switched* Nd:YAG operando em 1064 nm com pulsos de duração da ordem de nanosegundos e um espectrômetro Paschen Runge modificado e equipado com fotomultiplicadoras. A amostra era abrigada em uma câmara de amostragem com atmosfera inerte de argônio. A principal diferença entre os sistemas LIBS estava relacionada aos parâmetros dos lasers (energia, duração do pulso e configuração). O primeiro artigo teve como foco principal a análise de elementos leves na região espectral do ultravioleta de vácuo: C, P, S, Mn, Ni, Cr e Si. Foram obtidas curvas analíticas com boas correlações ($r > 0,9$ com exceção do enxofre) e limites de detecção na faixa de 7 a 11 $\mu\text{g g}^{-1}$. No segundo artigo, os elementos quantificados foram C, P, S, Al, Cr, Cu, Mn e Mo. O desempenho do sistema na configuração de pulsos triplos foi comparado com o desempenho das configurações que empregavam um único pulso de laser e pulso duplo de laser, e um aumento da sensibilidade foi observado. Bons limites de detecção em torno de 7 a 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ foram encontrados para Al, C, Cu, Mn and Mo e limites de detecção cerca de duas ou três vezes maiores para Cr, Ni, P and S. No terceiro artigo foi investigado o uso de correção interelementar para reduzir os

efeitos de matriz e foi feita análise quantitativa de Ni, Cr, Cu, Mo, Si, Ti, Mn, Al e C em aço de alta liga. Investigações utilizando a mesma energia do pulso de laser e duas diferentes energias de *burst* ⁽²⁾ foram feitas em configurações de um único pulso de laser e pulso duplo. Na configuração que empregou um pulso de laser os resultados foram melhores na análise de Cr, Ni, Cu and Mo e a configuração de pulso duplo apresentou melhores resultados para Si, Ti, Mn e C. O uso de correções interelementares melhorou o limite de detecção em cerca de duas a três vezes.

Aragón et alli [108] estudaram a influência de alguns parâmetros na análise quantitativa de C, Ni, Cr e Si em aço de baixa liga. Com este objetivo foi empregado um instrumento LIBS constituído de um laser do tipo *Q-switched* Nd:YAG (Quantel, Brilliant, 200 mJ/pulso, FWHM 4,5 ns and 20 Hz) operado a 1064 nm, um espectrômetro Czerny Turner (Acton Research Corp., Spectra Pro 500, 3600 linhas/mm), um CCD intensificado (EG&G, OMA IV, 1024 x 256 pixels), um calorímetro (Scientech, Model MC2501) para medir a energia do pulso e um atenuador óptico para variar a energia do pulso de laser e uma câmara de amostragem com atmosfera inerte de argônio à pressão atmosférica. Limites de detecção menores que 100 ppm foram obtidos para todos os elementos (80 ppm para C e Si, 50 ppm para Ni e 6 ppm for Cr). As curvas analíticas obtidas mostraram coeficientes de correlação acima de 0,999 e RSD abaixo de 1 % (com utilização de padronização interna). Parâmetros como distância foco-amostra⁽³⁾, influência da energia do pulso de laser e comprimento focal da lente (utilizada para focar o pulso de laser sob a superfície da amostra) foram avaliados e otimizados. A importância da escolha correta das linhas espectrais de referência para

⁽²⁾ *Burst*: termo em inglês empregado para descrever um grupo de pulsos de laser gerados dentro de um intervalo de tempo que é menor que o tempo necessário para alcançar um equilíbrio na zona de interação depois da irradiação do pulso anterior.

⁽³⁾ Distância foco-amostra: na análise de amostras sólidas empregando LIBS é comum posicionar o foco da lente (que vai focar o pulso de laser na amostra) alguns milímetros ou centímetros (normalmente milímetros) abaixo da superfície da amostra para evitar a interferência do *breakdown* do ar.

padronização interna, o efeito de saturação do sistema LIBS e o efeito de blindagem do plasma (*plasma shielding*) foram discutidos.

Lopez-Moreno et alli [109] empregaram um protótipo portátil de um instrumento LIBS para avaliar em tempo real o processo de produção de aço. Os elementos analisados foram Cr, Mo, Ni, Mn and Si em aço de baixa liga. O protótipo consistia de um laser *Q-switched powerchip* passivo Nd:YAG (JDS Uniphase PowerChip Nanolaser, 1064 nm, 500 ps, 50 μJ /pulso) que foi focado por uma objetiva de um microscópio (Mitsutoyo, 50x). Um suporte motorizado, inclinado 45°, sustentava as amostras e a emissão do plasma era coletada por uma fibra óptica acoplada com um espectrômetro em miniatura (HR 200, Ocean Optics, possuindo rede de difração com 2400 ranhuras mm^{-1}). As curvas analíticas foram obtidas usando linhas de emissão de ferro como referência e comparadas com as curvas obtidas usando um ICCD (SpectroPro-500i, Acton Research). As medidas foram feitas sem resolução temporal. Os limites de detecção e RSD obtidos com o espectrômetro em miniatura foram similares aos obtidos empregando o ICCD, com exceção do Ni e Si, que não puderam ser analisados com o protótipo LIBS devido às limitações do espectrômetro. A contribuição do ruído nas medidas e o efeito da temperatura da amostra na intensidade das linhas espectrais (importante para aplicações *on-line* na indústria metalúrgica) foram estudados. Foi observado que alguns pulsos de laser prévios reduzem a contribuição do ruído e a alta temperatura da amostra contribui para aumento na intensidade das linhas espectrais, provavelmente devido ao aumento de massa ablada.

Hemmerlin et alli [110] utilizaram um protótipo industrial que possibilitava (na mesma montagem) a análise de aço por LIBS ou por centelha elétrica. Os desempenhos das técnicas de LIBS e espectrometria de emissão óptica com fonte de centelha foram comparados para análise quantitativa de aço, principalmente na análise de C, N e S, mas também para a análise de Mn, Cr, Ni e Mo. O sistema

LIBS consistia de um laser do tipo *Q-switched* Nd:YAG (Quantel, modelo Brilliant) que operava a 266 nm (40 mJ/pulso), 532 nm (160 mJ/pulso) e 1064 nm (360 mJ/pulso) e um espectrômetro Paschen Runge foram utilizados. Parâmetros da fonte de laser (energia e comprimento de onda), tempo de integração e tempo de atraso foram otimizados. A correlação entre proporção de massa ablada e sinal de emissão em LIBS foi estudada. Curvas analíticas obtidas por LIBS e centelha-OES apresentaram alta similaridade. Os valores de radiação de fundo equivalente a concentração (BEC) também foram similares para S e N. Os limites de detecção obtidos com LIBS foram similares aos obtidos com centelha-OES, mas no geral, considerando-se a análise de todas as figuras de mérito, a técnica de centelha-OES apresentou melhores resultados.

Bassiotis et alli [111] determinaram Mn, Ni e Cr em aço tendo como fonte de ablação/excitação um laser Nd: YAG de baixa energia (5-30 mJ) operando no comprimento de onda fundamental e no terceiro harmônico (355 nm -15 mJ). Uma lente de 100 mm de distância focal foi utilizada para focar o laser na superfície da amostra e um fotodiodo (MRD 500 Motorola) foi empregado para detectar o pulso de laser, permitindo medidas resolvidas no tempo. Um espectrômetro Jobin-Yvon HRP (1200 linhas/mm e fenda de 80-200 μm) e um arranjo linear de diodos de 1 kpixels (EG&G OMA III) faziam parte do sistema LIBS. Coeficientes de correlação próximos de 1 e limites de detecção iguais a 113 e 235 ppm foram encontrados para Mn quando o laser foi operado em 1064 (30 mJ) e 355 nm (15 mJ), respectivamente.

Khater et alli [112,113] quantificaram carbono em aço utilizando as linhas de emissão do carbono na região do ultravioleta de vácuo. O primeiro artigo contém um estudo acerca da seleção da linha espectral mais adequada para quantificação de carbono nessa região. No segundo artigo, a linha espectral que teve o melhor desempenho na análise quantitativa foi empregada para estudos de parâmetros

experimentais de LIBS. Os desempenhos de cinco linhas espectrais iônicas foram estudados :45,96 nm C^{+2} , 68,73 nm C^{+} , 97,70 nm C^{+2} e 117,57 nm C^{+2} . Todas as linhas espectrais apresentaram bons resultados, mas a linha em 97,70 nm possibilitou um limite de detecção mais baixo e uma melhor curva analítica. Os principais parâmetros experimentais investigados para otimizar o sistema LIBS foram: tipo da lente (cilíndrica ou esférica), irradiância, comprimento de onda e energia do pulso do laser do tipo Nd:YAG (1064 nm: 800 mJ e 400 mJ, 532 nm: 250 mJ, 355 nm:100 mJ e 266 nm:55 mJ), pressão (faixa de 0,005 mbar a 5,0 mbar) e atmosfera de análise (ar, hélio e argônio). Um espectrômetro de vácuo (Círculo de Rowland, 1200 linhas mm^{-1}) e um detector intensificado foram empregados. A maior relação sinal/ruído foi obtida operando o laser no comprimento de onda fundamental (1064 nm) em ar atmosférico a 0,3 mbar de pressão e usando lentes cilíndricas plano-convexas com uma distância focal de 150 mm para focar o laser na amostra. Contudo, a maior intensidade da linha espectral foi obtida em uma atmosfera de argônio a 0,5 mbar de pressão e energia de 800 mJ/pulso. Com a otimização desses parâmetros, o limite de detecção que no primeiro artigo foi de 87 ± 10 ppm foi melhorado para $1,2 \pm 0,2$ ppm com um desvio padrão relativo em torno de 15 % para a linha espectral de 97,7 nm.

Balzer et alli [114,115] demonstraram duas interessantes aplicações de LIBS para monitoramento *on-line* do processo de fabricação do aço em medidas da espessura do revestimento de folhas de aço galvanizadas e medidas do perfil de profundidade do alumínio em folhas de aço galvanizadas. Para esse tipo de aplicação (e aplicações similares) são analisados espectros gerados por consecutivos pulsos de laser em uma mesma região. Os instrumentos LIBS empregados nessas duas aplicações eram similares e se diferenciavam somente quanto aos sistemas monocromadores e de detecção. No primeiro artigo, o instrumento LIBS usava um espectrômetro echelle (Modelo ESA 3000, LLA

Alemanha) e um CCD intensificado (Kodak KAF 1001, 1024x1024). O segundo artigo empregava um espectrômetro Paschen-Runge com 16 fotomultiplicadoras posicionadas no círculo de Rowland. Ambos instrumentos utilizavam um laser Nd: YAG (HY 1200 GSI Lumonics, Novi, EUA) operando a 1064 nm. O laser foi modificado para emitir seis pulsos com uma separação entre os pulsos maior ou igual a 2 μ s com a mesma montagem óptica. Também foi empregado duplo pulso com separação entre os pulsos de 4 μ s e energias de *burst* variando de 0,5 a 2,6 mJ e 0,1 a 2,1 mJ e pulso triplo com separação entre os pulsos fixa de 4 μ s e energias de *burst* na faixa de 0,165-1,65 mJ. Nos dois artigos as condições de uma planta industrial foram simuladas. Nas medidas da espessura de revestimento nas folhas de aço galvanizado as amostras foram movidas sobre o plano x-y e duas atmosferas diferentes foram testadas (argônio e nitrogênio). Para avaliar o perfil de profundidade do alumínio, as amostras foram movidas abaixo de uma objetiva de focalização com diferentes velocidades. Estes dois artigos mostram que é possível utilizar LIBS para estas aplicações industriais, em vez de fluorescência de raios-X, com a vantagem adicional de analisar facilmente elementos leves (e.g. alumínio).

Noll et alli [116] instalaram um sistema LIBS em uma planta industrial para identificar o grau da qualidade de mistura de aço de alta liga utilizado para produzir tubos e canos. Isto é importante porque o emprego de um grau de mistura errado de aço, na produção desses canos e tubos, pode causar corrosão e conseqüentemente danos e perdas às plantas industriais. O instrumento foi desenvolvido pelo *Fraunhofer Institute for Laser Technology* e foi chamado de LIFT (*Laser Identification of Fittings and Tubes*). O LIFT foi instalado em uma planta industrial no ano de 1998 e seu desempenho na rotina industrial foi avaliado por 5 anos. Basicamente, o LIFT consistia de um laser Nd: YAG laser (50 Hz and 100 mJ/pulso), um fotodiodo para monitorar a energia do pulso de laser, um sensor triangular para checar a localização da amostra, uma parte óptica para coleta de

emissão do plasma e um espectrômetro Paschen Runge (2700 linhas/mm com círculo de Rowland de 500 mm de diâmetro) acoplado a doze fotomultiplicadoras. O desempenho foi satisfatório, o LIFT classificou corretamente todos os tubos e canos com teores incorretos e os tubos com um grau correto de aço com erro menor que 0,1%, ou seja, todos os canos e tubos que tinham grau incorreto de mistura foram classificados como tal e 0,1% dos que tinham grau correto de mistura foram classificados como tendo grau incorreto. O sistema apresentou uma melhora de cerca de cinco vezes na frequência analítica (número de amostras analisadas por hora) em comparação com a técnica de centelha-OES.

Bulajic et alli [117] estudaram a viabilidade da técnica de LIBS para detectar a deterioração/ corrosão de canos de aço em plantas industriais. Os canos de aço sofrem degradação química e mecânica e estresse térmico devido às altas temperaturas ambientes das plantas industriais. Em vista disso, foi construído um *scan-head* para análises empregando LIBS. O *scan-head* era constituído de um laser pulsado (10 Hz), um pequeno laser de diodo para controlar a posição do ponto focal, um arranjo de CCD para medir a posição e corrigi-la no caso de eventuais vibrações e espelhos de varredura para indicar o ponto focal. A *scan-head* era resfriada com um fluxo controlado de gás inerte e eram feitas medidas de temperatura para controle. Um *scan* linear de LIBS foi proposto para checar a falta de homogeneidade nos canos de aço, o que indicaria possível processo de corrosão/ deterioração. O *scan* linear gerou estimativas confiáveis da condição da planta em torno de 15 min.

Palanco e Laserna [118] desenvolveram um sistema totalmente automatizado com o objetivo de identificar erros nas misturas de aço inoxidável. O sistema consistia de um braço mecânico usado para manusear a amostra, um instrumento LIBS e um computador com um *software* para controlar os pulsos de laser, comandar o braço mecânico e adquirir e processar os dados de emissão. Um laser

Q-switched Nd: YAG (Big Sky Laser, Ultra CFR, USA, 1064 nm), um espectrômetro Czerny Turner (Oriel, 3600 linhas/mm) e um CCD UV-intensificado (Andor Technology, 1024 x 128 elementos) constituíam os principais componentes do instrumento LIBS. O pulso de laser era transmitido através de uma fibra óptica acoplada a um sistema de focalização e a emissão do plasma coletada por outra fibra óptica. O sistema comparou a composição esperada e a composição “real” da amostra para verificar a possível ocorrência de erros na mistura. Calibração multivariada foi usada para quantificar Fe, Cr, Ni, Cu, Mo, Ti e Mn. A precisão foi melhor que 6 %, com a exceção dos valores obtidos para titânio e manganês (10-15 %) e foram obtidas boas curvas analíticas para a maioria dos elementos ($r > 0,98$). Todas as amostras foram identificadas apropriadamente (grau correto ou incorreto de mistura).

Peter et alli [119] obtiveram curvas analíticas para C, P, S, Ni e Cr em aço fundido usando excitação por múltiplos pulsos em LIBS (pulsos triplos de laser). Os componentes do instrumento foram descritos em um trabalho anterior. Esses componentes foram instalados em uma “camisa” termicamente estabilizada suportada por uma plataforma que poderia ser movimentada verticalmente. Uma lança móvel foi construída para facilitar a análise e proteger os componentes ópticos que eram resfriados por um fluxo de água, mantendo a temperatura abaixo de 150 °C. O feixe de laser foi focalizado na superfície do fundido no interior da ponta da lança (cerca de 20 cm de imersão). Um fluxo de argônio foi empregado para manter a atmosfera inerte para permitir a emissão no ultravioleta. As curvas analíticas apresentaram bons coeficientes de correlação e uma ampla faixa linear. O método gerou baixos limites de detecção na faixa de 5-21 $\mu\text{g g}^{-1}$ com desvios padrão de aproximadamente 2 %.

Gruber et alli [120,121] construíram um sistema LIBS e o testaram primeiramente para análise de aço fundido em laboratório e posteriormente para

análise *on-line* à pressão reduzida. Foram encontrados limites de detecção de 0,053; 0,054; 0,104 e 0,207 % para Cr, Cu, Mn e Ni, respectivamente. Curvas analíticas foram obtidas por adição de material ao fundido (Mn e Cr granulado, placas de Cu e fios de níquel). Perdas atribuídas a volatilização dos elementos ou formação de óxidos e efeitos de saturação foram detectados. Nas medidas *on-line* também foram detectadas variações, demonstrando a eficiência do sistema para monitoramento e controle do processo de produção do aço. Atmosfera inerte foi empregada em ambos os casos. A configuração do instrumento LIBS incluía um laser *Q-switched* Nd:YAG (Surelite I-20, Continuum, 360 mJ a 1064 nm), um espectrômetro Czerny Turner (SpectraPro 500i, Acton Research Corporation, 2400 linhas/mm), um arranjo de fotodiodos intensificado (RL1024, EG & G Reticon, intensificador: dupla placa de MCP), óptica de focalização do feixe de laser e coleta de radiação e um braço articulado utilizado somente na configuração para análises *on-line*.

Hubmer et alli [122] empregaram um sistema LIBS para monitorar o processo de manufatura de aço. O feixe de laser produzido por um laser Nd:YAG *Q-switched* (Surelite I-20, Continuum) era guiado para um conversor AOD (descarburização – argônio- oxigênio de metal líquido quente). A emissão do plasma foi coletada por uma fibra óptica e enviada para um espectrômetro echelle (ESA 3000EV/i, LLA Berlim) e as medidas de emissão foram feitas juntamente com medidas de temperatura. Para cada amostra foram feitas 20 medidas, cada uma produzida por 230 pulsos de laser, totalizando 4600 pulsos de laser por amostra. As análises foram feitas em um laboratório e as amostras fundidas alcançaram temperaturas em torno de 1600 °C. Foram construídas curvas analítica para Cr, Ni, Mo, Cu e Co e os resultados obtidos foram similares aos obtidos reportados para amostras frias (não fundidas) na literatura.

I.2.1. Análise de aços acalmados

O processo que caracteriza a obtenção de um aço acalmado é o processo de desoxidação que é feito adicionando-se um agente que evita as reações entre o carbono e o oxigênio no processo de solidificação. Os agentes mais utilizados nesse processo são compostos desoxidantes à base de alumínio e manganês.

Os aços acalmados possuem uma alta homogeneidade química e são livres de porosidade. Normalmente todos os aços que possuem acima de 0,25% de carbono sofrem o processo de desoxidação [123,124].

Ainda não existem referências na literatura que descrevam a análise de aço acalmado empregando LIBS, embora essa já tenha sido descrita empregando outras técnicas analíticas [125,131]. Essa análise deve ser rápida porque é necessário saber se a quantidade de agente desoxidante adicionada foi adequada para evitar os processos de desoxidação e, deste modo garantir as propriedades desse tipo de aço.

Esse trabalho irá focar a determinação de manganês em aços acalmados, com a finalidade principal de avaliar o desempenho do instrumento LIBS construído.

II. OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho são:

1. Construir um instrumento LIBS com resolução temporal (TRELIBS) incorporando óptica e sistema de detecção de imagem de última geração;
 2. Avaliar a influência de parâmetros (de excitação e do sistema de detecção) no desempenho da técnica;
 3. Desenvolver metodologias para análise quantitativa de aços acalmados empregando o instrumento que foi construído;
 4. Observar por meio da técnica de MEV e EDS se ocorre variação da composição nas imediações dos pontos amostrados pelos pulsos de laser.
-

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Construção do Instrumento

Foram avaliadas três configurações de instrumentos LIBS. As montagens e os principais componentes dessas montagens são descritos abaixo. Para fixação das partes do sistema foram utilizados suportes magnéticos (Mitutoyo, modelo 7010SN). Todas as análises foram feitas em atmosfera e pressão ambiente.

III.1.1. Sistema policromador e de detecção

Foram empregados um policromador echelle e um detector ICCD, ambos da empresa Andor Technology, reunidos em uma mesma montagem como mostra a figura 9. O ICCD possui um arranjo de 1024x1024 elementos e um tubo intensificador constituído de um fotocátodo, uma MCP e uma tela de fósforo (P43). O ICCD era resfriado por um elemento do tipo *Peltier*. O echelle é constituído de uma rede com 52,13 linhas/mm (ângulo de *blaze* igual a 32,35°), dois prismas igualmente espaçados (para separar as ordens) e lentes de correção. Outras especificações são mostradas na tabela I.

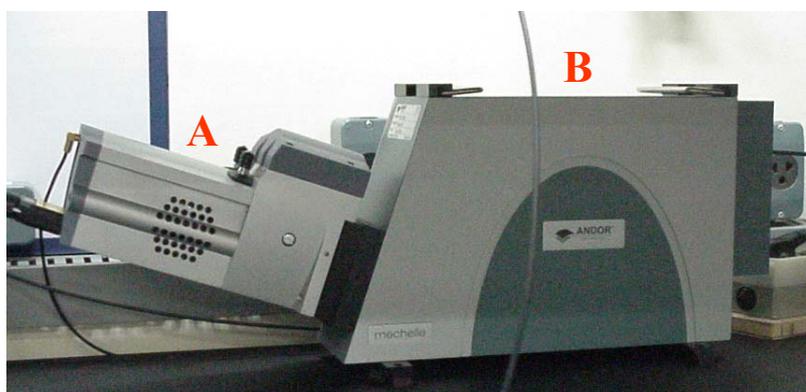


Figura 9. Sistema Andor: A: detector ICCD e B: policromador echelle.

Tabela I: Especificações do echelle e do ICCD.

Modelo do policromador/ detector/ intensificador	Mechelle 5000/ istar DV434/DH734
Tamanho dos pixels (horizontal x vertical: μm)	13x13
Área de imagem (mm)	13,3 x 13,3
Exatidão em comprimento de onda (nm)	$<\pm 0,05$
Ruído de leitura(e^-)	2
Faixa espectral	200-975 nm com continuidade espectral sem separação.
Interface de comunicação	PCI* (modelo CCI-001, frequência de saída de leitura máxima de 62 kHz)
Intensificação máxima do sinal	$\cong 10^4$
Tipo de intensificador	Gen III

Diâmetro do tubo intensificador (mm)	18
Limite máximo de resolução do tubo intensificador (μm)	30
Tempo de decaimento da tela de fósforo (ms)	2
Frequência máxima do fotocátodo (Hz)	50
Pico de eficiência quântica (%)	15
Abertura	F#7
Resolução espectral ($\lambda/\Delta\lambda$)_{FWHM}	4000 (4 pixels FWHM)
Dispersão	$\lambda/16400/\text{canal}$
Altura do canal	Pode ser selecionada para: 5 pixels, 3 pixels, 1 pixel
Largura do canal	1 pixel
Distância mínima entre as ordens	9 pixel
Distância máxima entre as ordens	14 pixel
Radiação espúria (%)	$1,5 \times 10^{-4}$ medido a 20 nm de uma linha de um laser de 633 nm

* PCI: componente de interconexão periférica.

III.1.2. Coletor/Colimador

Para coletar a radiação emitida pelo plasma e levá-la até o detector foi utilizado um coletor de radiação (Andor Technology, modelo CC52) que foi alinhado com o auxílio de um laser de semiconductor vermelho (635-650 nm, 5 mW e 3 V) que a ele era conectado, como mostrado na figura 10.



Figura 10. Coletor acoplado ao laser de alinhamento (Figura gentilmente cedida pela Andor Technology).

O coletor foi acoplado a uma fibra óptica que conduzia a radiação coletada ao sistema de detecção. A largura da fenda de entrada do policromador echelle, definida pelo diâmetro da fibra óptica, igual a $50\ \mu\text{m}$. O funcionamento do coletor é mostrado na figura 11. Outras especificações são dadas na tabela II.

Tabela II: Especificações do coletor

f/Number (mm)	2
Distância focal (mm)	52
Abertura (mm)	30
Distância do objeto (mm)	200 até infinito
Faixa de comprimento de onda (nm)	200-1100
Conector da fibra óptica	SMA Padrão

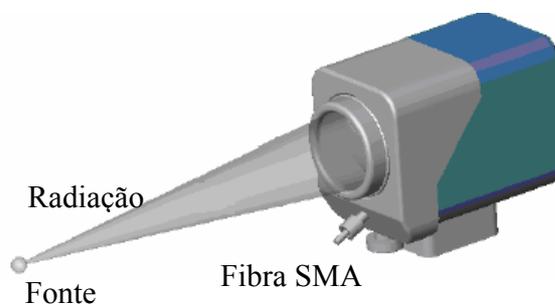


Figura 11. Esquema ilustrativo do funcionamento do coletor (Figura gentilmente cedida pela Andor Technology).

III.1.3. Fibra óptica

A fibra óptica (Ceram Optec) utilizada é recoberta por poliamida e tem o diâmetro interno de 50 μm , revestimento de 150 μm e faixa espectral de uso de 160 a 1200 nm. A fibra foi acoplada à entrada do policromador e ao coletor de radiação ou lente empregados para coletar a emissão do plasma.

III.1.4. Lente

Na terceira montagem foi utilizada uma lente de pequena distância focal (Ocean Optics), mostrada na figura 12, fixa a um suporte que na face posterior possuía um adaptador para fibra óptica. A radiação emitida era coletada pela lente e focalizada diretamente na entrada da fibra óptica.



Figura 12. Dispositivo com lente utilizada para coletar radiação e acoplamento a fibra óptica.

III.1.5. Laser

Os dois lasers utilizados nesse trabalho foram do tipo Nd:YAG da marca Quantel, modelos *Brio* e *Brilliant*. Na tabela abaixo (tabela III) constam as especificações dos dois lasers.

Tabela III: Especificações dos Lasers *Brio* e *Brilliant*.

Especificações	<i>Brio</i>	<i>Brilliant</i>
Frequência de pulsos (s^{-1})	20	20
Voltagem de descarga da <i>flashlamp</i> (V)	550	1370
Energia em 1064 nm (mJ/ pulso)	120 (100)*	360 (342,5)*
Duração do pulso (FWHM) (ns)	5,52	4,8
Diâmetro do feixe (mm)	4	5

* o valor de energia entre parênteses corresponde a energia real do pulso obtida por um medidor de energia (Ophir).

III.1.6. Lentes e espelho

Para focalizar o laser na superfície da amostra foram utilizadas lentes de 10 cm (Ealing Electro-Optics) e 25 cm (Oficina de Óptica da USP-Campus São Carlos) de distância focal, feitas de fluoreto de cálcio e BK7, respectivamente. Um espelho dicróico (Ealing Electro-optics, código: 45-6196-000), que refletia a um ângulo de 45°, foi utilizado para direcionar o pulso de laser para a lente.

III.1.7. Suporte da amostra

O suporte para a amostra consistia de uma base circular de 5 cm de diâmetro total, 3 cm de diâmetro interno (mesmo diâmetro das amostras) e altura regulável. A base circular era sustentada por uma haste cilíndrica fixada a uma base quadrada de 49 cm² de área, como pode ser observada na figura 13.

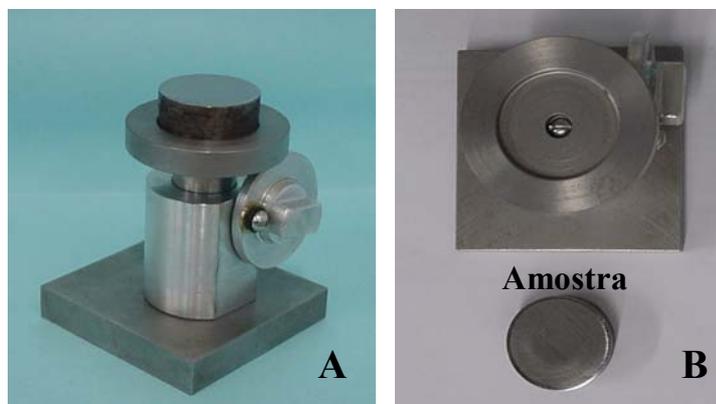


Figura 13: Suporte da amostra. A: vista lateral e B: vista superior.

III 1.8. Anteparo para posicionamento da amostra no sistema.

Uma placa foi empregada para permitir o posicionamento da amostra na posição desejada. O dispositivo é constituído de uma placa de alumínio de 10 cm de largura e 5 cm de altura com um furo circular de 1 cm de diâmetro no centro (no primeira montagem do instrumento) ou uma abertura lateral retangular de 1,7 cm de largura por 3,5 cm de comprimento (na segunda e na terceira montagem). A placa foi presa a uma haste metálica para sustentação. O foco (ou a posição

desejada) era ajustado na distância equivalente à face posterior da placa. A placa permanece em posição fixa após essa operação, sendo a amostra posicionada sob a placa e em contato com esta. Com isso era necessário ajustar o foco (ou a posição desejada) uma única vez e não a cada troca de amostra, já que as amostras possuíam espessuras diferentes.

III .1.9. Primeira montagem do sistema

A primeira montagem do sistema foi montado visando a realização de ensaios preliminares. O pulso de laser foi focado na superfície da amostra por uma lente de comprimento focal de 10 cm, como mostrado na figura 14. A amostra foi disposta horizontalmente com relação ao feixe de laser e fixada por um ímã sustentado por um suporte magnético. O coletor descrito anteriormente foi empregado para coletar a emissão do plasma.

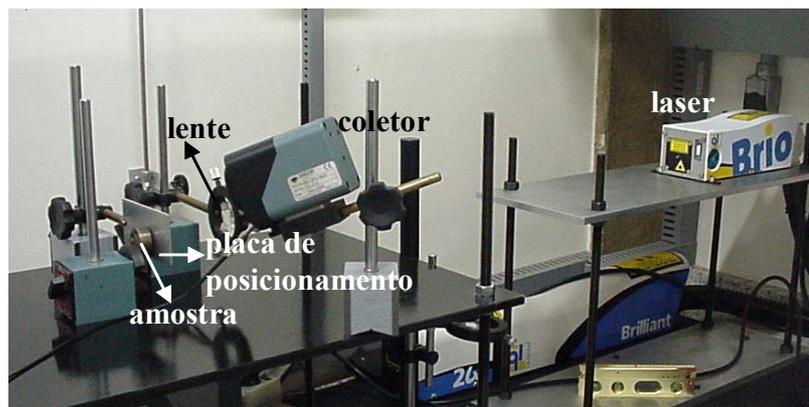


Figura 14. Primeira montagem do sistema LIBS.

III.1.10. Segunda montagem do sistema

Nessa montagem, o pulso de laser atingia um espelho dicróico que o refletia à 45° direcionando-o, verticalmente, para uma lente de 25 cm de distância focal. Abaixo da lente ficava a placa de posicionamento e a amostra era colocada sobre um suporte de altura regulável e sob a placa de posicionamento. A radiação emitida pelo plasma continuou sendo coletada pelo mesmo sistema Andor (coletor/ modelo CC52). Essa montagem pode ser visualizada na figura 15.

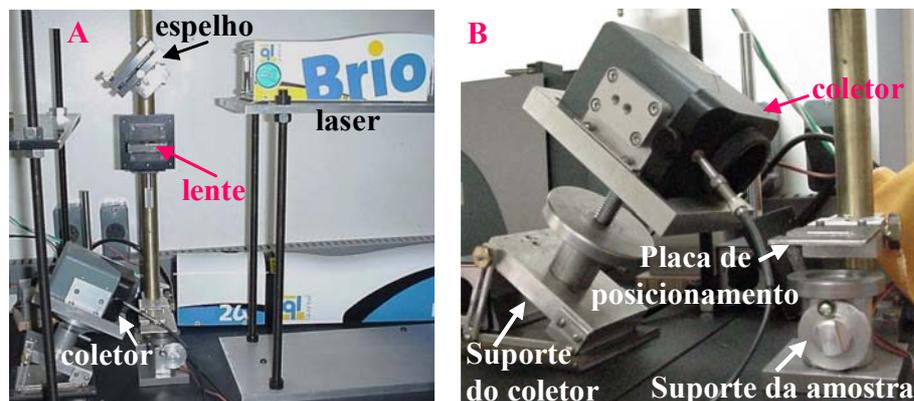


Figura 15. Segunda montagem do sistema LIBS. A: vista geral do sistema; B: Detalhe da parte inferior do sistema.

III.1.11. Terceira montagem do sistema LIBS

A única mudança feita no sistema, com relação ao sistema anterior, foi referente ao meio de coleta de radiação. A radiação passou a ser coletada por uma lente de pequena distância focal que a focalizava diretamente em uma fibra óptica

enviando-a para o sistema policromador e de detecção, conforme mostra a figura 16.

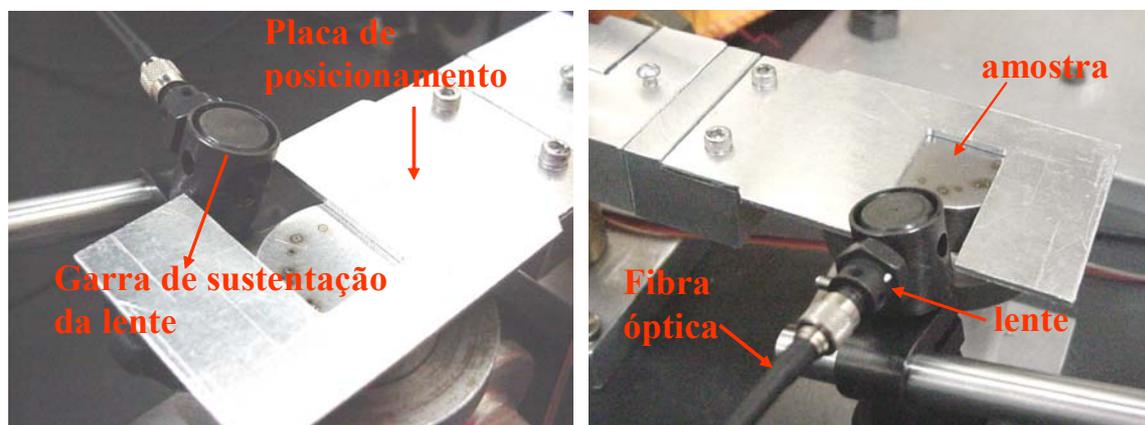


Figura 16. Terceira montagem do sistema LIBS.

III.2. Calibração do Echelle

A calibração do policromador echelle foi feita utilizando-se uma lâmpada de mercúrio/argônio (Ocean Optics, HG-1, 253-922 nm) conectada à entrada do policromador através de uma fibra óptica descrita anteriormente (seção III.1.1.2.2.), com o detector resfriado a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a temperatura ambiente a $(25 \pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A calibração foi feita com o auxílio do programa de aquisição de dados adquirido juntamente com o echelle/ICCD (Andor iStar versão 4.1.0.0 12C). Antes de iniciar a calibração era necessário selecionar no programa as especificações do policromador echelle.

A calibração se iniciava primeiramente com 1 linha e posteriormente 6, 10, 16 e 18 linhas. É necessário adquirir um espectro da lâmpada para cada uma dessas fases da calibração (conjunto de linhas). A janela de leitura selecionada deve apresentar um valor entre 20 e 50 para proporcionar uma calibração adequada, segundo recomendado pelo fabricante. Depois de selecionado esse parâmetro uma

tela com as intensidades relativas das raias e os erros residuais é mostrada e a exatidão da posição da raia é mostrada por um “alvo” verde, sendo que a raia era simbolizada por um ponto vermelho. Caso a calibração não seja adequada esta é descartada e um novo espectro da lâmpada é obtido aumentando o ganho e/ou o tempo de integração da aquisição. A avaliação de uma calibração foi feita pela exatidão da posição da raia mostrada pelo “alvo” verde, mas se o espectro gerasse uma calibração ruim o próprio programa apresentava uma mensagem indicando que a calibração não está adequada.

Para se fazer a calibração com 16 e 18 linhas é necessário que se obtenha espectros utilizando o recurso de acumulação do detector que co-adiciona diversas imagens das raias emitidas pela fonte de calibração no ICCD para depois transferir os dados para o microcomputador, que irá gerar o espectro.

III.3. Análise Qualitativa

Para verificar a operação do sistema e a correta calibração do policromador foram analisados espectros obtidos a partir da emissão do plasma obtido a partir de placas de cobre e de zinco. Ambos os espectros foram obtidos com o laser Brio na sua energia máxima (110 mJ), lente focalizadora de 25 cm de distância focal (irradiância máxima de $1,51 \times 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$).

III.4. Avaliação da Influência de Parâmetros do Sistema no Perfil Espectral.

As influências do tempo de atraso e da temperatura do resfriador foram avaliadas no resultado final do perfil espectral, ou seja, considerando-se o espectro como um todo e não apenas uma raia de emissão especificamente. Os dois testes descritos abaixo foram feitos empregando-se o laser Brio com energia nominal de 110 mJ/pulso de energia. O primeiro ensaio foi realizado com lentes de 10 e 25 cm de distância focal para amostras de aço e cobre, respectivamente, e o segundo com uma lente de 25 cm de distância focal.

III.4.1. Efeito do tempo de atraso.

A influência do tempo de atraso (t_d) no perfil espectral foi avaliada para dois tipos de amostra: aço e uma placa de cobre. Para o aço foram utilizados três tempos de atraso diferentes: 5 ns (o equivalente ao tempo de duração do pulso de laser), 100 ns e 1000 ns. Para o cobre foram utilizados os tempos de: 0 ns, 10 ns, 100 ns, 1000 ns, 2500 ns, 5000 ns e 10000 ns. Os outros parâmetros experimentais foram mantidos constantes. Os espectros foram obtidos a partir da amostra de aço número 5 empregando o primeiro sistema LIBS e de uma placa de cobre empregando o terceiro sistema LIBS.

III.4.2. Efeito da temperatura do resfriador.

A temperatura do resfriador atua no sentido de diminuir o ruído térmico (*Johnson*) por meio da diminuição da temperatura e o sinal de escuro do arranjo de sensores, permitindo a obtenção de espectros com uma linha base de menor ruído. O ICCD possui um resfriador do tipo *Peltier* e a temperatura desse resfriador pode ser controlada.

Foram testados seis valores diferentes de temperatura do detector para verificar o efeito deste parâmetro no ruído das medidas espectrais: 20 °C, 10 °C, 5 °C, 0 °C, -5 °C e -10 °C (temperatura mínima que o resfriador pode atingir) e o resfriador desligado (temperatura ambiente). Os espectros apresentados foram obtidos para a amostra de aço número 12, mantendo-se os outros parâmetros experimentais constantes.

III.5. Análise Quantitativa.

O desempenho do instrumento em análises quantitativas foi avaliado através da determinação de manganês em amostras de aço acalmado.

As amostras de aço acalmado foram cedidas pela USIMINAS. A composição das amostras empregadas nesse trabalho consta na tabela IV.

As amostras foram lixadas usando lixa comum número 240 para limpeza da superfície e também para retirar as marcas dos pulsos de laser (crateras) originadas de análises anteriores, preparando a amostra para uma nova análise. Em seguida, a superfície foi lavada com água desionizada e depois com álcool, para obter uma secagem mais rápida.

Tabela IV: Composição das amostras de aço acalmado [(% m/m); 10⁻³]*.

Amostra	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Nb	V	Ti	Cr	Ni	Mo
01	69,9	2	570	11,6	998	27,7	8	22		2	21	18	9
02	71,1	5	531	14,6	1583	43,0	8	13		2	24	17	9
04	77,8	4	608	11,5	1034	33,5	9	21	1	2	23	18	9
05	72,2	2	451	37,1	1409	106,3	8	1		1	28	16	8
06	37,9	4	255	11,4	1273	27,0	10	1		2	22	17	5
07	39,2	3	277	15,2	1901	42,2	8	1		2	24	16	6
08	24,6	3	232	16,3	1679	5,4	7	1		2	23	16	4
09	29,0	1	230	14,1	1865	38,3	7	1		1	22	16	5
10	27,1	1	214	11,9	1268	11,3	7	1		1	20	17	4
11	41,8	7	539	53,5	1422	48,2	9	1	1	1	25	18	9
12	76,5	6	618	10,5	740	73,1	9	24	1	2	23	18	10
13	86,3	6	643	11,4	702	39,5	8	22	2	2	21	17	10
14	99,4	12	939	17,4	1136	60,6	12	35	2	2	31	21	14
15	70,3	2	410	11,8	1326	46,1	8	1		2	25	18	7
16	141,2	7	918	13,5	1018	71,4	9	1	1	2	25	19	13
17	67,2	6	606	15,9	810	44,6	7	24	1	2	26	17	9

* A determinação foi feita por ICP-OES.

III.5.1. Amostragem e Obtenção das Intensidades para as Amostras.

Cinco locações foram analisadas para cada amostra. O processo de amostragem era relativamente simples. A amostra era dividida imaginariamente

em quatro quadrantes e era analisada uma locação em cada um dos quadrantes e a quinta locação era escolhida aleatoriamente entre as quatro locações de maneira que não fosse muito próxima das outras locações. Cada locação era analisada cinco vezes, depois de terem sido efetuados cinco pré-pulsos ⁽⁴⁾, e era feita a média para cada locação. O valor final para cada amostra consistia na média efetuada para as cinco locações. O desvio padrão consiste no desvio apresentado pela média das cinco locações e a relação sinal/ ruído era calculada da seguinte forma:

$$S/N = (\text{média das locações}) / (\text{desvio padrão das médias entre as locações}) \quad (5)$$

Esse processo de amostragem, ilustrado na figura 17, foi empregado para as análises quantitativas e também para a avaliação de parâmetros tanto na análise qualitativa como quantitativa.

Os valores suspeitos de intensidade para a raia de manganês (Mn II: 293,30 nm) foram testados com o teste estatístico Q. O teste foi realizado para intensidades obtidas da mesma locação e para as médias entre as locações com um grau de confiança de 95%. Caso o valor de Q calculado fosse maior que o valor de Q tabelado, o valor de intensidade era excluído do conjunto caso contrário a valor era mantido. Para cinco valores ($n = 5$), cinco pulsos de uma mesma locação e cinco médias entre as locações, o valor de Q tabelado era de 0,712. O valor de Q, para um determinado valor suspeito, era calculado da seguinte forma:

$$Q \text{ cal} = \left| \frac{(\text{valor suspeito} - \text{valor subsequente})}{(\text{faixa})} \right| \quad (6)$$

⁽⁴⁾ Pré-pulsos: pulsos de laser incididos na amostra antes do início da análise com o objetivo de eliminar impurezas presentes na superfície da amostra e uniformizar esta superfície.

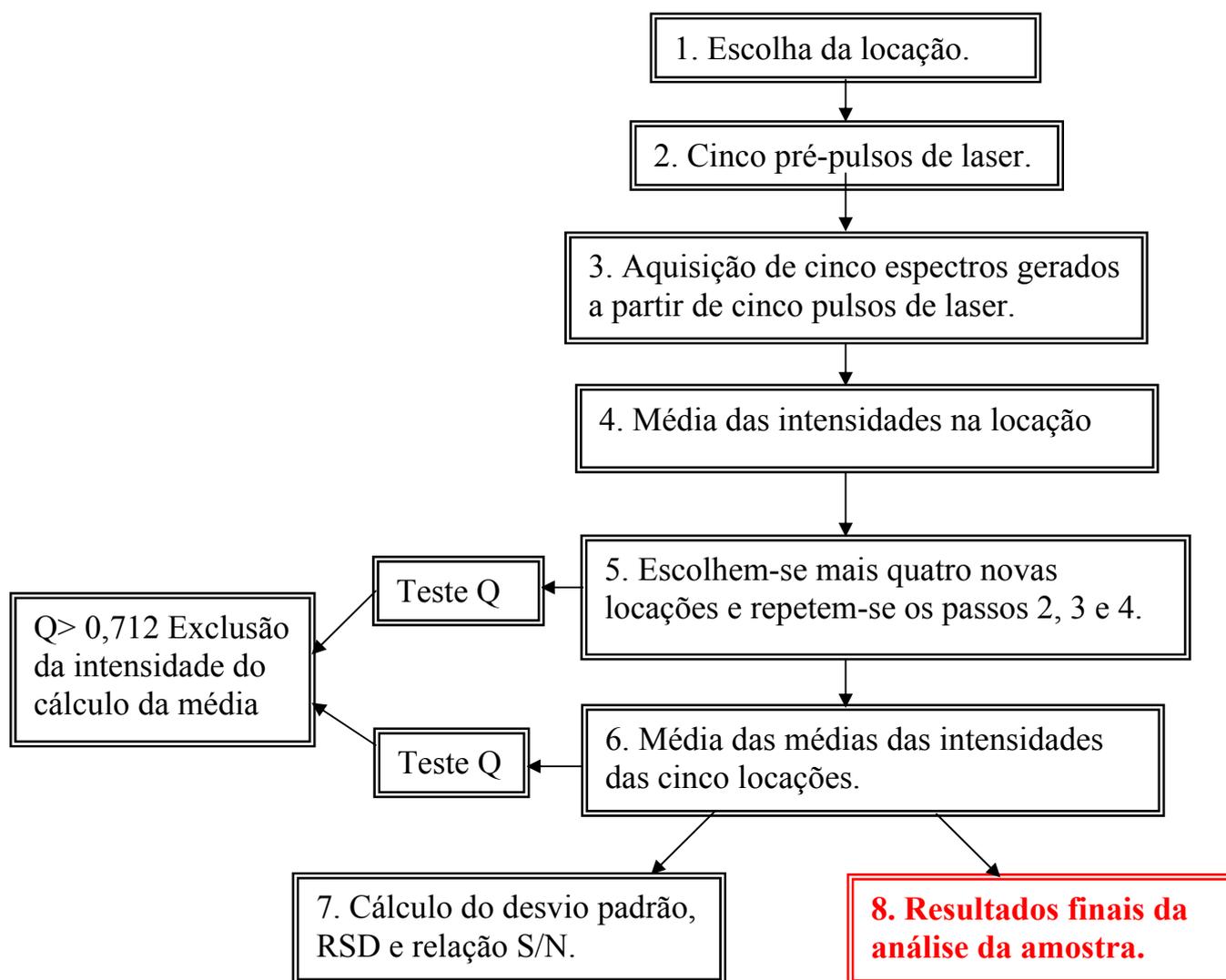


Figura 17. Processo de amostragem e seleção dos dados.

III.5.2. Avaliação da Influência de Parâmetros Instrumentais na Análise Quantitativa

Além de avaliar a influência dos parâmetros, descritos abaixo, na análise quantitativa, esses estudos foram feitos na tentativa de otimizar o sistema para a determinação de manganês em aços acalmados. Os testes apresentam uma

seqüência de execução, os valores definidos como “ótimos” em um ensaio anterior são empregados no próximo ensaio e assim por diante. Todos os ensaios descritos abaixo foram realizados com lasers Nd:YAG operando no comprimento de onda fundamental e com a temperatura do detector a -10°C , empregando-se o terceiro sistema LIBS.

III.5.2.1. Estudo da distância foco-amostra

Quando se analisam amostras sólidas utilizando LIBS é comum posicionar o foco abaixo da sua superfície para evitar a influência da ruptura (*breakdown*) do ar. A figura 18 ilustra como é medida a distância foco-amostra. Neste trabalho convencionou-se que um valor de distância foco-amostra é negativo quando o foco se situa abaixo da superfície da amostra. Essa posição influencia também na análise quantitativa, porque provoca uma alteração da irradiância proporcionada pelo pulso de laser e na área amostrada.

Alguns valores de distância foco/amostra foram testados. Os parâmetros avaliados foram as intensidades absolutas, a relação sinal/ruído e as curvas de calibração obtidas para a raia de manganês em 293,306 nm (Mn II), que foi escolhida para a análise quantitativa.

Quatro amostras contendo diferentes teores de manganês (0,570 %-amostra 01; 0,214 %- amostra 10; 0,939 %- amostra 14; 0,410 %-amostra 15) foram analisadas em dois diferentes tempos de integração (1 e 2 μs) a um tempo de atraso fixo de 1 μs , variando-se a distância lente/amostra. O pulso de laser (laser Brio, 110 mJ/pulso) foi direcionado para a superfície da amostra por uma lente de distância focal de 25 cm. O foco foi posicionado a 0 cm (no foco da lente), -0,5 cm, -1,0 cm, -1,5 cm, -2,0 cm, -3,0 cm, -4,0 cm e -5,0 cm abaixo da superfície da amostra.

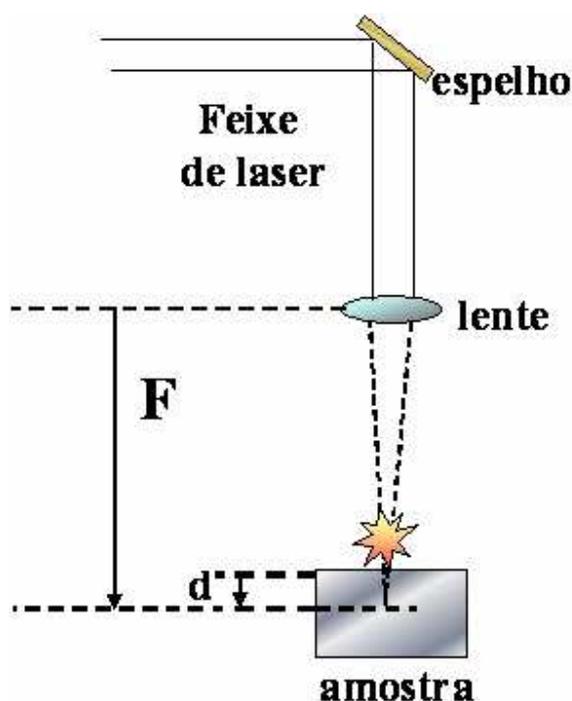


Figura 18. Diagrama esquemático do sistema LIBS de excitação. F: distância focal e d: distância foco-amostra.

III.5.2.2. Estudo do tempo de atraso.

O atraso de leitura relaciona-se ao intervalo decorrido após o disparo do pulso de laser (que engatilha o detector) e a leitura dos sinais analíticos (modalidade TRELIBS). O atraso de leitura “ótimo” para uma determinada raia de emissão depende das características da raia (e.g. raia persistente ou não persistente e região do espectro) e do efeito que a radiação de fundo exerce sobre ela.

Alguns valores de tempo de atraso foram avaliados através das intensidades da raia de emissão do manganês (Mn II: 293,30 nm) e da relação sinal/ruído obtida

para essa raia. Esses valores foram obtidos para a amostra 01 (um ponto não-extremo da curva analítica). O tempo de integração foi mantido fixo em 1 μ s. E o ganho utilizado no sistema intensificador foi de 100 para os tempos de atraso de 500 ns, 1 μ s, 2 μ s e 3 μ s e ganho igual a 150 para os tempos de atraso de 4 e 5 μ s. Isso teve que ser feito porque a intensidade da raia de manganês reduz-se muito ao final do ensaio (tempos de atraso de 4 e 5 μ s), dificultando a leitura.

III.5.2.3. Estudo do tempo de integração.

Os valores de tempo de integração (t_i) testados foram 1, 2, 3, 4, 5, 10, 50, 100 e 500 μ s e 1 ms. Os parâmetros e a amostra avaliada, assim também como o modo de aquisição dos pontos, foram os mesmos do ensaio para tempo de atraso.

III.5.2.4. Efeito do ganho do MCP

O ganho refere-se ao potencial aplicado ao intensificador para amplificação do sinal analítico e varia de 0 a 225 (unidades arbitrárias). O ganho utilizado deve ser suficiente para conseguir uma boa intensidade da raia de interesse, mas não muito alto porque contribui também para o aumento do ruído.

A intensidade e a relação sinal/ruído, para a raia de 293,30 nm do manganês em aço acalmado, foram avaliadas para diferentes valores de ganho da placa do microcanal (zero, 60, 100, 160, 190, 225).

O ensaio foi repetido duas vezes para a amostra 01, só que na segunda vez a análise foi feita com o laser Brilliant, utilizando a mesma energia. Isso foi feito

porque o laser Brio, empregado nos primeiros ensaios, teve sua fonte danificada. Presume-se que essa mudança de laser pode provocar alterações mínimas nos resultados das medidas (mudanças essas que não puderam ser avaliadas), mas teoricamente os resultados podem ser melhores já que o laser Brilliant possui uma melhor distribuição de energia na área do feixe.

III. 5.2.5. Efeito da co-adição de pulsos

O recurso de acumulação dos pulsos, oferecido pelo detector, tem sido utilizado por alguns autores em análises empregando LIBS. Esse recurso permite que se acumulem várias imagens obtidas a partir da emissão de plasmas gerados por diversos pulsos sucessivos de laser no ICCD, intensificando o sinal analítico. Em outras palavras, vários espectros são acumulados na estrutura do detector antes que a estrutura seja lida, um único espectro de emissão se refere a “sobreposição/soma” de várias medidas LIBS.

Alguns autores relatam que é possível conseguir uma melhor relação sinal/ruído utilizando o recurso de acumulação de pulsos do próprio detector. Para verificar se isso é realmente significativo para o nosso sistema, foram acumuladas 10 e 50 medidas LIBS e foi verificado se a relação sinal/ruído sofria alteração. Da mesma forma que anteriormente foram analisadas cinco locações de cada amostra, sendo que os dados também foram obtidos depois de cinco pré-pulsos.

O número de pulsos e o intervalo entre eles foram controlados por um programa escrito em Visual Basic Net. O intervalo entre os pulsos foi de 20 s, que foi determinado como o tempo mínimo para conciliar leitura, transferência de dados e nova aquisição de espectro.

III. 5.2.6. Reprodutibilidade das curvas analíticas

Foram obtidas curvas analíticas com as condições otimizadas (definidas pelos experimentos anteriores), no mesmo dia, em intervalos de 15 a 20 min, e em dias diferentes. Foram obtidas três curvas por dia durante três dias consecutivos e a reprodutibilidade dos parâmetros dessas curvas (coeficiente angular e linear) foi avaliada.

III. 5.2.7. Efeito da energia do pulso de laser.

Esse estudo foi feito com o laser Brilliant (tabela IV) variando a energia do pulso de laser através da alteração do tempo de atraso do *Q-switched* ⁽⁵⁾. A cada valor diferente de atraso de *Q-switched* a energia do pulso de laser era medida por um medidor de energia (Ophir), gerando uma calibração que é mostrada na figura 19.

Foram testados os valores de energia de 110 mJ, 78 mJ e 35 mJ e curvas de calibração foram obtidas com os valores de tempo de atraso, tempo de integração e ganho definidos pelos experimentos anteriores. Os valores de irradiância para cada energia do laser empregada foram calculados utilizando-se a equação 4 (capítulo I). Os valores foram de $4,40 \times 10^{10}$, $9,80 \times 10^{10}$ e $1,38 \times 10^{11}$ Wcm^{-2} para 35, 78 e 110 mJ, respectivamente, considerando desprezível a alteração do diâmetro do feixe provocada pela alteração do tempo de atraso do *Q-switched* e que a amostra estava situada no foco da lente. Estes valores correspondem a irradiância máxima que seria obtida caso a amostra fosse posicionada exatamente no foco da lente do sistema LIBS.

⁽⁵⁾Tempo de atraso do Q-switched: tempo entre o acionamento da flashlamp e acionamento do Q-switched.

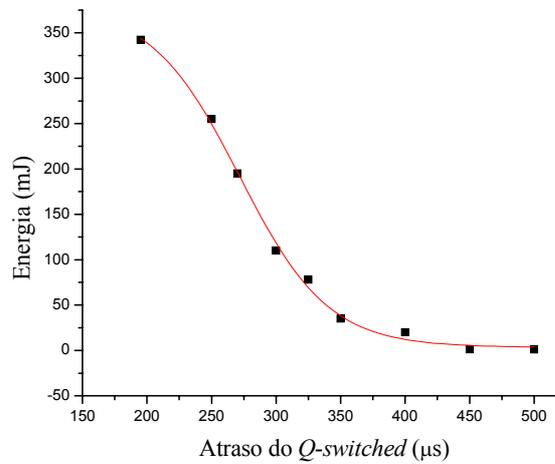


Figura 19. Calibração da energia do pulso laser Brilliant.

III. 5.3. Validação.

A concentração de dez amostras foi estimada utilizando a curva analítica obtida com as melhores condições encontradas nos ensaios de parâmetros instrumentais. As amostras do conjunto de calibração foram as amostras 01, 10, 14 e 15. As concentrações foram estimadas empregando a regressão linear e polinomial com todos os níveis de concentração da curva e excluindo o último nível de concentração da curva (amostra 14). As amostras que tiveram suas concentrações estimadas foram a amostra 02, 04, 05, 06, 07, 08, 11, 12, 13 e 16 (ver tabela IV). As leituras das amostras do conjunto de calibração e validação foram feitas no mesmo dia.

III.6. Análises de Superfície.

Para verificar se ocorreu alguma mudança na superfície e na composição química da cratera formada pelo laser e nas suas imediações (com relação à matriz) e também para avaliar o formato das crateras, imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamentos de superfície por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas na cratera formada pelo laser e na sua vizinhança. Também foram feitas algumas análises em alguns pontos específicos da cratera (pontos de cerca de alguns μm) e ao longo de uma certa distância na cratera (cerca de micrometros) por EDS. Foram analisadas crateras formadas por 1, 5, 10, 20, 50, 100, 500 e 1000 pulsos do laser.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Construção do Instrumento

Na primeira montagem o feixe de laser era incidido horizontalmente na superfície da amostra, isso dificultava o processo de coleta de radiação já que o plasma é formado no sentido do pulso de laser. Para contornar essa dificuldade foi feita a segunda montagem, na qual o plasma se formava verticalmente, contornando as dificuldades de coleta de radiação. Mesmo assim, o processo de coleta de radiação não era reproduzível e as intensidades obtidas para as raias de emissão eram baixas. Então, em uma terceira montagem trocou-se o coletor (sistema Andor) por uma lente de curta distancia focal para coletar a radiação do plasma.

Esta terceira montagem do sistema LIBS apresentou o melhor desempenho. As medidas feitas com essa montagem apresentaram um desvio padrão menor e os sinais analíticos apresentaram-se mais intensos com relação aos sinais obtidos nas montagens anteriores. Ou seja, o sistema de coleta de radiação (lente focando diretamente a radiação na fibra óptica) apresentou maior eficiência que o coletor empregado nas montagens anteriores. Além disso, a terceira montagem mostra uma maior flexibilidade, permitindo facilmente a troca da lente focalizadora.

IV.2. Avaliação do Instrumento

IV.2.1. Análise Qualitativa

Nos espectros da placa de zinco e da placa de cobre, apresentados na figura 20, foi possível identificar as raiais espectrais relativas a esses elementos, descritas na literatura. O que demonstra uma calibração satisfatória do policromador (os valores estão de acordo com a resolução do equipamento) e principalmente o funcionamento do sistema como um todo já que foi possível adquirir espectros de emissão a partir do plasma formado nas superfícies das placas de zinco e de cobre.

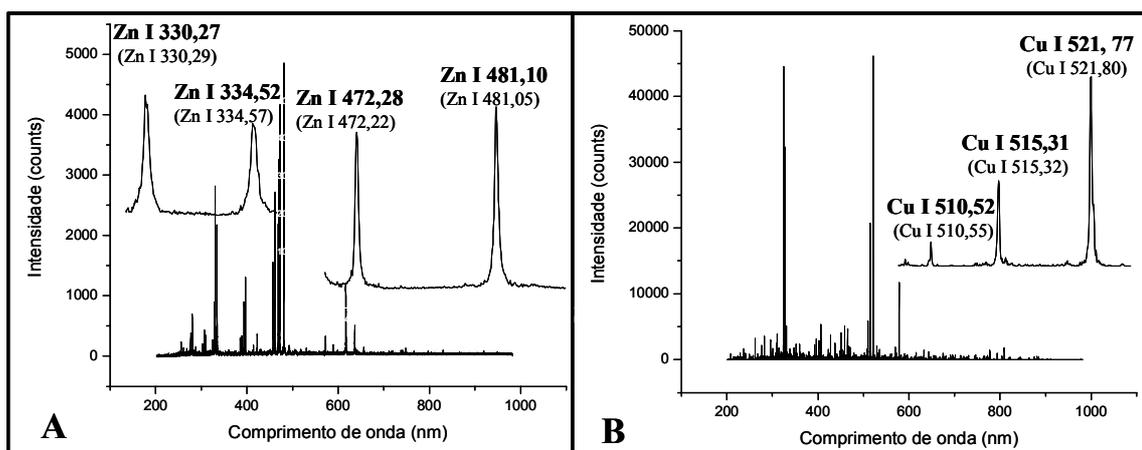


Figura 20. Espectros obtidos pelo sistema LIBS. A: Espectro obtido para a placa de zinco ($t_i = t_d = 1 \mu\text{s}$ - terceira montagem LIBS); B: Espectro obtido para a placa de cobre ($t_i = t_d = 1 \mu\text{s}$ - segunda montagem LIBS). Os comprimentos de onda entre parênteses equivalem aos comprimentos de onda de emissão de referência da base de dados da NIST (<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>, acessado em outubro de 2006).

IV.2.2. Avaliação da Influência de Parâmetros no Perfil Espectral

IV.2.2.1. Efeito do tempo de atraso

O tempo de atraso (td) é um parâmetro de vital importância para o sucesso de uma análise LIBS e o seu efeito sobre o perfil espectral pode ser frequentemente observado na literatura [132,133]. Pode-se observar nas figuras 21 e 22, que nos instantes iniciais de vida do plasma a radiação de fundo é muito elevada o que é resultado de recombinações entre as espécies presentes no plasma e da sua alta densidade eletrônica. A emissão de *bremstrahlung* é o principal fenômeno responsável pela intensa radiação de fundo. Essa radiação de fundo elevada dificulta a identificação de raias de baixa intensidade espectral e também faz com que a interferência espectral seja alta, o que pode inviabilizar a análise quantitativa.

Conforme aumenta-se o tempo de atraso observa-se que a radiação de fundo tende a desaparecer e a linha de base torna-se mais comportada (estável), obtendo-se um espectro mais definido e com menor interferência espectral do fundo. Mas conforme se avança muito no tempo de atraso algumas raias também desaparecem, o que demonstra a estreita relação do tempo de atraso com a sensibilidade. Observa-se que a região do ultravioleta é a mais afetada com o aumento do tempo de atraso e também que as raias iônicas tendem a desaparecer mais rapidamente, provavelmente devido às reações de recombinação que acontecem com o resfriamento do plasma, como é ilustrado na figura 21.

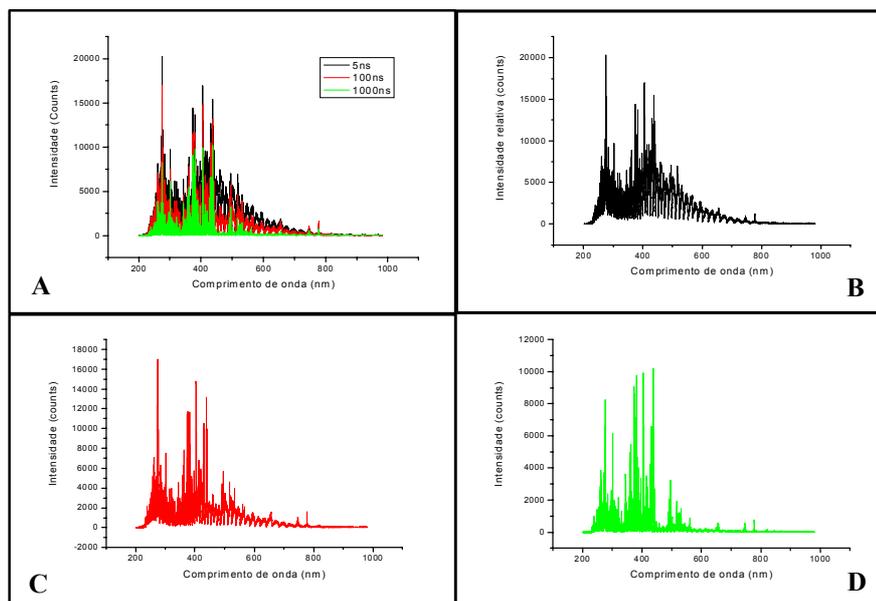


Figura 21. Efeito do tempo de atraso no perfil de espectros de aço obtidos a partir da amostra de aço acalmado número 12 (ver tabela IV) em $t_i = 1 \mu\text{s}$. A: visão dos três aspectos obtidos com três tempos de atraso utilizados; B: 5 ns de tempo de atraso; C: 100 ns de tempo de atraso; D: 1000 ns de tempo de atraso. (Deve-se observar a mudança na escala de intensidades nos diversos gráficos).

As raias iônicas do cobre em 236,989 e 777,874 nm podem ser observadas nitidamente até 1000 ns e 2500 ns de tempo de atraso, respectivamente, depois disso essas raias desaparecem. Já as raias atômicas em 521,820 e 324,754 nm podem ser observadas em todos os tempos de atraso estudados.

O tempo de atraso não deve ser muito baixo porque a radiação de fundo é alta nos primeiros instantes de vida do plasma e também a interferência espectral é grande devido ao grande número de raias espectrais. As raias de caráter não persistente tendem a desaparecer conforme aumenta-se o tempo de atraso, diminuindo a interferência espectral. Porém, esse valor não pode ser muito alto porque pode comprometer a sensibilidade da medida (a intensidade da raia pode cair muito e/ou ela pode sofrer auto absorção). Esse é um dos parâmetros de vital importância para garantir sucesso da análise em LIBS, principalmente com fins quantitativos.

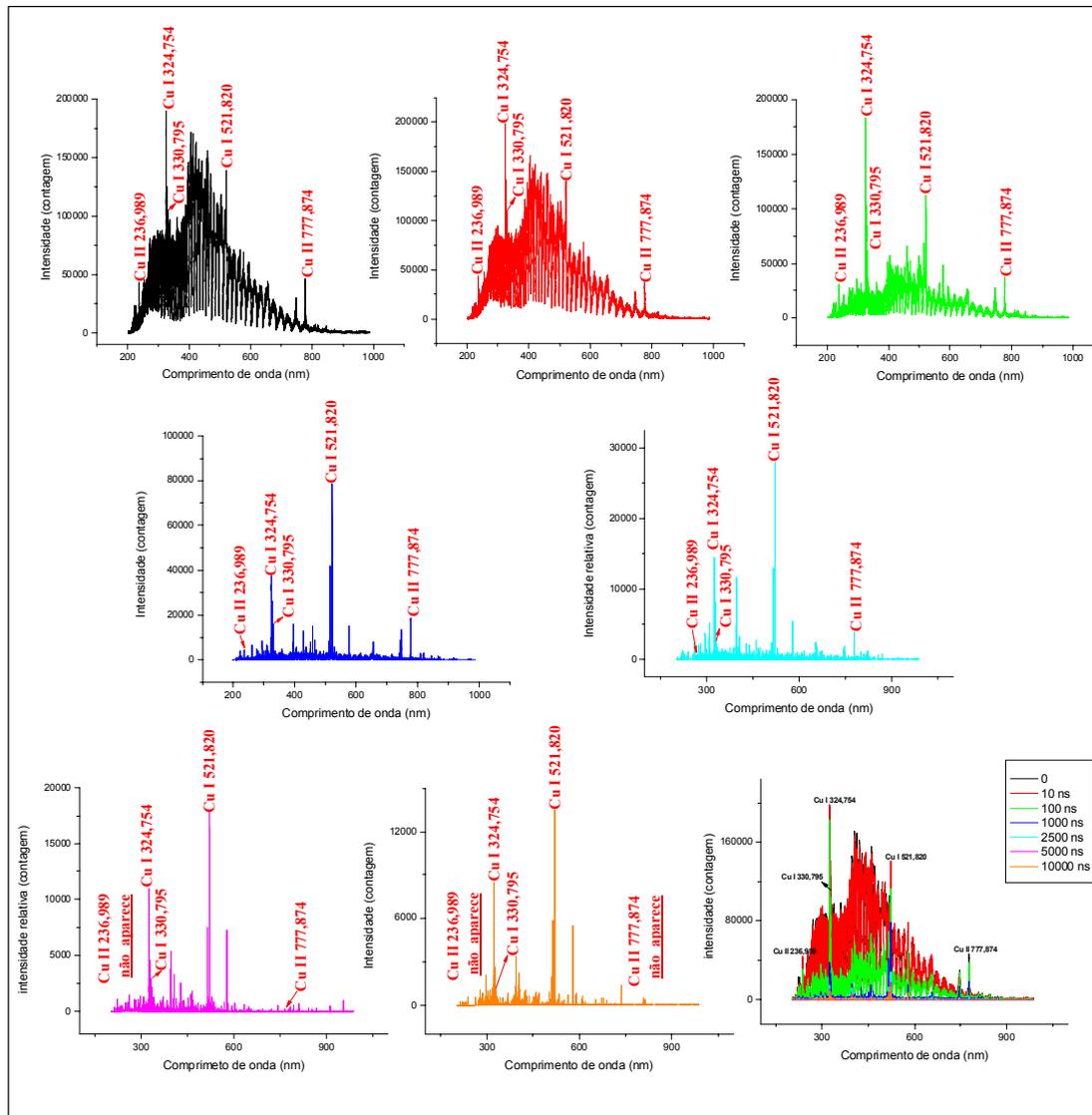


Figura 22. Efeito do tempo de atraso no perfil espectral em uma placa de cobre em $t_i = 1\mu s$. Preto: 0 ns; vermelho: 10ns; verde: 100 ns; azul escuro: 1000 ns; azul claro: 2500 ns; rosa: 5000 ns; laranja: 10000 ns e no canto direito (na parte de baixo): sobreposição de todos os espectros.

As intensidades relativas e as energias para as raias de cobre em destaque na figura 22 são mostradas na tabela V.

Tabela V: Intensidades e energias para as raias de emissão.*

Raia de emissão/ comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa	Energia (eV)
Cu II-236,989	150	5,23
Cu I-324,754	10000r	3,82
Cu I- 330, 795	2500w	3,75
Cu I- 521,80	2500	2,38
Cu II-777,874	800	1,59

*As intensidades relativas foram obtidas na base de dados do NIST (<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>) e as energias na base de dados de Kurucz (<http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/kurucz23/sekur.html>)

A escolha do tempo de atraso deve ser cuidadosa porque depende das características da raia de interesse assim como da região do espectro em que a raia ocorre e da sua persistência. Isso limita a determinação simultânea, porque é necessário encontrar um ótimo de sensibilidade comum para todas as raias de interesse e muitas vezes isso não é possível devido às características distintas das raias. Em LIBS, comumente, tempos de atraso da ordem de microsegundos são empregados porque proporcionam um espectro com radiação de fundo praticamente inexistente e uma linha de base mais comportada, como pode ser confirmado nas figuras 21 e 22.

Outro fato curioso que pode ser observado na figura 22 é que a razão entre as raias de emissão é também alterada conforme se muda o tempo de atraso, isso pode

ser visto claramente para as raias de cobre em 324,754 nm e 521,820 nm, ambas raias atômicas, nos tempos de 1000 ns, 2500 ns, 5000 ns e 10000 ns. No tempo de atraso de 1000 ns a razão entre essas raias (intensidade da raia 324,754 nm/intensidade da raia 521,820 nm) é de 0,39 e depois ela aumenta para 0,53 em 2500 ns e posteriormente para 0,64 em 5000 ns. Já em 10000 ns a razão fica praticamente constante (0,62). Esse fato está relacionado com a densidade de população das espécies no plasma que por sua vez está diretamente relacionada com a temperatura do plasma.

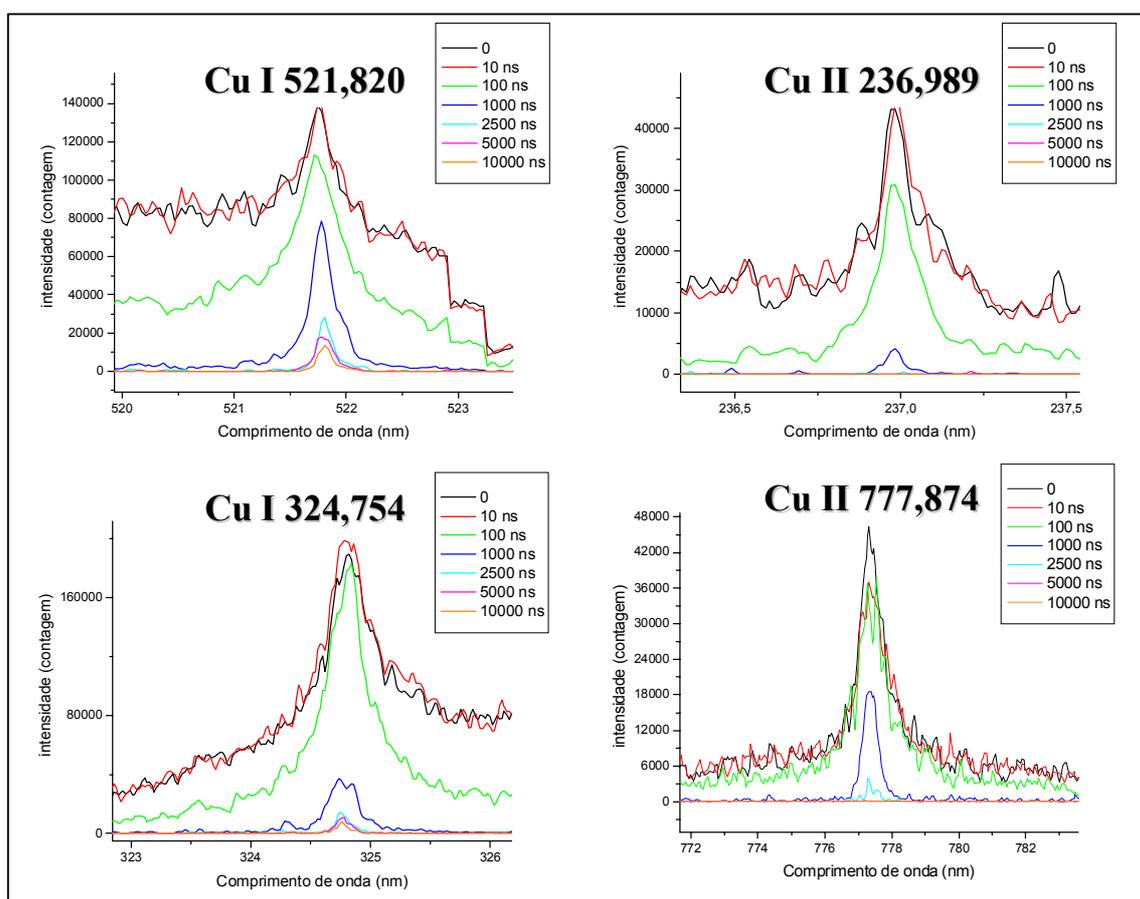


Figura 23. Raias espectrais do cobre em diferentes tempos de atraso.

IV. 2.2.2. Efeito da temperatura do resfriador

Pode-se observar na figura 24 que conforme se diminui a temperatura do *Peltier* acoplado ao ICCD, a linha base passa a ser mais bem comportada e deixa de apresentar uma inclinação brusca na região do ultravioleta e do visível. Essa diferença pode ser observada até mesmo quando se compara o espectro obtido com o resfriador desligado e o resfriador ligado a 20°C. Quando se atinge a temperatura de 0 °C a diferença de altura na linha de base passa a ser pequena e menos acentuada. Como se pode observar na figura 24B quando se comparam os espectros obtidos em 0 °C, -5 °C e -10 °C. Essa estabilização da linha de base com a diminuição da temperatura deve-se a diminuição do ruído térmico (Johnson) e a diminuição do sinal de escuro.

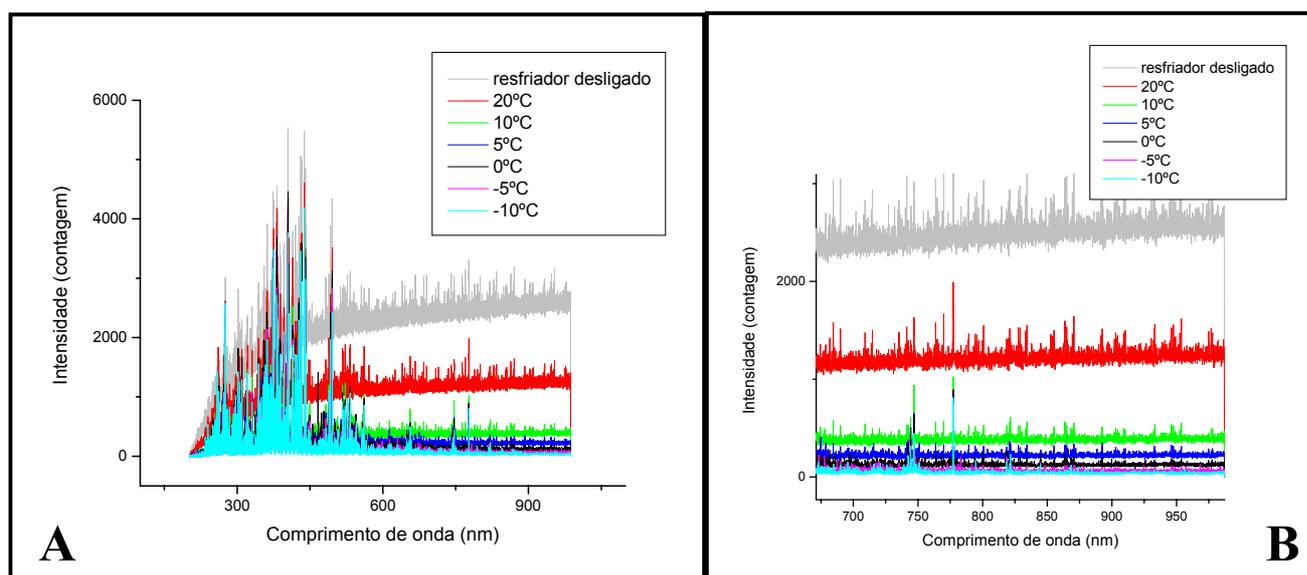


Figura 24. Efeito da temperatura do *Peltier* do detector no perfil de espectros obtidos a partir da amostra de aço acalmado número 12 (ver tabela IV). A: Toda região espectral abrangida pelo sistema de detecção, B: Detalhe de uma faixa espectral. Espectros obtidos em $t_i = t_d = 1 \mu s$ e de ganho do MCP = 100

IV.2.3. Análise Quantitativa

O sistema respondeu as diferentes concentrações de manganês para a raia espectral de 293,30 nm (Mn II) o que pode ser observado na figura 25 para a amostra de aço número 10 (0,214 % de manganês) e número 14 (0,939 % de manganês).

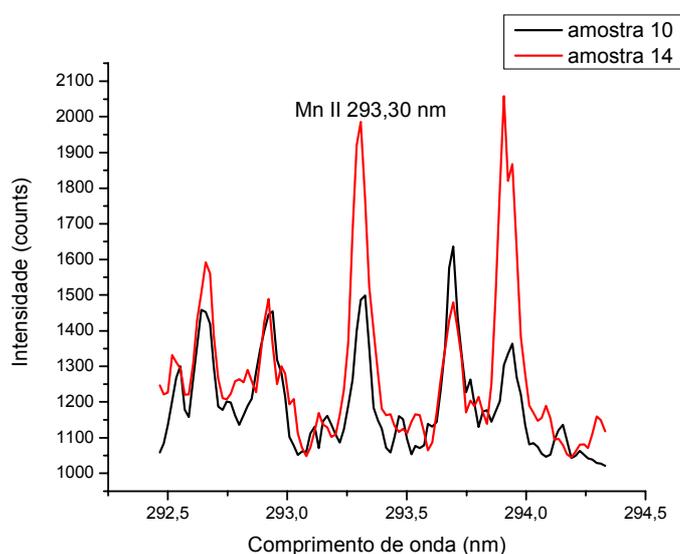


Figura 25. Resposta do sistema para manganês em amostras de aço acalmado. Espectros obtidos com $t_d = 2 \mu s$ e $t_i = 1 \mu s$ (terceira montagem-laser Brio: 110 mJ/pulso)

Outras duas raias de manganês podem também ser identificadas nessa pequena faixa espectral, uma em 293,93 nm (última raia da esquerda para a direita) e outra em 292,56 nm (última raia da direita para a esquerda), ambas são raias iônicas. A raia em 293,93 nm apresenta maior sensibilidade às diferenças de concentração de manganês, mas pode-se observar indícios de auto absorção no espectro da amostra 14. Essa raia não foi utilizada por nenhum dos trabalhos descritos na literatura, que empregava LIBS para análise de ligas com fins quantitativos. A raia de emissão em 293,52 nm, situada entre a raias de manganês em 293,30 nm e em 293,93 nm, trata-se possivelmente de uma raia iônica de

molibdênio (Mo II). A raia em 292,80 nm, situada entre as raias de manganês em 292,56 nm e 293,30 nm, é uma raia iônica de ferro (Fe II).

IV.2.3.1. Avaliação da Influência de Parâmetros Instrumentais na Análise Quantitativa

IV. 2.3.1.1. Estudo da distância foco-amostra

A ruptura (*breakdown*) do ar pode interferir negativamente na análise quantitativa. Esse fenômeno absorve energia do laser impedindo que parte da energia alcance a superfície da amostra. Isso provoca a formação de um plasma instável o que repercute em grandes oscilações nas intensidades das raias de emissão, prejudicando a análise quantitativa. Para evitar isso é comum posicionar o foco da lente alguns milímetros/ centímetros abaixo da superfície da amostra. Essa instabilidade já foi observada anteriormente e é possível encontrar estudos na literatura direcionados à otimização desse parâmetro [108,111].

Bassiotis [111] determinou experimentalmente uma distância foco-amostra na faixa de -5 a -10 mm para uma distância focal de 10 cm, tendo em vista a análise quantitativa de cromo, níquel e manganês. Aragón [21] utilizando uma distância focal maior (15 cm) determinou que valores maiores que - 10 mm apresentam um melhor desempenho do sistema em relação à reprodutibilidade. Esses valores não podem ser comparados com os resultados obtidos para o sistema montado nesse trabalho, mostrados na figura 26 porque tratam-se de sistemas diferentes e principalmente de distâncias focais diferentes.

Na figura 26 pode-se observar que em três das quatro amostras analisadas existe um ponto coincidente de alta relação sinal/ruído em: - 0,5 cm (tempo de

integração e de atraso de 1 μ s) e outro em - 2 cm (tempo de integração de 2 μ s e tempo de atraso de 1 μ s). A amostra 01 é a única que apresenta pontos de máximo de relação sinal/ruído diferentes das outras amostras.

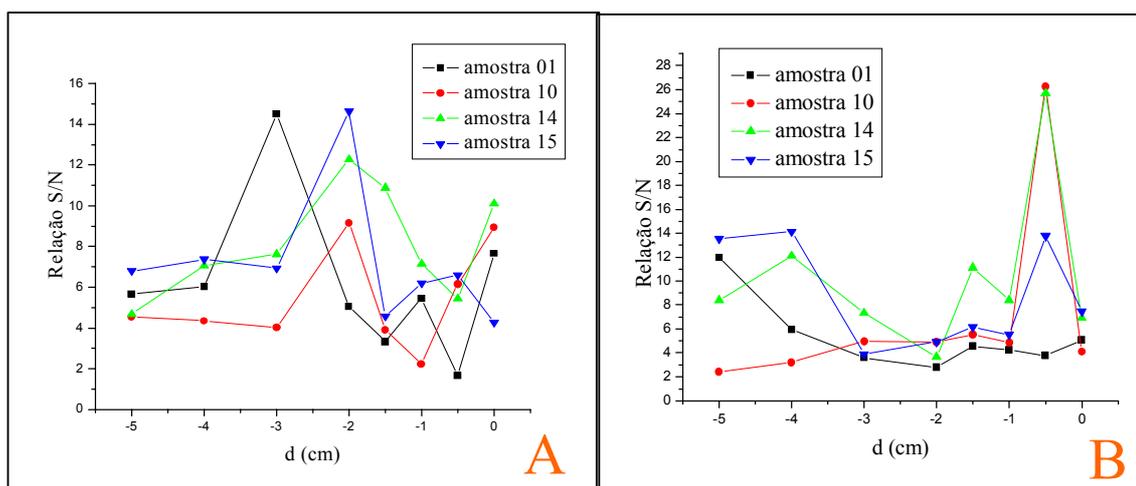


Figura 26. Relação sinal/ruído a diferentes distâncias e $t_d = 1 \mu$ s. A: $t_i = 2 \mu$ s e B: $t_i = 1 \mu$ s. Condições: Laser Brio (110 mJ/pulso), lente de distância focal de 25 cm.

Para os pontos de máxima relação sinal/ruído, apresentados na figura 27, foram construídas curvas analíticas para determinação de manganês. A curva analítica obtida para -2 cm em 1 μ s de tempo de atraso e 2 μ s de tempo de integração não apresentou boa linearidade ($r = 0,859$) e a curva analítica para -0,5 cm abaixo da superfície da amostra em 1 μ s de tempo de atraso e tempo de integração apresentou uma boa linearidade ($r = 0,994$). A curva para -0,5 cm é representada na figura 27A.

Ainda são mostrados outros dois pontos máximos de relação sinal/ ruído que aparecem exclusivamente para a amostra 01: -5 cm em 1 μ s de tempo de integração e -3 cm em 2 μ s de tempo de integração. A curva analítica em -5 cm não apresentou comportamento linear, mas a curva analítica para o ponto vizinho (-4 cm), que também apresentou uma boa relação sinal/ruído para a amostra 01,

apresentou um bom coeficiente de correlação ($r = 0,989$) e é representada na figura 27B. A curva para o máximo em -3 cm não apresentou boa linearidade ($r = 0,896$).

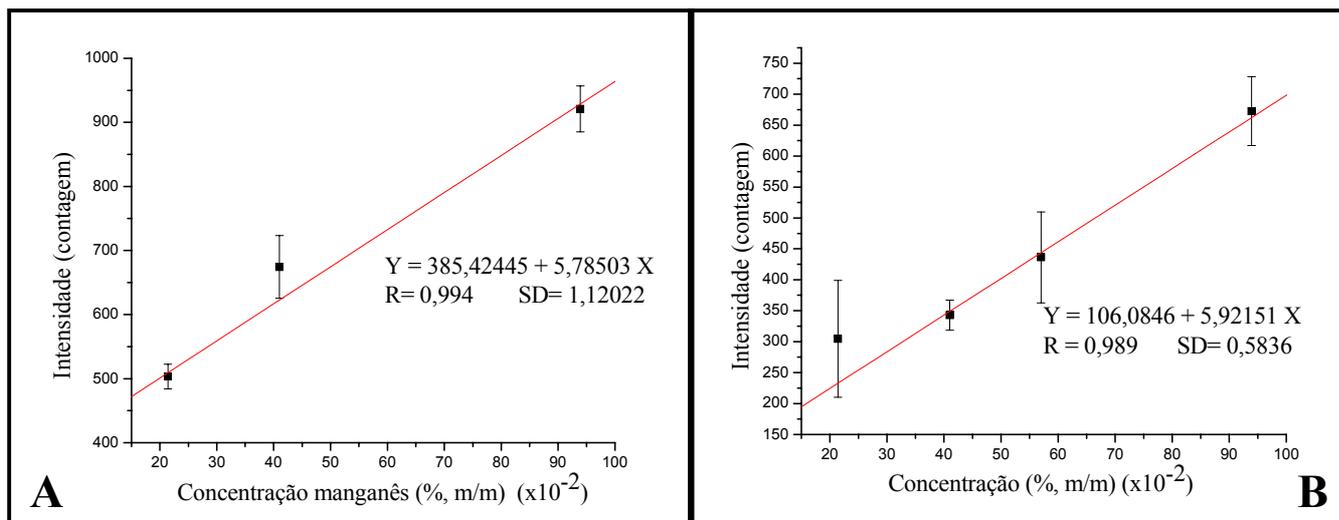


Figura 27. Curvas analíticas ambas em $t_d = t_i = 1 \mu s$. A: 0,5 cm abaixo da superfície da amostra; B: 4 cm abaixo da superfície da amostra. Laser Brio (110 mJ/pulso) e distância focal de 25 cm.

Quando se comparam as duas curvas apresentadas na figura 27 pode-se notar que apesar de a curva em -0,5 cm apresentar o melhor coeficiente de regressão linear. A barra de erros representa o desvio padrão da média das intensidades para cinco locações. Para a curva obtida em -0,5 cm o terceiro ponto da curva (amostra 01) foi excluído porque apresentou um alto desvio padrão.

Outra observação importante é que os coeficientes lineares das curvas estão distantes do ponto de origem da curva. Além disso, observa-se também que o coeficiente linear da curva para -4 cm é cerca de três vezes menor que o coeficiente linear da curva para -0,5 cm. Essa diferença nos coeficientes lineares pode ser um indicativo de que a energia do pulso de laser utilizada estaria muito alta o que estaria provocando um sinal de fundo nas medidas, já que o aumento da

distância foco-amostra provoca indiretamente uma diminuição da energia do pulso de laser que atinge a superfície da amostra. Para verificar essa hipótese, de que a análise pode estar sendo prejudicada pelo excesso de energia do pulso de laser empregada, será feito um estudo de energia cujos resultados são apresentados posteriormente.

Após terem sido feitos os testes, verificou-se que a amostra 01 apresentava uma inclinação na sua superfície que alterou a distância amostra-lente e talvez tenha causado uma amostragem errônea da radiação emitida. Isso certamente afetou os resultados dos testes demonstrados na figura 26. A amostra é posicionada sob a placa de posicionamento do sistema (placa de alumínio com abertura lateral) antes da análise, se a superfície da amostra estiver inclinada a parte mais alta se encostaria à placa impedindo que a outra parte se posicione paralelamente sob a placa. Isso faz com que a distância foco/amostra se altere, cerca de alguns milímetros, o que pode ter ocasionado os resultados anômalos para a amostra 01 representados na figura 26. Além disso, isto pode comprometer a amostragem da radiação emitida pelo sistema lente/fibra óptica.

O valor de $-0,5$ cm, apesar de apresentar um alto desvio padrão para o terceiro ponto (que pode ter sido provocado pela inclinação da superfície da amostra), foi empregado nos próximos ensaios.

IV. 2.3.1.2. Estudo do tempo de atraso

Os valores de tempo de atraso (t_d) avaliados neste teste foram escolhidos porque são valores comumente encontrados nas análises empregando LIBS (escala de microsegundos). Valores de tempo de atraso maiores que $5 \mu\text{s}$ ou menores que $0,5 \mu\text{s}$ dificilmente são encontrados na literatura.

No gráfico da figura 28 são mostrados os valores de relação sinal/ruído e de intensidade para a raia de manganês (Mn II 293,30 nm) a diferentes valores de tempo de atraso para a amostra 01. Observa-se um máximo de relação sinal/ruído no tempo de atraso de 2 μs . Para os tempos de atraso de 0,5 e 1 μs também é possível observar valores altos para a relação sinal/ruído.

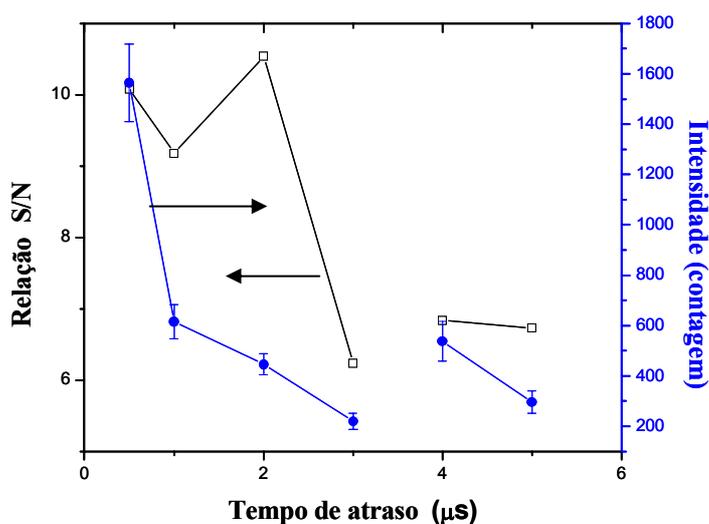


Figura 28. Relação sinal/ ruído para a raia de Mn II 293,30 nm (amostra 01) e $t_i = 1 \mu\text{s}$ e diferentes valores de t_d . Ganho do MCP = 100 na faixa de $t_d = 0,5 \mu\text{s} - 3 \mu\text{s}$ e Ganho do MCP = 150 para $t_d = 4 \mu\text{s}$ e $5 \mu\text{s}$.

Quando se aumenta o valor de tempo de integração para 3 μs o valor da relação sinal/ruído cai bruscamente e sobe um pouco nos tempos de 4 e 5 μs . Esse aumento do valor de relação sinal/ruído quando se passa do tempo de atraso de 3 μs para o tempo de 4 μs , provavelmente, se deve unicamente ao aumento do ganho do intensificador de 100 para 150 o que repercute diretamente no aumento da intensidade da raia espectral como demonstrado na linha azul do gráfico da figura 28.

IV. 2.3.1.3. Estudo do tempo de integração

A figura 29 apresenta as intensidades e a relação sinal/ruído obtidas variando-se o tempo de integração (t_i). A figura 29A apresenta todos os valores de tempo de integração (as barras de erro foram omitidas para permitir uma melhor visualização do gráfico) e a figura 29B apresenta somente a faixa de 1 μs a 10 μs .

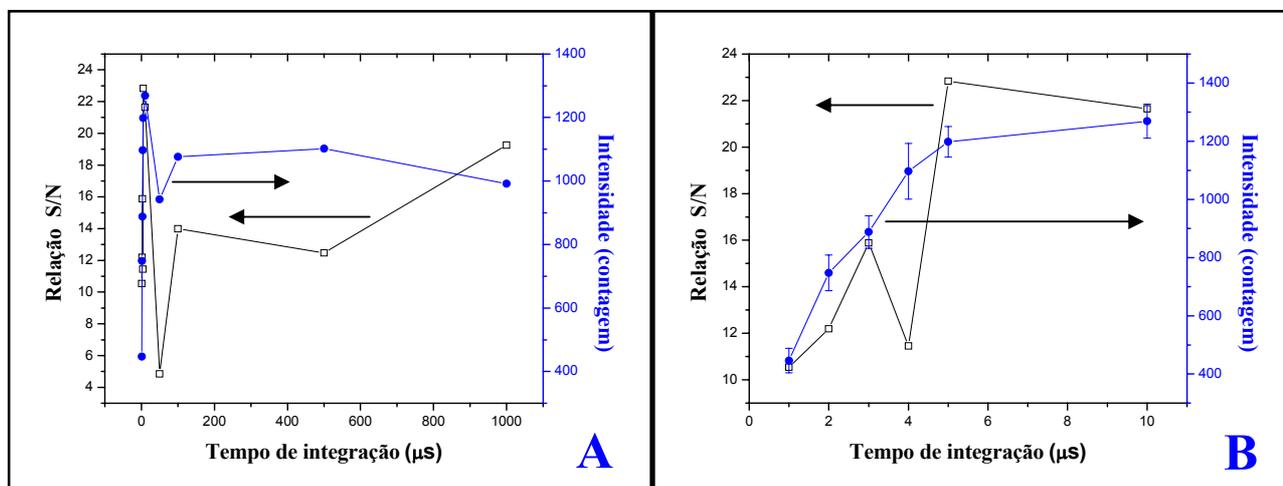


Figura 29. Relação sinal/ ruído para a raia de 293,30 nm (amostra 01) a diferentes valores de tempo de integração, $t_d = 2 \mu\text{s}$ e ganho do MCP = 100. A: Todos os valores de tempo de integração testados e B: faixa de 0,5 a 10 μs

A relação sinal/ruído apresenta um maior valor em 5 μs , depois disso o valor cai e passa a subir um pouco no tempo de 1 ms (1000 μs), mas não atinge o mesmo valor que em 5 μs . O que indica que integrar o sinal de emissão por um tempo maior que 5 μs é desnecessário porque não repercute em aumento da relação sinal /ruído e corre-se o risco de estar integrando ruído.

IV.2.3.1.4. Efeito do Ganho do MCP

Conforme pode ser visto na figura 30, a intensidade do sinal apresenta crescimento exponencial com o aumento do valor de ganho. Esse comportamento do sinal com relação ao ganho é característico do intensificador empregado. A relação sinal/ ruído apresenta um máximo no ganho de 100. A partir desse ponto, conforme o ganho aumenta, a relação sinal/ruído cai e volta a ter um valor semelhante no ganho de 225 em ambos os ensaios (com o laser Brio e o laser Brilliant).

Não era esperado que a relação sinal/ruído depois de sofrer uma queda e depois voltasse a subir alcançando valores próximos ao ponto de máxima relação sinal /ruído alcançada. A voltagem aplicada ao intensificador pode estar relacionada aos processos de *gating*.

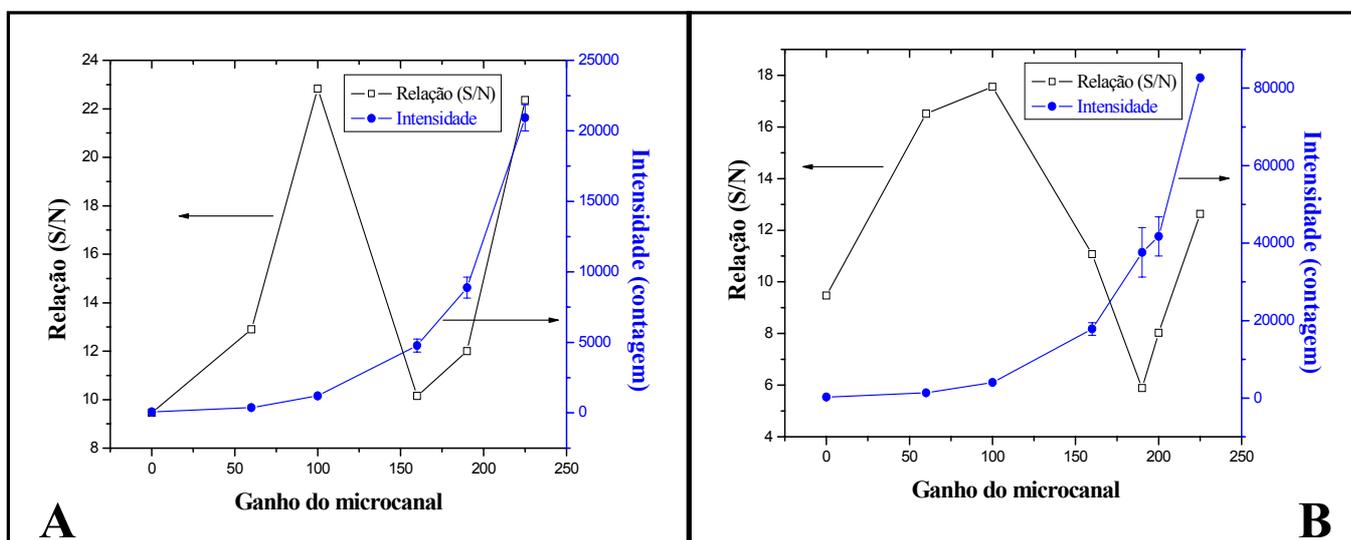


Figura 30: Efeito do ganho do MCP na relação S/N para a raia de Mn II 293,30 nm (amostra 01) $t_i = 5\mu s$, $t_d = 2\mu s$, 110 mJ. A: espectros obtidos com o laser Brio e B: espectros obtidos com o laser Brilliant.

IV.2.3.1.5. Efeito da Co-adição de Pulsos

Não foi observado aumento na relação sinal/ ruído para as análises feitas empregando co-adição de pulsos. Ao contrário observou-se uma queda da relação sinal/ruído de 22,83 (tempo de integração de 5 μ s, tempo de tempo de atraso 2 μ s e ganho do MCP igual a 100) para 19,53 (10 pulsos co-adicionados) e para 13,04 (50 pulsos co-adicionados).

Isso pode ocorrer devido à alteração na composição química da superfície (o que alteraria a composição do plasma) e também a alterações na superfície da amostra. Destacando-se que foram dados cinco pré-pulsos antes do início da análise. A alteração na composição química da amostra e na superfície, ocorrida depois de consecutivos pulsos de lasers, foi observada nesse trabalho, conforme será relatado a frente. O fato da co-adição de pulsos não melhorar a relação S/N já foi observado em trabalhos anteriores [134].

IV.2.3.1.6. Reprodutibilidade das Curvas Analíticas

Os resultados obtidos para a amostra de maior concentração de manganês empregada na construção das curvas analíticas (amostra 14) apresentaram sempre um desvio padrão alto, por isso foram feitas duas curvas para cada análise: a primeira com todos os pontos e a segunda excluindo o último ponto. Os gráficos são apresentados nas figuras 31,32 e 33.

Todas as curvas mostradas apresentam coeficiente de correlação maior que 0,91 com exceção da primeira curva 01 para o dia 12. Ao se retirar o último ponto da curva todos os coeficientes de correlação ficam acima de 0,97 com

exceção da curva 01 do dia 10, mas pode-se encontrar coeficientes de regressão até mesmo acima de 0,99. As curvas analíticas apresentam coeficientes angulares relativamente reprodutíveis, mas os coeficientes lineares oscilam muito ficando na faixa de 200 a 400 unidades arbitrárias.

No geral, observando-se os quatro pontos, a curva analítica aparenta ter uma tendência não-linear. Isso pode ser devido à amostra 14 (o último ponto da curva) que apresenta um desvio padrão grande ou a curva pode ter realmente um comportamento não-linear devido à alta energia do pulso de laser empregada ou outro fator. Essa tendência das curvas analíticas é ilustrada na figura 34, sendo que em azul é mostrada a regressão polinomial e em vermelho a regressão linear.

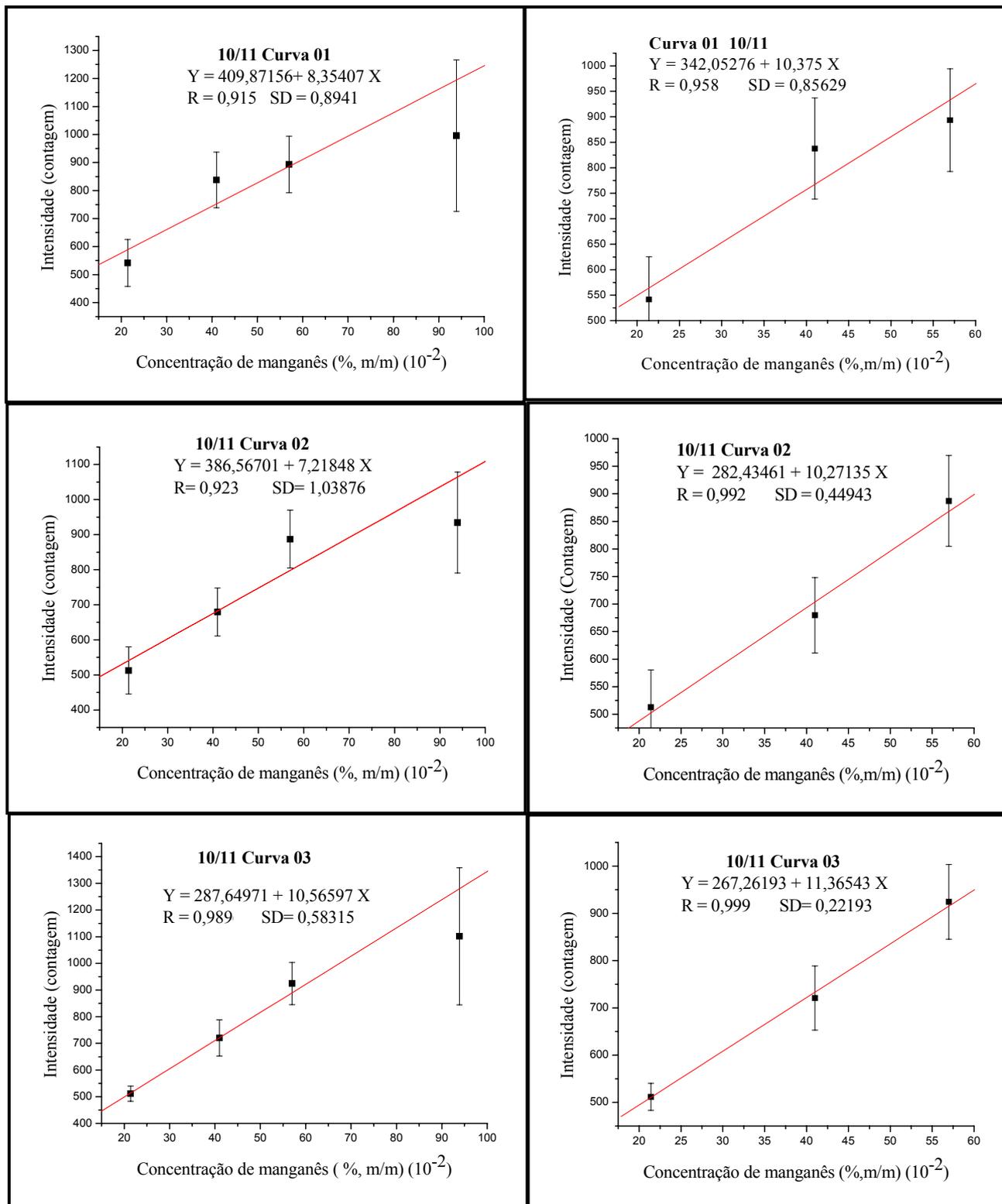


Figura 31. Curvas de calibração para o dia 10.

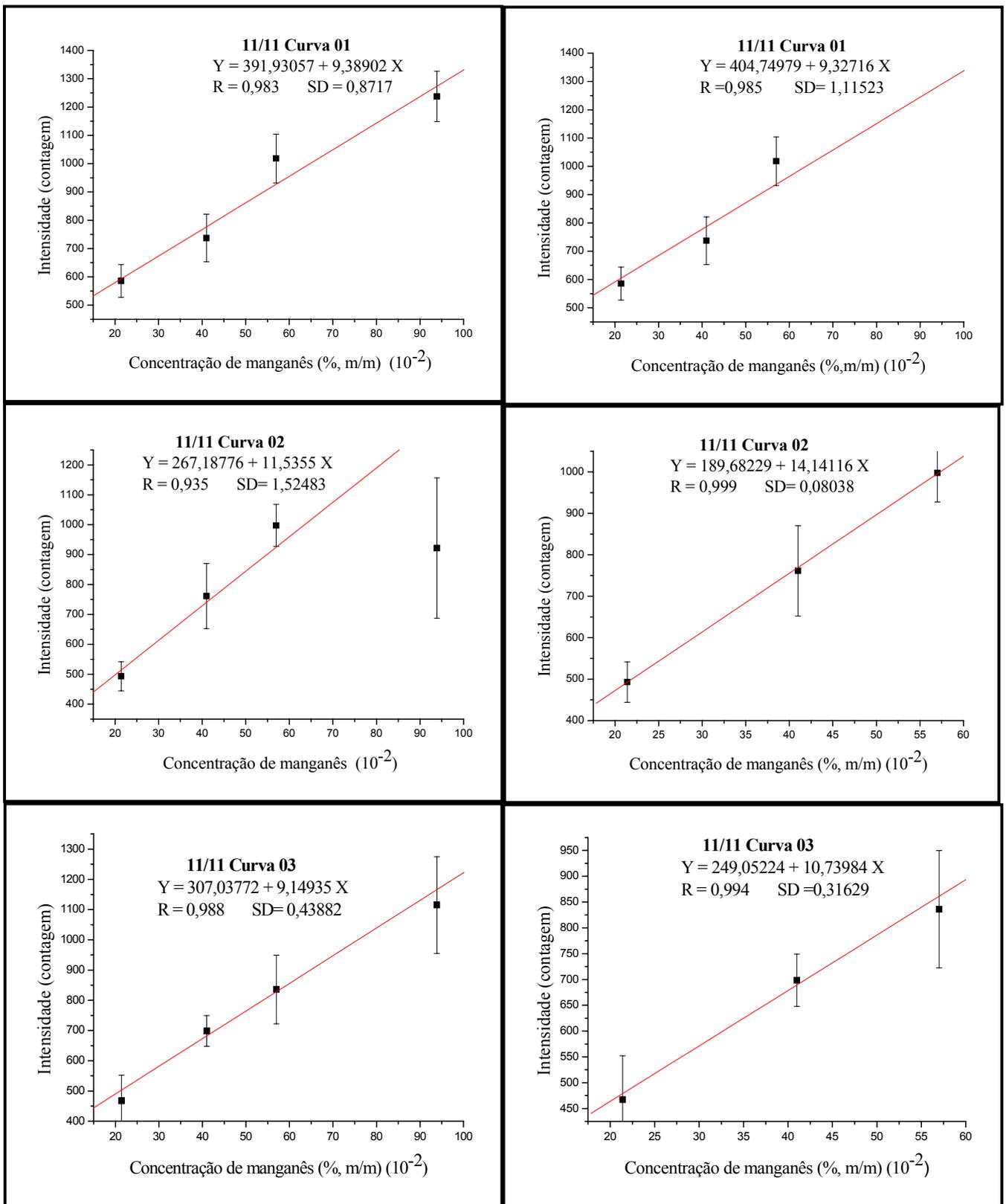


Figura 32. Curvas de calibração para o dia 11.

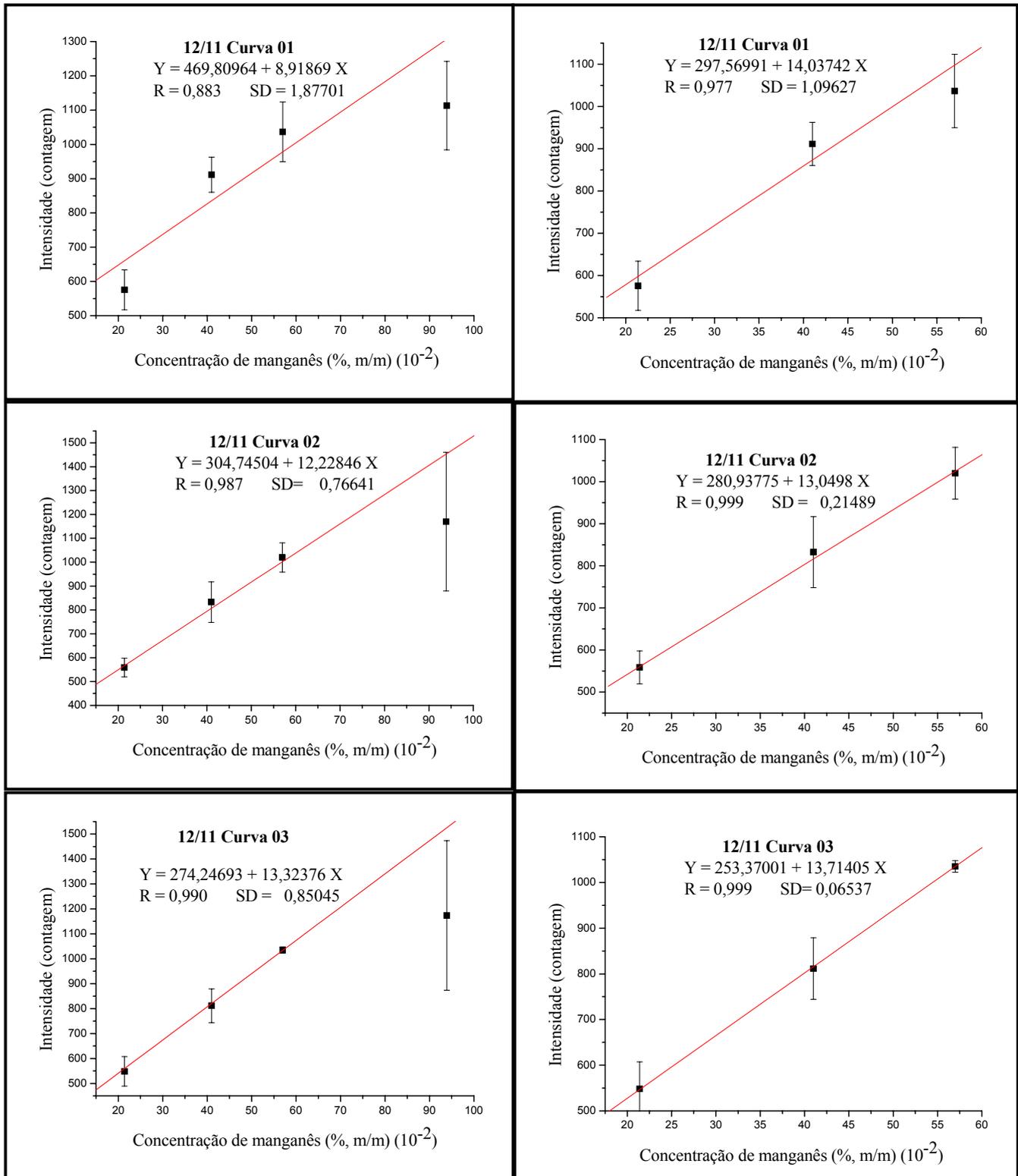


Figura 33. Curvas de calibração para o dia 12.

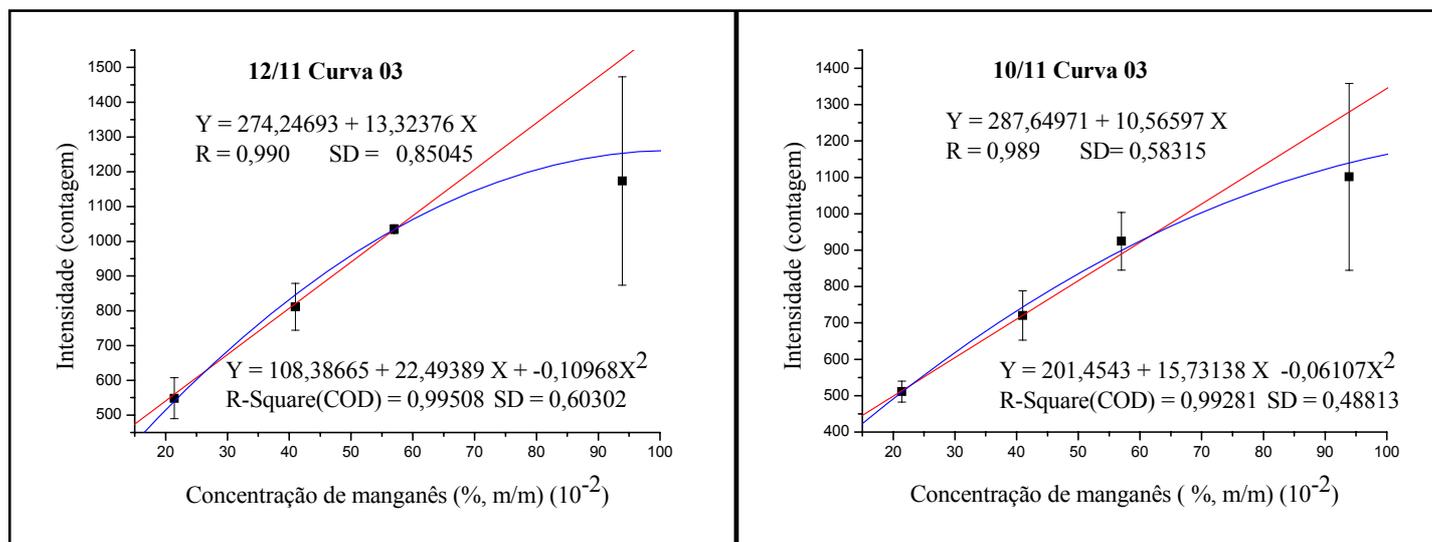


Figura 34. Comparação entre as regressões linear e polinomial.

IV.2.3.1.7. Efeito da Energia do Pulso de Laser

Na figura 35 são apresentadas as curvas analíticas para as diferentes energias do pulso de laser. Essas curvas foram feitas empregando o laser Brilliant e como não foi feito um estudo de estabilidade para as curvas obtidas com esse laser, ambas as curvas foram obtidas no mesmo dia.

Quando comparam-se as curvas obtidas com o laser Brilliant na figura 35 com as curvas obtidas com o laser Brio (na mesma energia-110 mJ) mostradas nas figuras 31, 32 e 33, observa-se um aumento nas intensidades das raias de emissão para todas as amostras. Acredita-se que esse aumento na intensidade das raias de emissão se deve ao fato de que o diâmetro do feixe de laser no foco do laser Brilliant é menor que o diâmetro do feixe de laser no foco do laser Brio

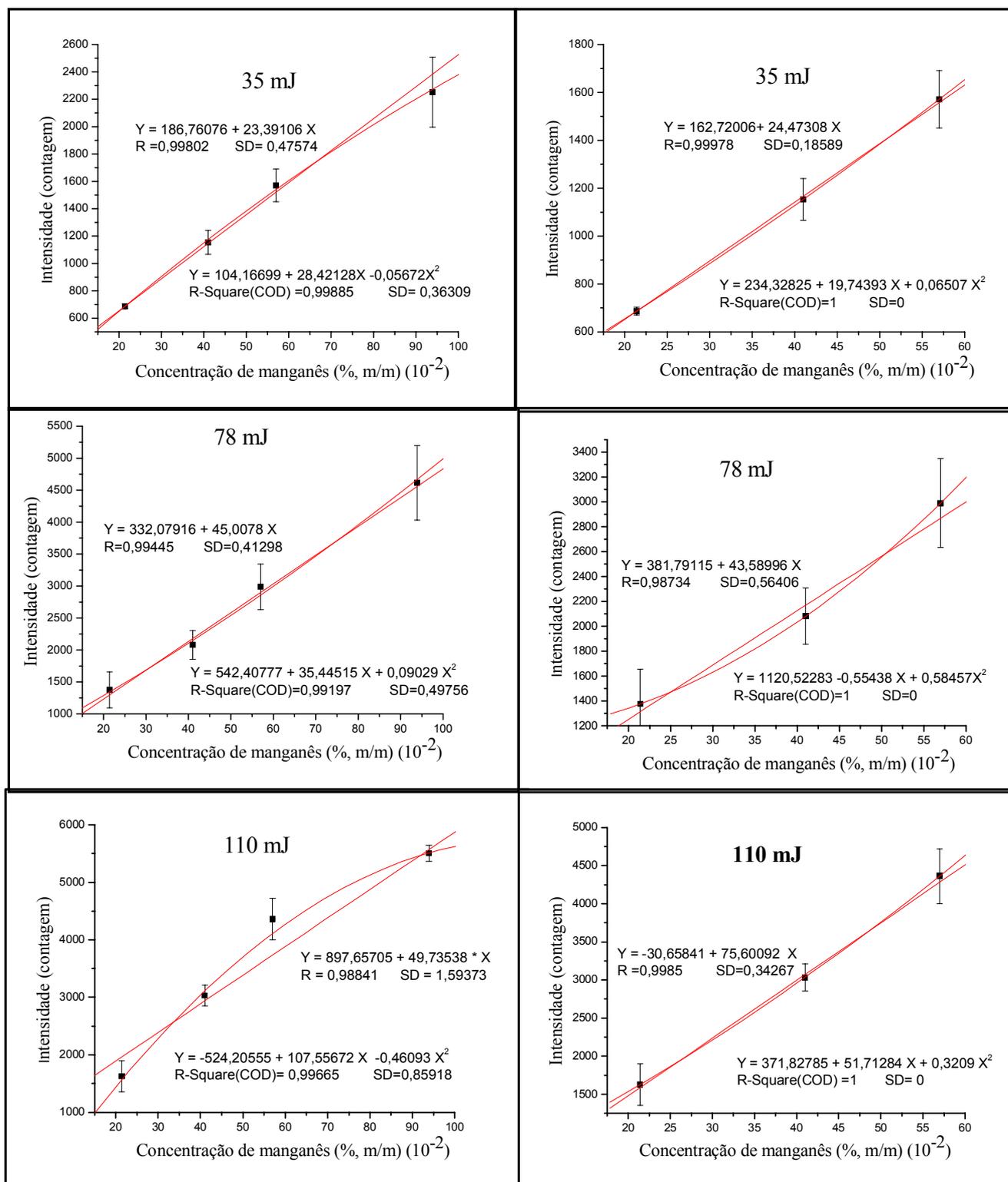


Figura 35. Curvas analíticas para diferentes energias do pulso de laser.

(alteração do tempo de atraso do *Q-switched*), o que repercute em uma maior fluência e provavelmente uma maior quantidade de massa ablada.

Muitos trabalhos têm se dedicado a estudar a energia do pulso de laser na análise quantitativa empregando-se LIBS. Os valores de energia variam muito, ficando na faixa de μJ a mJ , dependendo da aplicação [110,135].

Hemmerlin et alli [110] estudaram a influência de diferentes energias do pulso de laser para diferentes comprimentos de onda (266 nm, 532 nm e 1064 nm). O melhor valor de energia encontrado para o comprimento de onda de 1064 nm, considerando a raia de Mn II em 293,30 nm, foi obtido a 60 mJ. A figura 35 mostra que as melhores curvas foram obtidas em 35 mJ, uma energia ainda menor que 60 mJ descrita por Hemmerlin et alli. As curvas obtidas em 35 mJ de energia apresentam uma melhor linearidade e a relação coeficiente linear/coeficiente angular manteve-se praticamente constante em relação a curva de 78 mJ, considerando as curvas com os quatro níveis de concentração.

A relação sinal/ruído para as amostras nas diferentes energias dos pulsos de laser é mostrada na figura 36.

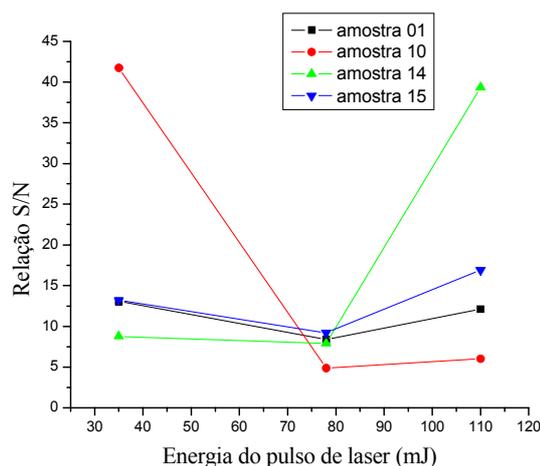


Figura 36. Relação sinal/ruído para as amostras nas diferentes energias do pulso de laser.

A relação sinal/ruído para as amostras 15 e 01 varia muito pouco, sendo que a primeira apresenta uma relação sinal/ruído um pouco maior em 110 mJ e a

segunda em 35 mJ. Já as amostras 10 e 14 apresentam comportamentos bem distintos, enquanto a primeira apresenta um alto valor de relação sinal/ruído em 35 mJ a segunda apresenta um alto valor de relação sinal/ruído em 110 mJ.

Apesar de o coeficiente linear ter diminuído com a utilização de uma menor energia, ele continua alto mostrando que a análise ainda pode estar sofrendo com auto-absorção. Bredice et alli [136] estudaram o efeito de auto-absorção para raias de manganês. Os resultados obtidos para a raia em 293,30 nm (Mn II) apontam que a auto-absorção dessa raia está intrinsecamente relacionada com o tempo de atraso utilizado, sendo esse efeito mais acentuado em tempos de atraso elevados.

Para verificar se essa constatação apontada por Bredice et alli [136] era válida para o nosso sistema, foi obtida uma curva analítica com tempo de atraso igual a 500 ns mantendo-se todas as outras variáveis constantes. Essa curva é mostrada na figura 37 e apresenta um aumento na sensibilidade (a intensidade aumenta), mas o coeficiente linear também aumenta ficando praticamente da ordem do coeficiente linear encontrado para a curva obtida em 110 mJ, com uma sensibilidade um pouco maior. Isto leva a crer que o valor de coeficiente linear depende das intensidades da raia de emissão do manganês obtida para as amostras.

Na literatura é possível encontrar curvas analíticas utilizando LIBS nas quais os coeficientes lineares não estão próximos do zero e que apresentam bons resultados nas análises [137-139].

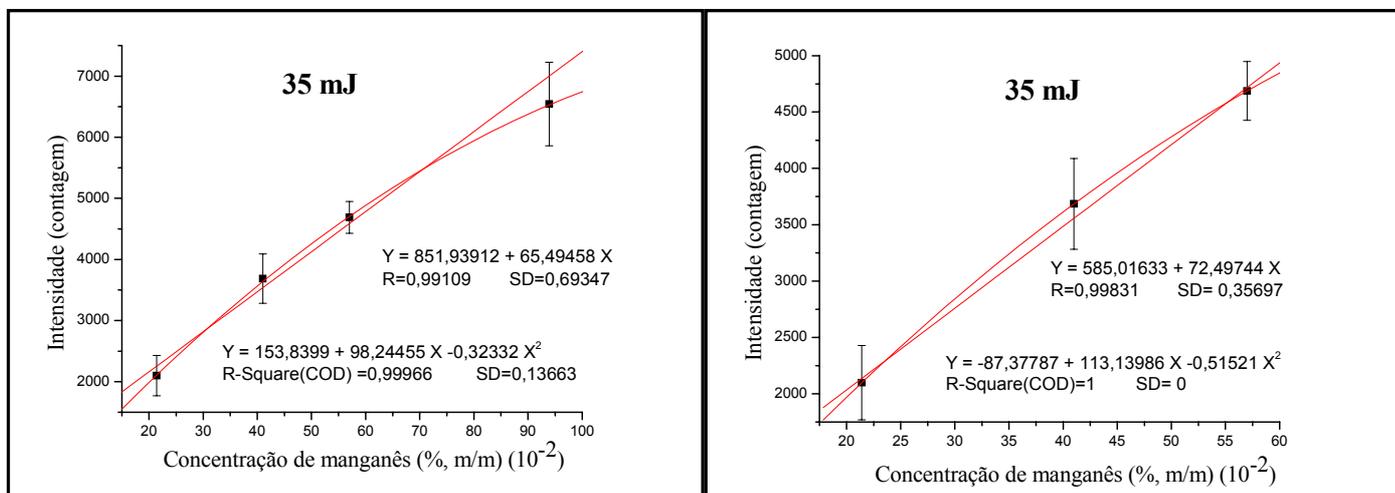


Figura 37. Curva analítica obtida em 35 mJ com $t_d= 500$ ns e $t_i= 5$ μ s.

IV.2.3.1.8. Validação

A figura 38 apresenta as curvas analíticas utilizadas para fazer as estimativas das concentrações das amostras do conjunto de validação, utilizando a equação que descreve a regressão linear e a equação que descreve a regressão polinomial com os quatro e três níveis de concentração da curva.

Quando se exclui o terceiro nível de concentração (amostra 01) a curva apresenta comportamento muito semelhante àquela obtida com os quatro níveis de concentração, por esse motivo a concentrações das amostras não foram estimadas empregando tal curva.

As intensidades para a raia de Mn II (293,30 nm) e os desvios padrão obtidos para cada amostra são apresentados na tabela VI. E as

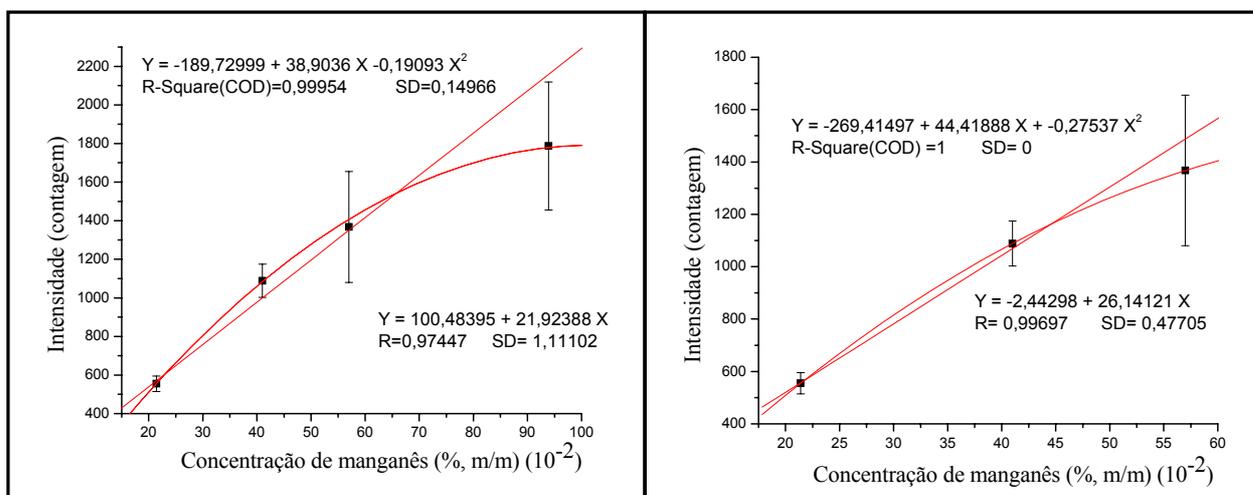


Figura 38. Curva analítica obtida em 35 mJ com $t_d=2 \mu s$ e $t_i=5 \mu s$ para validação.

Tabela VI: Resultados das análises de LIBS para as amostras do conjunto de validação.

Amostra	Concentração [(%, m/m) 10 ⁻²]	Intensidade (contagem)	RSD (%)
02	53,1	1229,02 ± 139,08	8,84
04	60,8	1278,72 ± 136,17	10,65
05	45,1	1247,12 ± 107,15	8,59
06	25,5	695,80 ± 85,66	12,31
07	27,7	538,25 ± 23,48	23,48
08	23,2	531,95 ± 67,91	12,77
11	53,9	1256,69 ± 269,49	21,44
12	61,8	1325,97 ± 185,74	14,01
13	64,3	1403,08 ± 196,41	14,00
16	91,8	2166,89 ± 243,00	11,21

concentrações das amostras estimadas para a curva analítica contendo os quatro níveis de concentração (por regressão linear e polinomial) são mostradas na tabela VII e as concentrações estimadas com os três níveis de concentração são mostradas na tabela VIII.

Tabela VII: Concentrações estimadas com os quatro níveis de concentração da curva [(%,m/m) 10⁻²].

Amostra	Concentração	Concentração estimada (RL)*	Erro (%)	Concentração estimada (RP)**	Erro (%)
02	53,1	51,5	-3,0	47,6	-10,4
04	60,8	53,7	-11,7	50,0	-17,8
05	45,1	52,3	+16,0	48,5	+7,5
06	25,5	27,2	+6,7	26,1	+2,4
07	27,7	20,0	-27,8	20,9	-24,5
08	23,2	19,7	-15,1	20,6	-11,20
11	53,9	52,7	-2,2	49,0	-9,1
12	61,8	55,9	-9,5	52,5	-15,1
13	64,3	59,4	-7,6	56,8	-11,7
16	91,8	94,3	+2,7	101,9	+11,0

*RL = regressão linear

**RP = regressão polinomial

Na tabela VI é possível observar que apenas duas amostras (07 e 11), das dez amostras analisadas apresentaram desvios padrão muito altos (acima de 15%).

As estimativas pela regressão linear para as curvas contendo os quatro níveis de concentração foram melhores do que as estimativas pela regressão

polinomial, com exceção das amostras de menores concentrações de manganês que tiveram suas concentrações estimadas com um erro menor pelo polinômio. O maior erro relativo foi encontrado para a amostra 07 que também apresentou o maior RSD nas análises por LIBS.

Tabela VIII: Concentrações estimadas com os três níveis de concentração da curva [(%,m/m) 10^{-2}].

Amostra	Concentração	Concentração estimada *(RL)	Erro (%)	Concentração estimada **(RP)	Erro (%)
02	53,1	47,1	-11,3	48,04	-9,5
05	45,1	47,8	+6,0	49,1	+8,9
06	25,5	26,7	-4,7	25,9	-1,6
07	27,7	20,7	-25,3	20,9	-24,5
08	23,2	20,4	-12,1	20,7	-10,8
11	53,9	48,2	-10,6	49,6	-8,0

*RL = regressão linear

**RP = regressão polinomial

Já quando se analisam os resultados obtidos para as curvas analíticas com os três níveis de concentração a situação se reverte. As estimativas de concentração calculadas pela equação polinomial passam a apresentar os menores erros e prever melhor a concentração das amostras. Com relação aos erros da curva polinomial com quatro níveis de concentração esses erros diminuíram pouco, mas quando comparam-se os resultados obtidos a partir da regressão linear com quatro e três níveis de concentração observa-se que esses erros apresentam um aumento razoável.

A amostra 01 (terceiro nível de concentração da curva de calibração) aparentemente não se trata de um *outlier* já que as concentrações das amostras do conjunto de validação com valor de concentração próximo ao da amostra 01 (para quatro níveis de concentração) foram razoavelmente previstos.

IV.3. Análises de superfície

A primeira constatação feita observando-se as figuras de microscopia eletrônica de varredura, figuras 39, 40 e 41 é que as superfícies das amostras de aço não são totalmente homogêneas. Nas imagens podem-se observar pequenos pontos escuros que provavelmente se tratam de precipitados constituídos de elementos leves, principalmente carbono.

Diferentes crateras formadas com diferentes números de pulsos (1, 5, 10, 20, 50, 100 e 1000) são mostradas nas figuras 39, 40 e 41. A cratera de 1 pulso aparece como uma marca bem sutil na superfície da amostra e é um pouco difícil de ser visualizada. Já a cratera de 5 pulsos pode ser melhor visualizada. Nessas duas crateras ainda não é possível observar uma borda mais acentuada a qual já é visualmente notada na cratera de 10 pulsos e tende a se acentuar conforme aumenta-se o número de pulsos. Na cratera de 100 pulsos essa borda é bem larga e na cratera de 1000 pulsos é possível até mesmo observar uma elevação na borda da cratera.

A imagem 40F mostra uma parte de uma cratera formada a partir de 1000 pulsos. A profundidade dessa cratera foi estimada em 10 μm . Supondo-se que a ablação sempre vaporiza uma mesma massa da amostra, pode-se concluir que para as crateras de 10 pulsos (quantidade de pulsos típica das análises

quantitativas realizadas nesse trabalho) essa profundidade seria cerca de 100 vezes menor, ou seja, 0,1 μm . Essas crateras possuíam diâmetro de cerca de 1,3 a 1,4 mm o que equivale a uma área de amostragem de 1,37 mm^2 a 1,54 mm^2 . Dados que confirmam que apenas uma pequena porção da amostra é consumida na análise por LIBS, podendo ser considerada praticamente desprezível.

Observando-se as imagens de MEV pode-se concluir que as análises LIBS provocam alteração na superfície da amostra. A figura 39A mostra a superfície normal da amostra (imagem típica de uma superfície metálica), as figuras 41E e 41F mostram o interior das crateras e as figuras 40C, 40D, 41C e 41E mostram a borda das crateras. As imagens do interior da cratera mostram que ocorreu a formação de uma estrutura esponjosa com orifícios de diferentes tamanhos na superfície da amostra, lembrando o formato gerado por bolhas em um líquido viscoso.

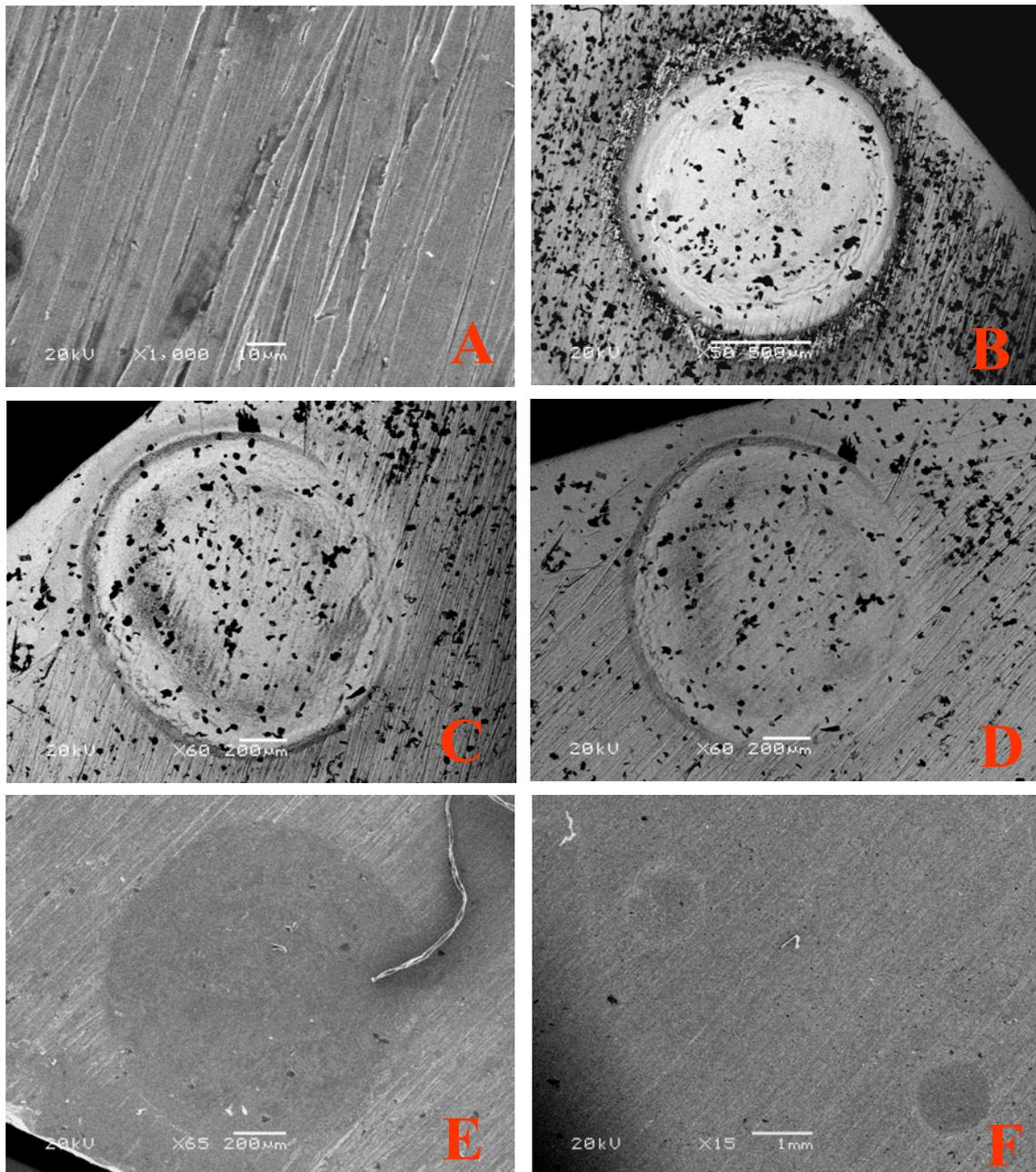


Figura 39. Imagens produzidas por MEV. A: superfície normal da amostra, B: cratera formada com 50 pulsos, C: cratera formada com 20 pulsos, D: cratera formada com 10 pulsos; E: cratera formada de 5 pulsos, F: crateras formadas com 1 e 5 pulsos.

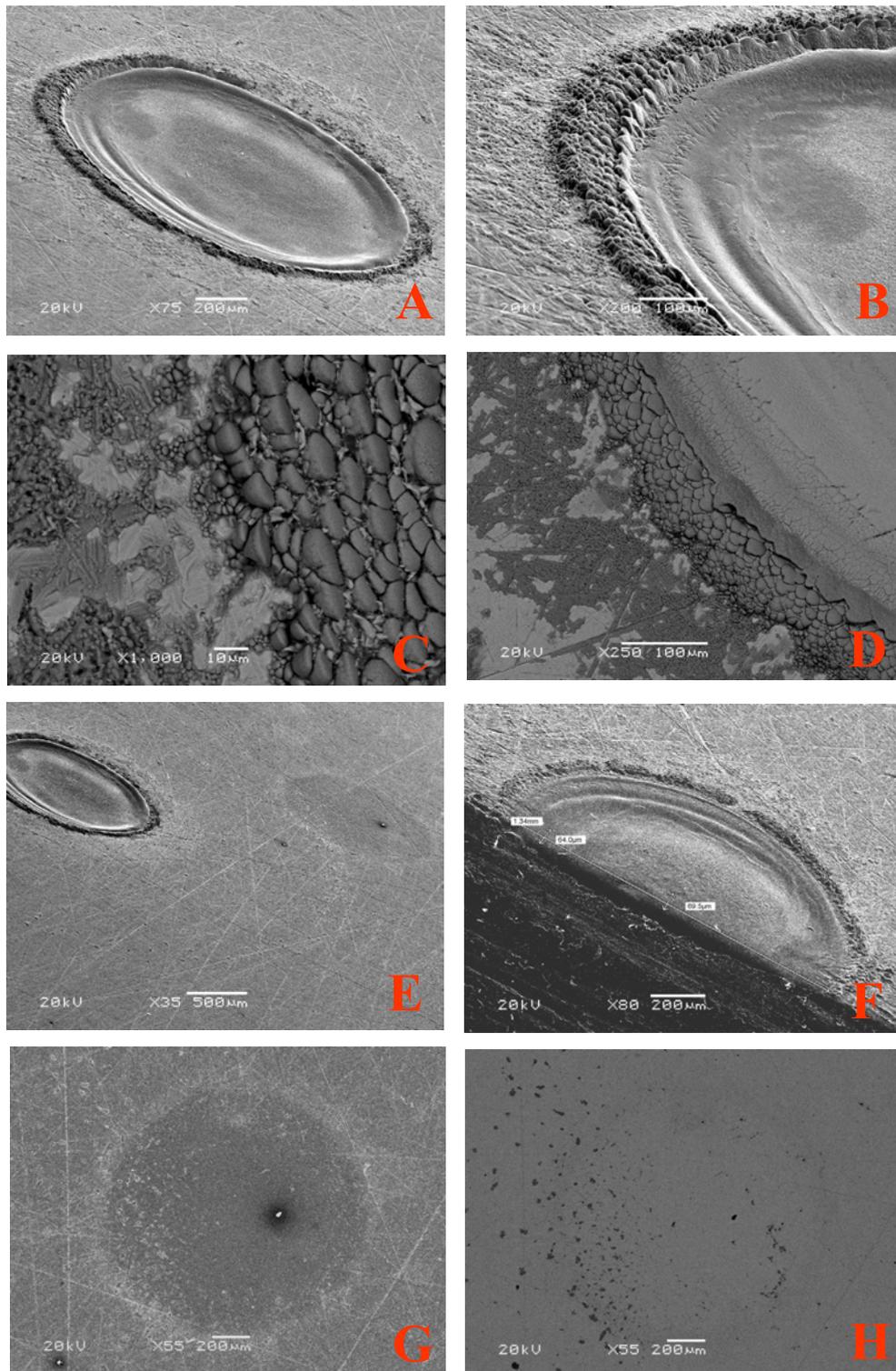


Figura 40. Imagens produzidas por MEV. A: cratera formada com 1000 pulsos; B: borda da cratera de 1000 pulsos, C: detalhe da borda da cratera de 500 pulsos, D: borda da cratera de 500 pulsos; E: crateras de 1000 e 1 pulsos, F: cratera de 1000 pulsos (corte longitudinal), G e H: crateras de 1 pulso.

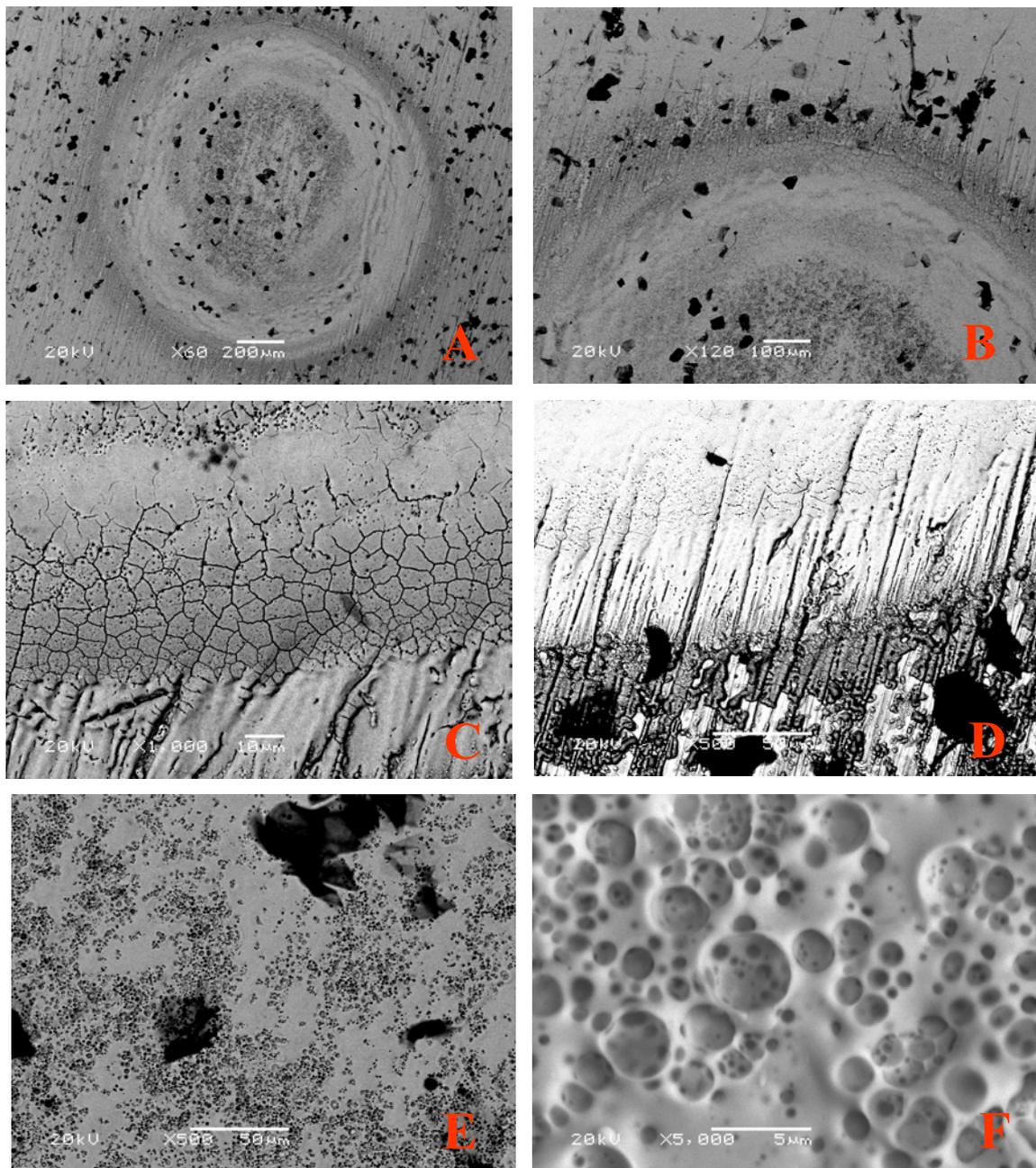


Figura 41. Imagens produzidas por MEV. A: cratera de 100 pulsos, B: borda da cratera de 100 pulsos, C: detalhe da borda da cratera de 100 pulsos, D: detalhe da borda da cratera de 50 pulsos; E: interior da cratera de 50 pulsos,, F: interior da cratera de 100 pulsos.

A passagem do estado sólido para o gasoso ao que tudo indica não acontece diretamente, passando-se rapidamente pelo estado líquido antes de chegar no estado gasoso. A impressão que se tem, observando as imagens, é que a amostra passa para o estado líquido ocorrendo a formação de bolhas. Estas, por sua vez, são formadas ao sofrerem um aquecimento brusco e se rompem com a vaporização do material. Nesse processo parece que parte do material, ainda no estado líquido, “espirra” para fora da cratera (figuras 41D e 40D).

Outra observação feita é que o material da amostra tende a se acumular na borda da cratera, sendo possível detectar até a formação de degraus como pode ser visualizado na cratera de 1000 pulsos. Isso leva a crer que a amostra se funde e parte do material fundido é afastado do centro da área de alcance do laser até que seja atingida uma temperatura mais elevada que provoque a formação das bolhas e, posteriormente, a vaporização do material. A provável presença de material fundido que não tenha sofrido ablação e que depois se solidificou novamente pode ser deduzida das imagens 39D, 40D, 41C.

Quando observa-se o mapeamento dos elementos químicos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na figura 42, verifica-se que os pontos escuros presentes nas imagens de MEV correspondem nitidamente ao mapeamento de carbono. A ausência de ferro, silício, manganês, titânio, alumínio, nióbio, enxofre e vanádio também podem ser observadas nessas regiões de concentração de carbono. A distribuição de oxigênio, nitrogênio, níquel e molibdênio não apresentam nenhuma correspondência com a distribuição para o carbono.

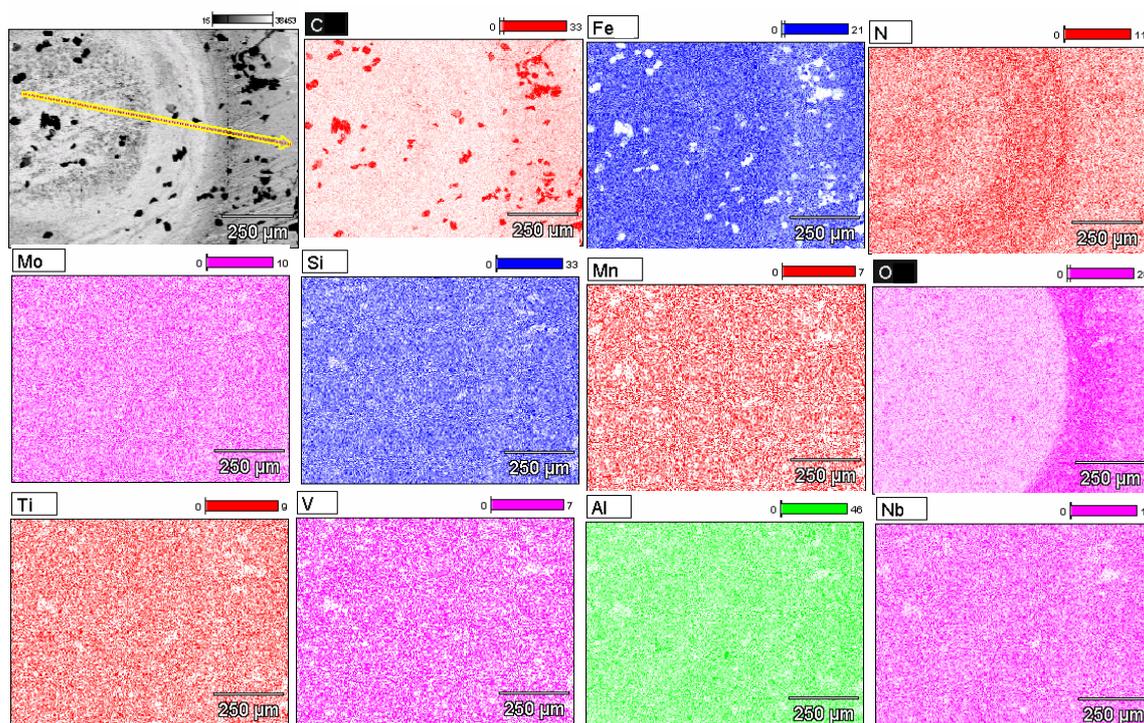


Figura 42. Imagens de mapeamento obtidas utilizando-se EDS (no canto esquerdo superior de cada figura consta o símbolo referente ao elemento químico mapeado). Condições: 10 KV no feixe e magnificação de 120.

A cratera mapeada na primeira análise, figura 42 é resultante de 100 pulsos de laser e apresenta uma nítida divisão entre os limites da cratera e a superfície normal, visualizada por um anel mais claro. Nesse anel observa-se uma maior concentração de nitrogênio e de carbono, sendo que a acumulação de carbono é bem sutil. Já na parte externa desse anel, ao redor da cratera, observa-se uma maior concentração de oxigênio. Mudanças na concentração dos outros elementos não foram detectadas. No mapeamento, esse acúmulo de oxigênio na parte externa da cratera é também observado na análise feita ao longo da cratera, mostrada na figura 43, em que é possível observar um aumento brusco da intensidade do sinal de EDS para oxigênio, conforme se avança para o exterior da cratera.

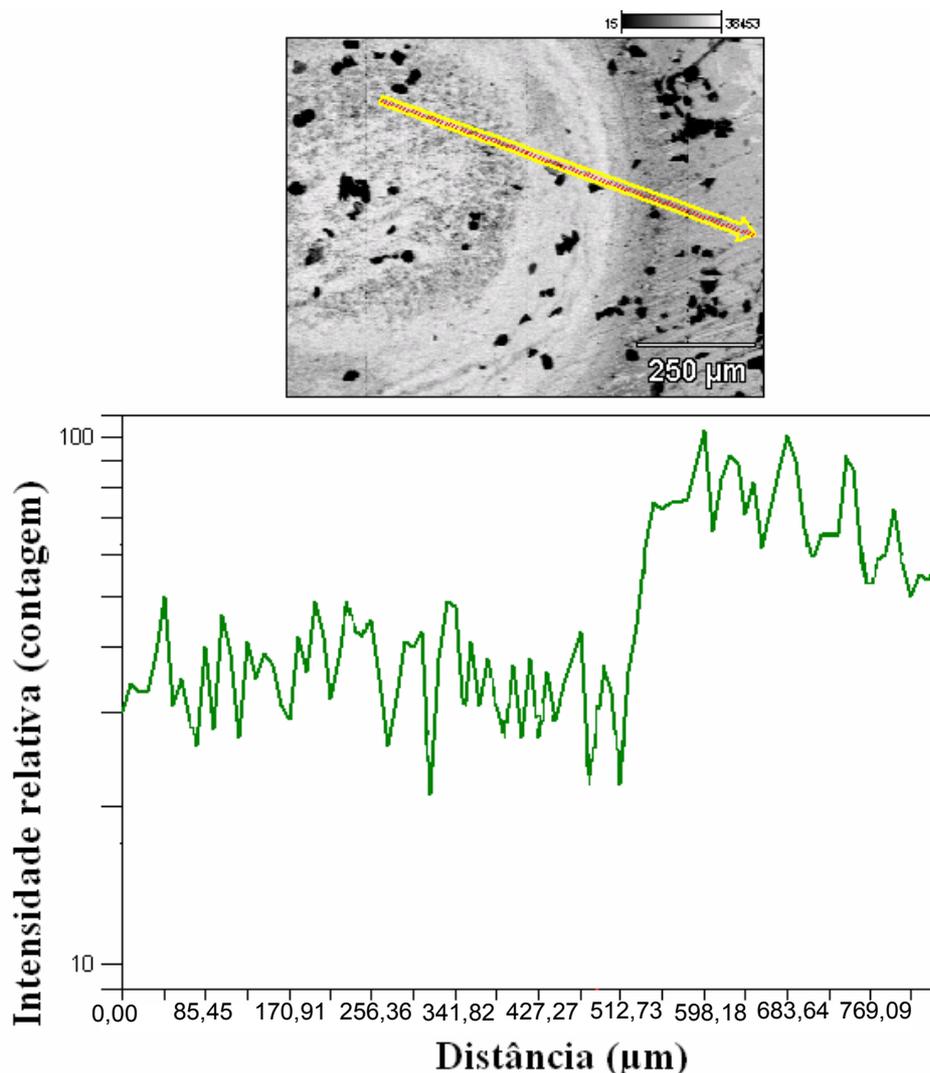


Figura 43. Análise de oxigênio por EDS ao longo da cratera. A distância e a área abrangidas pela seta amarela correspondem à área e à distância analisada, (a origem da seta corresponde ao ponto 0,00)

A acumulação de nitrogênio, carbono e oxigênio se devem a formação de compostos que surgem devido à interação dos constituintes da amostra presentes no plasma de elevada temperatura com a atmosfera ambiente. O local de acúmulo de nitrogênio não coincide com o local de acúmulo de oxigênio o que leva a crer que ocorre a formação de compostos nitrogenados não oxigenados (nitretos). O mesmo acontece para o carbono, o que leva a concluir que ocorreu a formação de carbetos ou até mesmo radicais CN. Quanto ao oxigênio,

provavelmente ocorreu a formação de óxido de ferro e isso não foi constatado no mapeamento do ferro por ele ser um elemento majoritário da amostra. Nessa região (ao redor da cratera) é possível se observar a olho nu a borda da cratera com uma coloração ferrugem (típica de óxido de ferro). Essa coloração ao redor das crateras pode ser visualizada na figura 44.

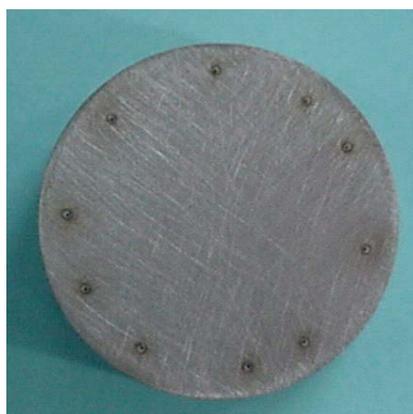


Figura 44. Fotografia de uma amostra analisada por LIBS (10 pulsos de laser).

Quando se analisa a distribuição dos elementos da cratera resultante de 10 pulsos de laser ilustrada na figura 45, observa-se um comportamento diferente. Na cratera resultante de 10 pulsos forma-se apenas um anel estreito ao redor da cratera e não um anel largo como é formado na cratera de 100 pulsos. O oxigênio também se concentra ao redor da cratera e o nitrogênio no interior da cratera, não mais em uma região de divisão entre a cratera e a superfície normal da amostra como na cratera de 100 pulsos. Nesse mapeamento da cratera de 10 pulsos não foram observadas mudanças perceptíveis na concentração de carbono.

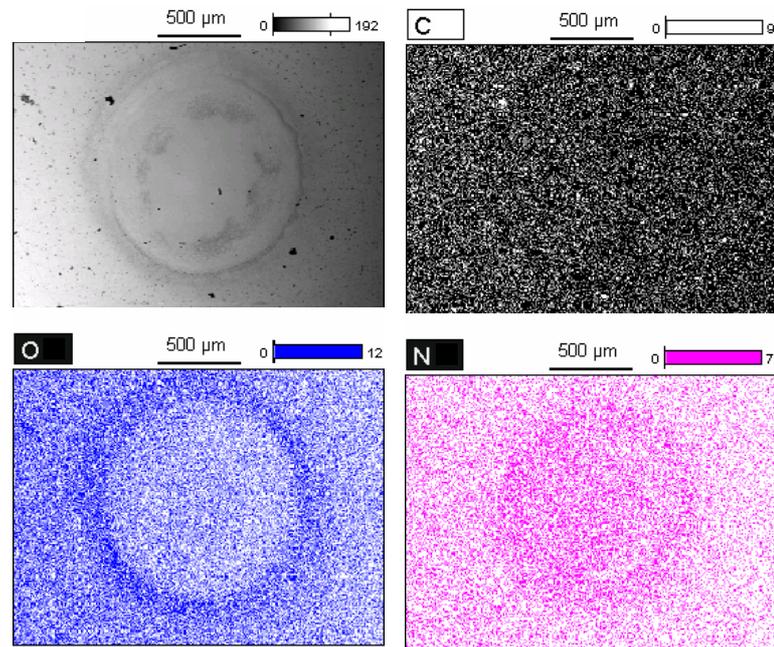


Figura 45: Imagens de mapeamento obtidas utilizando-se EDS. Condições: 10 KV no feixe e magnificação de 55.

Além do mapeamento por EDS foram feitas análises em alguns pontos dessas duas crateras (100 pulsos e 10 pulsos). A figura 46 mostra os pontos das duas crateras que foram analisados e as tabelas IX e X a composição química desses pontos.

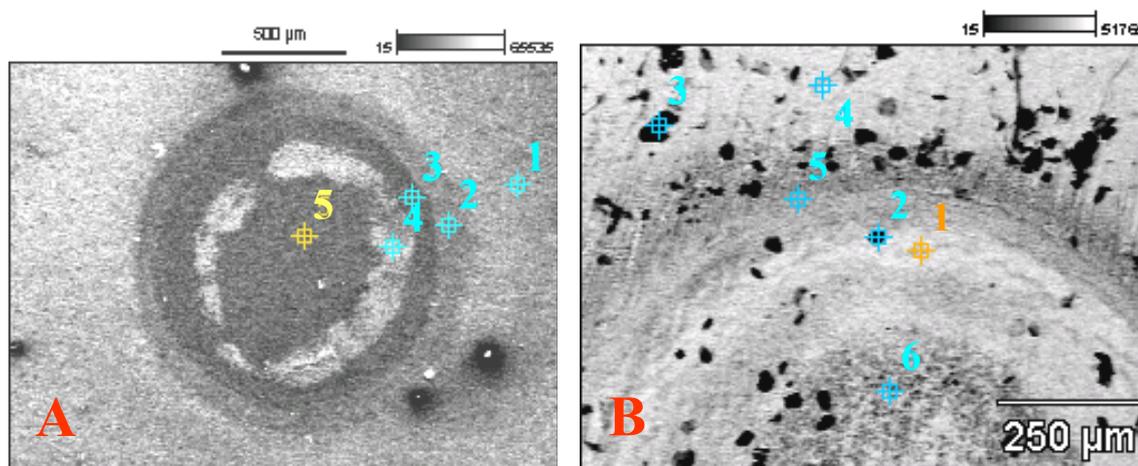


Figura 46. Pontos analisados nas crateras e suas imediações. A: cratera formada por 10 pulsos de laser e B: cratera formada por 100 pulsos de laser.

Tabela IX: Composição dos elementos (%) para a cratera em A.na figura 46*.

	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
<i>Ponto 1</i>	5,51	nd	nd	2,31	92,17
<i>Ponto 2</i>	5,64	6,23	9,80	2,38	75,95
<i>Ponto 3</i>	3,96	4,68	2,20	nd	89,15
<i>Ponto 4</i>	2,06	4,52	0,27	nd	93,15
<i>Ponto 5</i>	2,56	6,28	1,10	nd	90,06

Tabela X: Composição dos elementos (%) para a cratera em B.na figura 46*.

	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>
<i>Ponto 1</i>	10,31	12,05	nd	0,09	nd	0,01	nd	nd	0,13	0,60	76,62	0,04	0,10	0,05
<i>Ponto 2</i>	12,17	12,87	nd	0,10	0,03	nd	nd	nd	nd	0,55	74,28	nd	nd	nd
<i>Ponto 3</i>	41,88	20,87	18,14	0,06	0,03	0,01	0,29	nd	nd	0,20	18,32	nd	0,19	nd
<i>Ponto 4</i>	13,64	nd	9,68	0,22	0,04	0,13	0,16	nd	0,03	0,73	75,03	nd	0,29	nd
<i>Ponto 5</i>	10,09	16,29	10,44	0,12	0,10	nd	nd	0,02	0,06	0,34	62,47	nd	nd	nd
<i>Ponto 6</i>	18,11	10,94	8,91	0,08	0,12	nd	0,03	nd	0,04	0,44	61,23	nd	0,10	nd

*nd: não detectado

Aplicando-se de 10 pulsos (46A), observa-se que no ponto 1, localizado fora da cratera, não foram detectados oxigênio e nitrogênio, mas no ponto 2 localizado na borda da cratera a presença desses elementos foi observada. O ponto de maior concentração de oxigênio é o ponto 2 na borda da cratera e os pontos de maior concentração de nitrogênio são os pontos 2 e 5 que se situam na borda e no interior da cratera, respectivamente. Apesar de o mapeamento por EDS para essa cratera não ter indicado alteração na quantidade de carbono presente, observa-se uma maior concentração desse nos pontos 1 e 2 que correspondem à superfície normal da amostra e borda da cratera, respectivamente. O manganês foi detectado somente nesses mesmos pontos (1 e 2) e não no interior da cratera, o que leva a crer que a composição do manganês também foi alterada, provavelmente devido à ablação desse constituinte. A concentração de ferro é praticamente constante, com exceção do ponto 2 onde é menor do que nos outros pontos, o que reforça a hipótese de que o anel de coloração ferrugem em torno da amostra pode se tratar de óxido de ferro.

Já para a cratera de 100 pulsos (cratera 46B), o manganês foi detectado em todos os pontos embora tenha apresentado uma concentração maior no ponto 4 situado fora da cratera. A concentração de carbono foi praticamente constante em todos os pontos, com exceção do ponto 3 situado no exterior da cratera que como mostra o mapeamento anterior corresponde a pontos de maior concentração de elementos leves. Nitrogênio também é encontrado nesse ponto, mas não foi detectado no ponto 4 também situado fora da cratera. Oxigênio não foi detectado somente no ponto 1 e 2, pontos que se situam na borda da cratera, e a menor concentração foi encontrada no ponto 6 que fica no interior da cratera.

Hermann e Dutouquet [140], realizaram um estudo sobre as reações que ocorrem durante o processo de ablação empregando alvos de carbono, alumínio e titânio puros. Nesse estudo, eles afirmam que radicais CN têm um potencial de

ionização maior que os radicais AlO e TiO e portanto os radicais CN se formam em regiões do plasma de elevada temperatura onde os radicais AlO e TiO não existem. De uma maneira grosseira, se estendermos essa conclusão para todos os óxidos e carbetos/nitretos e para a nossa matriz, especificamente, podemos dizer que as diferenças de distribuição de carbono, nitrogênio e oxigênio ocorrem porque os compostos derivados desses elementos são gerados em diferentes regiões do plasma. Os carbetos e nitretos seriam formados no interior do plasma que tem uma temperatura mais elevada e por isso tendem a se depositar mais para o interior da cratera e os óxidos se formam na parte externa do plasma que é mais fria e, portanto, tendem a se depositar ao redor da cratera.

Analisando os mapeamentos pode-se concluir que as análises LIBS, em atmosfera ambiente, provocam alteração na composição química da amostra e que essa alteração pode variar dependendo do número de pulsos de laser incididos no mesmo local da superfície da amostra. Até que ponto essa alteração na composição química pode influenciar os resultados de medidas quantitativas ainda não é conhecido, assim como, a química do plasma é pouco conhecida.

V. CONCLUSÕES

Um instrumento TRELIBS foi construído empregando, basicamente, um laser do tipo Nd:YAG, um policromador echelle e um detector ICCD. A troca do sistema coletor de radiação emitida por uma lente de curta distância focal, na terceira montagem (última configuração estudada), repercutiu em melhoria na coleta da radiação, gerando sinais de emissão mais reprodutíveis e mais intensos. Além disso, o arranjo óptico vertical dessa montagem permite o trabalho com amostras sólidas na forma de pós e líquidos.

O instrumento construído mostrou-se útil para determinações qualitativas e quantitativas. Como exemplo de aplicação quantitativa, manganês foi determinado em amostras de aço acalmado obtendo-se previsões satisfatórias para a maioria das amostras.

O tempo de atraso demonstrou ser um parâmetro de vital importância para as medidas na modalidade TRELIBS. Ele opera como um seletor para eliminar a radiação de fundo nos primeiros instantes de vida do plasma e também para obter um espectro com uma menor quantidade de raias espectrais. Porém, um tempo de atraso muito alto pode comprometer as intensidades das raias de interesse e conseqüentemente a qualidade das determinação quantitativas.

O emprego de uma temperatura mais baixa do resfriador do ICCD (*Peltier*) garantiu linhas de base mais bem comportadas, devido à diminuição do ruído térmico e radiação de fundo. A temperatura de -10°C , a menor temperatura alcançada pelo resfriador, foi escolhida para a análise quantitativa e avaliação de outros parâmetros.

A distância foco-amostra demonstrou exercer influência na determinação quantitativa. Mudanças na distância foco-amostra provocaram alterações na relação sinal/ ruído da raia de manganês escolhida para determinação quantitativa, definindo-se como melhor condição a distância foco-amostra de -0,5 cm.

Para o tempo de integração a melhor condição definida foi de 5 μ s. Depois desse valor a relação sinal/ruído para a raia de manganês não sofreu aumento significativo. O tempo de atraso foi definido em 2 μ s e depois desse valor, conforme aumenta-se o tempo de atraso a relação sinal/ ruído diminui drasticamente.

O ganho do MCP apresentou um máximo de relação sinal/ruído no valor de 100. Depois desse ponto a relação sinal/ ruído cai e volta a subir perto no ganho de 200. Esse comportamento é difícil de explicar, mas pode estar relacionado com os processos de temporização do detector (*gating*).

A co-adição de pulsos não apresentou melhoria na relação sinal/ruído, não implicando em melhora na análise quantitativa. Provavelmente isso se deve ao fato de que a incidência dos pulsos de laser na amostra provoca alterações físicas na superfície da amostra e na composição química da cratera e das suas imediações. Essa alteração na superfície e na composição química das amostras foi comprovada empregando MEV e EDS como ferramentas, mas não se sabe até que ponto isso pode interferir nas análises quantitativas.

Escolhendo-se as melhores condições encontradas para cada parâmetro (distância foco-amostra: -0,5 cm, tempo de atraso: 2 μ s, tempo de integração: 5 μ s, ganho do MCP: 100) estudado foram construídas curvas analíticas para manganês em aços acalmados. Essas curvas apresentaram

uma tendência não-linear, mas são reprodutíveis e permitiram a determinação de manganês na faixa de 0,214 a 0,939 %, com erros em torno de 2 a 16 %.

Um estudo da energia do pulso de laser mostrou que esse problema pode ser amenizado pela utilização de energias mais baixas, especificamente 35 mJ ao invés de 110 mJ, utilizada nos primeiros ensaios.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Song, K, Lee, Y.I. and Sneddon, J.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **1997**, 32, 183.
 2. Noll, R., *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 214.
 3. Leon J. Radziemski, L.J.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2002**, 57, 1109.
 4. Einstein, A.; *Phys. Z.* **1917**, 18, 121.
 5. Shawlow, A.L.; Townenes, C.H.; *Phys. Rev.* **1958**, 112, 1940.
 6. Maiman, T.H.; *Nature* **1960**, 187, 493.
 7. Javan, A.; Bennett, W.R.; Herriott, D.R.; *Phys Rev. Lett.* **1961**, 6, 106.
 8. Geusic, J.E.; Marcos, H.M ; Van Uitert, L.G.; *App. Phys. Lett.* **1964**, 4, 182.
 9. Hall, R.N.; Fenner, G.E.; Kingsley, J.D.; Soltys, T.J.; Carlson, R.O.; *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 9, 366.
 10. Brech, F.; Cross, L.; *Appl. Spectrosc.* **1962**, 16, 59.
 11. Maker, P.D.; Terhune, R.W.; Savage, C.M.; *Proceedings of Third International Conference on Quantum Electronics* **1964**, 2, 1559.
 12. Zel'dovich, Y.B.; Raizer, Y.P.; *Sov. Phys. JEPT* **1965**, 20, 772.
 13. Ready, J. F.; *Effects of High-Power Laser Radiation* **1971**, Academic Press, New York.
 14. Winefordner, J.D.; Gornushkin, I.B.; Correll, T.; Gibb, E.; Smith, B.W.; Omenetto; N.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2004** , 19 , 1061.
 15. Zel'dovich, Y.B.; Raizer, Y.P.; *Sov. Phys. JEPT* **1965**, 20, 772.
-

16. Radziemski, L.J.; Loree, T.R.; Cremers, D.A.; Hoffman, N.M.; *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1246.
 17. Cremers, D.A.; Radziemski, L.J.; *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1252.
 18. Misiolek, A.W. Palleschi, V., and Schechter, I. eds, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
 19. Sneddon, J.; Lee, Y-III.; Song, K.; *Advances in Atomic Spectroscopy*, vol.7, Capitulo 6, 287, 2002.
 20. Russo, R.E.; Mao, X.L.; Liu, C.; Gonzalez, J.; *J. Anal. At. Spectrom* **2004**, *19*, 1084.
 21. Vadillo, J.M.; Romero, F.; Rodrigues, C.; Laserna, J.J.; *Surf. Interface Anal.* **1999**, *27*, 1009.
 22. Aragón, C.; Aguilera, J.A.; Peñalba, F.; *Appl. Spectrosc.* **1999**, *10*, 1259.
 23. Florek, S., Haisch, C., Okruss, M, Becker-Ross, H., *Spectrochim. Acta. Part B* **2001**, *56*, 1027.
 24. Detalle, V., Heon, R., Sabsabi, M., St-Onge, L., *Spectrochim. Acta. Part B* **2001**, *56*, 795.
 25. Sabsabi, M; Heon,R; St-Onge, L, *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, *60*, 1211.
 26. Cremers, D.A.; Radziemski, L.J., *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Wiley & Sons, New York, **2006**.
 27. Lee, W.B; Wu, J. Y.; Lee, Y.I.; Sneddon, J.; *Appl. Spectrosc. Reviews* **2004**, *39*, 27.
 28. Baudalet, M.; Guyon, L.; Yu, J.; Wolf, J.P.; Amodeo, T.; Frejafon, E.; Laloï, P.; *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*,8.
 29. Barbini, R.; Colao, F.; Lazic, V.; Fantoni, R.; Palucci, A.; Angelone, M.; *Spectrochim. Acta Part B* **2002**, *57*, 1203.
-

30. Lazic, V.; Barbini, R.; Colao, F.; Fantoni, R.; Palucci, A.; *Spectrochim. Acta Part B* **2001**, 56, 807.
 31. Su, F.C; Feng, S; Singh, J.P; Yueh, F; Rigsby III, J.T; Monts, D.L; Cook, R.L., *Glass Technol.* **2000**, 41, 16.
 32. Colao, F.; Fantoni, R.; Lazic, V.; Spizzichino, V.; *Spectrochim. Acta Part B.* **2002**, 57, 1219.
 33. Anzano, J.M.; Villoria, M.A.; Gornushkin, I.B.; Smith, B.W.; Winefordner, J.D.; *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **2002**, 47, 134.
 34. Vadillo, J.M.; Laserna, J.J.; *Spectrochim. Acta Part B* **2004**, 59, 147.
 35. Song, K, Lee, Y.I. and Sneddon, J., *Appl. Spectrosc. Rev.* **2002**, 37, 89.
 36. DeLucia, F. C.; Samuels, A.,C.; Harmon, R.S.; Walters, R.A., McNesby, K.L, LaPointe A, Winkel RJ, Miziolek A.W.; *IEEE Sensors Journal* **2005**, 5, 681.
 37. Blevins, L.G.; Shaddix, C.R.; Sickafoose, S.M.; Walsh, P.M.; *Appl. Optics* **2003**, 42, 6107.
 38. Portnov, A.; Bar, I.; Rosenwaks, S., *J. Lum.* **2003**, 102,408.
 39. [http:// www.osha.gov/SLTC/laserhazards](http://www.osha.gov/SLTC/laserhazards), acessado em dezembro de 2005
 40. Bolger, J.A., *Appl. Spectrosc.*, **2002**, 54, 181-189.
 41. Dudragne, L., Adam, P. and Amoroux, J., *Appl. Spectrosc.*, **1998**,52, 1321-1327.
 42. Russo, R.E; Mao, X.L.; Liu, C. e Gonzalez, J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2004**, 19, 1084-1089.
-

43. Sirven, J.B; Bousquet, B.; Canioni, L.; Sarger, L., *Spectrochim. Acta, Part B*, **2004**, 59,1033-1039.
 44. Corsi, M.; Cristoforetti, G.; Hidalgo, M.; Legnaioli, S.; Palleschi, V.; Salvetti, A.; Tognoni, E.; Vallebona, C.; *Appl. Geochem.* **2006**, 21, 748.
 45. Scaffidi, J.; Angle, M.S.; Cremers, D.A.; *Analytical Chemistry* 1, pg.25, 2006
 46. Bogaerts, A.; Chen, Z.Y.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, 60,1280.
 47. Kleinbauer, J.; Knappe, R.; Wallenstein, R.; *Top. Appl. Phys.* **2004**, 96, 9.
 48. Reid, G. D.; Wynne, K. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R. A., ed.; John Wiley & Sons: Chichester, **2000**, pp. 13644-13670.
 49. Skoog, D.A., Holler, F.J. & Nieman, T.A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5º. ed., Porto Alegre/São Paulo, Artmed - Bookman (2002), 836 pp.;
 50. *Brilliant/Brilliant b Instruction Manual*, Quantel , 5º edição, Capítulo I, , Janeiro **2002**, França, p. 3-6
 51. Kleinbauer, J.; Knappe, R.; Wallenstein, R.; *Top. Appl. Phys.* **2004**, 96, 9.
 52. Bordui, P. F.; Fejer, M. M.; *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1993**, 23, 321.
 53. Sasaki, T.; Mori, Y.; Yoshimura, M.; Yap, Y. K.; Kamimura, T.; *Mat. Sci. Eng. R* **2000**, 30, 1.
 54. Cabalín, L. M.; Laserna, J. J.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1998**, 53, 723.
 55. Gómez, C.; Costela, A.; García-Moreno, I.; Sastre, R.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 2782.
 56. Le Drogoff, B.; Margot, J.; Vidal, F.; Chaker, M.; Sabsabi, M.; Johnston, T. W.; Barthélemy, O.; *Plasma Sources Sci. Technol.* **2004**, 13, 223.
-

-
57. Zeng, X.; Mao, X.; Greif, R.; Russo, R. E.; *Proc. SPIE* **2004**, 5448, 1150.
 58. Le Drogoff, B.; Chaker, M.; Margot, J.; Sabsabi, M.; Barthélemy, O.; Johnston, T. W.; Laville, S.; Vidal, F.; *Appl. Spectrosc.* **2004**, 58, 122.
 59. Body, D.; Chadwick, B. L.; *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, 72, 1625.
 60. Neuhauser, R. E.; Ferstl, B.; Haisch, C.; Panne, U.; Niessner, R.; *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, 70, 3519.
 61. Sabsabi, M.; Héon, R.; St-Onge, L.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, 60, 1211.
 62. Barnard, T. W.; Crockett, M. J.; Ivaldi, J. C.; Lundberg, P. L.; *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1225.
 63. Hiddemann, L.; Uebbing, J.; Ciocan, A.; Dessenne, O.; Niemax, K.; *Anal. Chim. Acta.* **1994**, 283, 152.
 64. Harrison, G. R.; *J. Opt. Soc. Am.* **1949**, 39, 522.
 65. Bauer, H. E.; Leis, F.; Niemax, K.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1998**, 53, 1815.
 66. Haisch, C.; Panne, U.; Niessner, R.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1998**, 53, 1657.
 67. Boss, C.B.; Fredeen, K.J.; *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*, 2^o edicao, Perkin Elmer, **1997**, USA.
 68. Gomba, J. M.; Ângelo, C. D.; Bertuccelli, D.; Bertuccelli, G.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2001**, 56, 695.
 69. Parede, M.; Kurniawan, H.; Tjia, M. O.; Ikezawa, K.; Maruyama, T.; Kagawa, K.; *Appl. Spectrosc.* **2001**, 55, 1229.
 70. Huang, J. S.; Ke, C. B.; Huang, L. S.; Lin, K. C.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2002**, 57, 35.
-

-
71. Lindblom, P.; *Anal. Chim. Acta.* **1999**, 380, 353.
 72. Bauer, H. E.; Leis, F.; Niemax, K.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1998**, 53, 1815.
 73. *User's Guide to the Andor iStar, Andor Technology*, versão 4, Section 2, **2004**, p.1-3
 74. Sabsabi, M.; Detalle, V.; Harith, M. A.; Tawfik, W.; Imam, H.; *Appl. Optics* **2003**, 42, 6094.
 75. Tanaka, T; Nishu, K; Nabekawa, H; Hayashi, H.; *ISIJ Int.* **2006**, 46, 1318.
 76. Ghazy, S.E.; El-Shazly, R.M.; El-Shahawi, M.S.; Al-Hazmi, G. A. A.; El-Asmy, A. A.; *J. Iranian Chem. Soc.* **2006**, 3, 140.
 77. Iwata, J.; Watanabe, K.; Itagaki, M.; *Bunseki Kagaku* **2006**, 55,473.
 78. Ishida, T.; Akiyoshi, T.; Sakashita, A.; Fujimoto, K.; Chino, A.; *Bunseki Kagaku* **2006**, 55,229.
 79. Liang, P.; Liu, Y.; Guo, L.; *J. Anal. At. Spectrom* **2004**, 19, 1006.
 80. Yamane, T.; Ishikawa, H.; Tanaka, T.; *ISIJ Int.* **2004**, 44, 698.
 81. Yamaguchi, H; Itoh, S; Hasegawa, S; Ide, K.; Kobayashi, T.; *Tetsu to Hagane* **2004**, 90, 48.
 82. Kobayashi, T.; Hasegawa, S.I.; Itoh, S.; Ide, K.; Yamaguchi, H.; Yamada, K.; *Tetsu to Hagane* **2004**, 90, 86.
 83. Smith, R.D.; Landis, G.P.; Maroff, I.; Olson, D.L.; Wildeman, T.R.; *Welding Journal* **2001**, 80, 115S.
 84. Asano, H.; Inoue, Y.; Itabashi, H; *ISIJ Int.* **2003**, 43, 1863.
 85. Sakuragawa, A.; Taniai, T.; Uzawa, A.; *Tetsu to Hagane* **2003**, 89, 927.
-

86. Asano, H.; Itabashi, H.; Kawamoto, H.; *Tetsu to Hagane* **2003**, 89, 935.
 87. Merson, S.; Evans, P.; *J. Anal. At. Spectrom* **2003**,18, 372.
 88. Fujimoto, K.; Shimura, M.; Satoh, S.; *Tetsu to Hagane* **2002**, 88, 285.
 89. Gao, J.Y.; *Spectroscopy and Spectral Analysis* **2002**, 22, 320.
 90. Duan, XC; McLaughlin, RL; Brindle, ID; et al. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**,17, 227.
 91. Takada, K.; Ashino, T.; Itagaki, T.; *Bunseki Kagaku* **2001**, 50, 383.
 92. Itagaki, T.; Ashino, T.; Takada, K.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 368,344.
 93. Giacomelli, M.B.O.; Ganzarolli, E.M.; Curtius, AJ *Spectrochim. Acta, Part B* **2000**, 55,525.
 94. Seki, T.; Takigawa, H; Hirano, Y; Ishibashi, Y.; Oguma, K.; *Anal. Sci.* **2000**, 16, 513.
 95. Li, M.M.; Wang, YJ *Chinese J. of Anal Chem.* **2000**, 28, 428.
 96. Giacomelli, M.B.O.; da Silva, J.B.B.; Curtius, A.J. *Mikrochim. Acta* **1999**, 132,25.
 97. Ishiyama, T; Tanaka, T.; *Journal of the Japan Institute of Metals* **1999**, 63, 515.
 98. Hasegawa, S.; Kobayashi, T.; Hasegawa, R.; *Journal of the Japan Institute of Metals* **1998**, 62, 1163.
 99. Giacomelli, MBO; da Silva, JBB; Curtius, A.J.; *Talanta* **1998**, 47, 877.
 100. Curtius, A.J.; *Quimica Nova* **1998**, 21, 253.
 101. Tokalioglu, S.; Kartal, S.; Elci, L.; *Mikrochim. Acta* **1997**, 127, 281.
-

-
102. Sun, H.W.; Yang, L.L.; Zhang, D.Q.; Sun, J.M.; *Talanta* **1997**, 44, 1979.
103. Duffy, M.; Thomas, R.; *Atom. Spectrosc.* **1996**, 17,128.
104. Sun, J.Y.; Chen, X.G.; Hu, Z.D; *Bulletin des Societes Chimiques Belges* **1995**, 104, 415.
105. Kuss, H.M.; Bossmann, D.; Muller, M.; *Atomic Spectrosc.* **1994**, 15,148.
106. Sturm, V.; Peter, L.; Noll, R.; *Appl. Spec.* **2000**, 54, 1275.
107. Sturm, V.; Vrenegor, J.; Noll, R.; Hemmerlin, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 451.
108. Vrenegor, J.; Noll, R.; Sturm, V.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, 60, 1083.
109. Aragón, C.; Aguilera, J.A.; Peñalba, F.; *Appl. Spectrosc.* **1999**, 10, 1259.
110. Lopez-Moreno, C.; et al.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, 20, 552.
111. Hemmerlin, M.; Meiland, R.; Falk, H.; Wintjens, P.; Paulard, L.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2001**, 56, 661.
112. Bassiotis, I.; Diamantopoulou, A.; Giannoudakos, A.; Roubani-Kalantzopoulou F.; Kompsitas, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, 56, 671.
113. Khater, M.A.; van Kampen, P.; Costello, J.T.; Mosnier, J-P; Kennedy, E.T.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, 33, 2252.
114. Khater, M.A.; Costello, J.T.; Kennedy, E.T.; *Appl. Spectrosc.* **2002**, 56, 970.
115. Balzer, H.; Hölters, S.; Sturm, V.; Noll, R.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 234.
-

-
116. Balzer, H.; Hoehne, M.; Noll, R.; Sturm, V.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 225.
117. Noll, R.; Mönch, I.; Klein, O.; Lamott, A.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, 60, 1070.
118. Bulajic, D.; et al.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2002**, 57, 1181.
119. Palanco, S.; Laserna, J.J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 1321.
120. Peter, L.; Sturm, V.; Noll, R.; *Applied Optics* **2003**, 30, 6199.
121. Gruber, J.; Heitz, J.; Strasser, H.; Bäuerle, D.; Ramaseder, N.; *Spectrochim. Acta Part B.* **2001**, 56, 685.
122. Gruber, J.; Heitz, J.; Arnold, N.; Bäuerle, D.; Ramaseder, N.; Meyer, W.; Hochörtler, J.; Koch, F.; *Appl. Spectrosc.* **2004**, 58, 457.
123. Hubmer, G.; Kitzberger, R.; Mörwald, K.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 219.
124. <http://metals.about.com/library/bldef-Aluminum-Killed-Steel.htm> acessado em janeiro de 2005.
125. <http://www.metal-mart.com/Dictionary/dictletk.htm> acessado em janeiro de 2005.
126. Bergamin, F.º H.; Krug, F.J.; Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta* 1986, **190**, 177.
127. Hagen, K.; Hammerschmid, P.; Cure; OPI; Bollen, T.P.C.; *Stahl Und Eisen* **1975**, 95, 398.
128. Dulski, T.R.; Raybeck, R.M.; *Anal. Chem.* **1969**, 41, 1025.
129. Furuya, K.; Okuyama, S.; Tachikaw, T.; Kamada, H.; *Talanta* **1968**, 15, 327.
130. Speight, G.E.; *Journal of the Iron and Steel Institute* **1948**, 160, 390.
-

-
131. Coutinho, C.A.; Arruda, E.C.; Etrusco, G.S.P.; *Metalurgia-ABM* **1983**, 39, 87.
132. Coutinho, C.A.; Azevedo, J.C.; Arruda, E.C.; *Metalurgia-ABM* **1981**, 37, 683.
133. Tran, M.; Smith, B.W.; Hahn, D.W.; Winefordner, J.D.; *Appl. Spectrosc.* **2001**, 55, 1455.
134. Amador-Hernández, J.; Garcia-Ayuso, L.E.; Fernández-Romero, J.M.; Luque de Castro, M.D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 587.
135. Castle, B.C.; Talabardon, k.; Smith, B.W.; Winefordner, J.D.; *Appl. Spectroscopy* 52, 5, 1998, 549.
136. Rieger, G.W.; Taschuk, M.; Tsui, Y.Y.; Fedosejevs, R.; *Appl. Spectrosc.* **2002**, 56, 689.
137. Bredice, F.; Borges, F.O.; Sobral, H.; Villagran-Muniz, M.; Di Rocco, H. O.; Cristoforetti, G.; Legnaioli, S.; Palleschi, V.; Pardini, L.; Salvetti, A.; Tognoni, E.; *Spectrochim. Acta Part B* **2006**, 61, 1294.
138. Koch, S.; Garen, W.; Müller, M.; Neu, W.; *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* **2004**, 79, 1071.
139. Harris, R.D.; Cremers, D.A.; Ebinger, M.H.; Bluhm, B.K.; *Appl. Spec.* **2004**, 58, 770.
140. Martin, M.Z.; Wullschleger, S.T.; Garten Jr., C.T.; Palumbo, A.V.; *Appl. Opt.* **2003**, 42, 2072.
141. Herman, J; Dutouquet; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1999**, 32, 2707.
-