



UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEBORAH DEAH ASSIS CARNEIRO

**UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA CF-LIBS PARA ANÁLISES  
ESPECTROSCÓPICAS EM LIGAS METÁLICAS**

Boa Vista - RR

2019

DEBORAH DEAH ASSIS CARNEIRO

**UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA CF-LIBS PARA ANÁLISES  
ESPECTROGRÁFICAS EM LIGAS METÁLICAS**

Texto dissertativo apresentado como pré-requisito para obtenção de título de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima. Área de Concentração: Física de Plasmas.

Orientador: Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias

Boa Vista - RR

2019

## AGRADECIMENTOS

Não poderia deixar de agradecer primeiramente, ao professor Eliel Eleutério Farias por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa e por sempre estar disponível para me orientar e ter acreditado na realização deste trabalho;

Aos professores Gildo de Holanda e Fábio Borges do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense pelo apoio no desenvolvimento de todo o trabalho. Também aos colegas do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) que nos ajudaram na preparação das amostras analisadas nesse trabalho.

Ao meu amigo Emerson Amorim, que me apresentou e incentivou entrar no programa de pós-graduação em física.

À minha mãe Gislaine e minha esposa Bárbara que sempre acreditaram no meu potencial e me deram suporte para que eu pudesse concluir o curso com sucesso.

Finalmente, aos membros da banca por terem aceitado a ler este trabalho e participar da banca de avaliação.

Aquele que não conhece a verdade é simplesmente um ignorante, mas aquele que a conhece e diz que é mentira, este é um criminoso.

(Bertolt Brecht)

## RESUMO

A técnica espectroscópica LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) baseia-se na análise do espectro de luz do plasma gerado por laser. Pode ser usado para identificação de elementos químicos e também para quantificá-los. O objetivo desse trabalho é utilizar a técnica CF-LIBS para quantificar amostras metálicas em massa atômica e volume buscando a melhor forma de se obter bons resultados, como a inserção de argônio no experimento e a análise da auto absorção das linhas. Foram analisadas ligas de estanho e chumbo manipuladas em laboratório com diferentes concentrações e também uma amostra certificada de cobre, cromo, níquel e silício (BM-180). As amostras de chumbo e estanho continham concentrações que variavam de 15% a 85%, num total de cinco amostras. Foram feitos experimentos utilizando o aparato experimental LIBS em todas as amostras para obter os espectros das linhas. A partir disso, foram feitos os cálculos de temperatura, densidade e concentração baseando-se nas equações de Saha-Boltzmann e do CF-LIBS. Além disso, foi observado o critério de auto absorção das linhas e as linhas que foram auto absorvidas foram corrigidas para que não interferissem no resultado final. Como resultado foram obtidos números muito próximos dos valores reais das amostras. Nas amostras de Sn e Pb as maiores incertezas encontradas foram 13.435% em massa atômica e 12.111% em volume, na amostra que continha 85% de Sn e 15% de Pb, ambos os valores no elemento Pb. Para a amostra BM-180, a maior incerteza foi em volume, no valor de 29.648% no elemento Cr. Os resultados obtidos foram satisfatório, uma vez que os resultados foram muito próximos da realidade, comprovando que o CF-LIBS pode ser uma excelente ferramenta no cálculo das concentrações.

**Palavras-chaves:** CF-LIBS, Saha-Boltzmann, auto absorção, concentração, amostras metálicas

## ABSTRACT

The Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technique is based on the analysis of the laser-generated plasma light spectrum. It can be used to identify chemical elements as well as to quantify them. The aim of this work is to use the CF-LIBS technique to quantify metal samples in atomic mass and volume seeking the best way to obtain good results, such as the insertion of argon in the experiment and the analysis of the self absorption of the lines. Were analyzed laboratory manipulated tin and lead alloys with different concentrations and a certified sample of copper, chromium, nickel and silicon (BM-180). The lead and tin samples contained concentrations ranging from 15% to 85% in a total of five samples. Experiments were performed using the LIBS experimental apparatus on all samples to obtain the line spectra. From this, temperature, density and concentration calculations were made based on the Saha-Boltzmann and CF-LIBS equations. In addition, the self-absorption criteria of the lines were observed and the lines that were self-absorbed were corrected so as not to interfere in the final result. As a result, very close numbers were obtained from the actual sample values. In the samples of Sn and Pb the greatest uncertainties found were 13.435% atomic mass and 12.111% by volume in the sample containing 85% Sn and 15% Pb, both values in the Pb element. BM-180, the largest uncertainty was in volume, at 29.648% in element Cr. The results obtained were satisfactory, since the results were very close to reality, proving that CF-LIBS can be an excellent tool for calculating concentrations.

**Keywords:** CF-LIBS, Saha-Boltzmann, self-absorption, concentration, metal samples

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Princípio do LIBS em fases . . . . .	16
Figura 2 – Emissão de um fóton. a) Elétron em seu estado natural. b) Excitação do elétron. c) Volta ao estado natural e emissão do fóton . . . . .	17
Figura 3 – Espectro genérico de uma amostra . . . . .	17
Figura 4 – Aparato experimental do LIBS . . . . .	18
Figura 5 – Calibração do comprimento de onda . . . . .	19
Figura 6 – Calibração radiométrica . . . . .	20
Figura 7 – Variação da temperatura (a) e densidade (b) no tempo . . . . .	22
Figura 8 – Linhas auto-absorvidas de Al I . . . . .	22
Figura 9 – Plot de Boltzmann para Pb I . . . . .	24
Figura 10 – Plot de Saha-Botzamann para Pb . . . . .	25
Figura 11 – Densidade espectral por comprimento de onda dos perfis Gaussiano, Lorentziano e Voigt . . . . .	27
Figura 12 – Comparação do espectro de Pb com (1) e sem (2) a atmosfera de Ar . . . . .	28
Figura 13 – Esquema aparato experimental para LIBS . . . . .	31
Figura 14 – Arduino NANO . . . . .	33
Figura 15 – Motores de passo comerciais . . . . .	33
Figura 16 – Alinhamento das bobinas do motor de passo . . . . .	34
Figura 17 – Ponte H genérica . . . . .	34
Figura 18 – <i>Shield</i> ponte H . . . . .	35
Figura 19 – Saída digital <i>Q-switch</i> . . . . .	35
Figura 20 – Esquemático e <i>board</i> do controle do motor de passo . . . . .	36
Figura 21 – Controle do motor de passo finalizado . . . . .	36
Figura 22 – Motor de passo acoplado ao goniômetro . . . . .	37
Figura 23 – Amostras de Sn e Pb em diferentes concentrações . . . . .	39
Figura 24 – Amostras (a) 50%Sn50%Pb, (b) 100%Sn e (c) 100%Pb . . . . .	39
Figura 25 – Integração das linhas . . . . .	40
Figura 26 – Cálculo da densidade eletrônica da liga 50%Sn 50%Pb . . . . .	41
Figura 27 – Espectro da amostra BM-180 retirada sem (a) e com (b) a pluma de argônio . . . . .	42
Figura 28 – Identificação das linhas de Cr II do espectro . . . . .	42
Figura 29 – Cálculo iterativo da temperatura . . . . .	43
Figura 30 – Linhas $H_{\alpha}$ das amostras de Sn e Pb . . . . .	48
Figura 31 – Temperatura do chumbo . . . . .	48
Figura 32 – Temperatura do estanho . . . . .	49
Figura 33 – Comparação das temperaturas do chumbo . . . . .	51
Figura 34 – Equações lineares para as amostras 1 e 2 . . . . .	52

Figura 35 – Equações lineares para as das amostras 3, 4 e 5 . . . . .	53
Figura 36 – Gráficos das concentrações das amostras . . . . .	57
Figura 37 – Cálculo da densidade eletrônica da liga BM-180 . . . . .	59
Figura 38 – Temperatura Cu e Cr . . . . .	59
Figura 39 – Plot Saha-Boltzmann para Cu e Cr após correção . . . . .	61
Figura 40 – Coeficientes $b_s$ da amostra BM-180 . . . . .	62
Figura 41 – Concentrações em volume da amostra BM-180 . . . . .	64
Figura 42 – Coeficientes $b_s$ da amostra BM-180 sem correção de auto absorção . . . . .	64
Figura 43 – Comparação entre os resultados do CF-LIBS da amostra BM-180 . . . . .	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massa das ligas de Sn e Pb a partir das concentrações atômicas . . . . .	38
Tabela 2 – Dados do ajuste Voigt de uma linha . . . . .	40
Tabela 3 – Concentrações atômicas a partir das massas das ligas de Sn e Pb . . . . .	45
Tabela 4 – Concentrações em massa das ligas de Sn e Pb . . . . .	46
Tabela 5 – Dados das linhas de Sn e Pb analisadas . . . . .	46
Tabela 6 – Níveis de incerteza das probabilidades de transição . . . . .	47
Tabela 7 – Intensidade das linhas analisadas de Sn e Pb . . . . .	47
Tabela 8 – Cálculo das densidades eletrônicas das amostras de Sn e Pb . . . . .	48
Tabela 9 – Cálculo da temperatura média das amostras . . . . .	49
Tabela 10 – Cálculo dos coeficientes de auto-absorção das amostras de Sn e Pb . . . . .	50
Tabela 11 – Correção da auto absorção das amostras de Sn e Pb . . . . .	51
Tabela 12 – Cálculo da temperatura média corrigida das amostras . . . . .	52
Tabela 13 – Cálculo ns da amostra 1 (85%Sn 15%Pb) . . . . .	53
Tabela 14 – Cálculo ns da amostra 2 (70%Sn 30%Pb) . . . . .	53
Tabela 15 – Cálculo ns da amostra 3 (30%Sn 70%Pb) . . . . .	54
Tabela 16 – Cálculo ns da amostra 4 (15%Sn 85%Pb) . . . . .	54
Tabela 17 – Cálculo ns da amostra 5 (50%Sn 50%Pb) . . . . .	54
Tabela 18 – Cálculo das concentrações da amostra 1 (85%Sn 15%Pb) . . . . .	54
Tabela 19 – Cálculo das concentrações da amostra 2 (70%Sn 30%Pb) . . . . .	55
Tabela 20 – Cálculo das concentrações da amostra 3 (30%Sn 70%Pb) . . . . .	55
Tabela 21 – Cálculo das concentrações da amostra 4 (15%Sn 85%Pb) . . . . .	55
Tabela 22 – Cálculo das concentrações da amostra 5 (50%Sn 50%Pb) . . . . .	55
Tabela 23 – Comparação dos valores de concentrações da amostra 1 (85%Sn 15%Pb) . . . . .	56
Tabela 24 – Comparação dos valores de concentrações da amostra 2 (70%Sn 30%Pb) . . . . .	56
Tabela 25 – Comparação dos valores de concentrações da amostra 3 (30%Sn 70%Pb) . . . . .	56
Tabela 26 – Comparação dos valores de concentrações da amostra 4 (15%Sn 85%Pb) . . . . .	56
Tabela 27 – Comparação dos valores de concentrações da amostra 5 (50%Sn 50%Pb) . . . . .	56
Tabela 28 – Dados das linhas analisadas da liga BM-180 . . . . .	58
Tabela 29 – Cálculo dos coeficientes de auto absorção da amostra BM-180 . . . . .	60
Tabela 30 – Correção da auto absorção da amostra BM-180 . . . . .	60
Tabela 31 – Cálculo ns da amostra BM-180 . . . . .	62
Tabela 32 – Cálculo das concentrações da amostra BM-180 . . . . .	63
Tabela 33 – Comparação dos valores de concentrações da amostra BM-180 . . . . .	63
Tabela 34 – Cálculo ns da amostra BM-180 . . . . .	65
Tabela 35 – Comparação dos valores de concentrações da amostra BM-180 . . . . .	65
Tabela 36 – Cálculo da temperatura do plasma sem correção de auto absorção (amostra 1) . . . . .	73

Tabela 37 – Cálculo da temperatura do plasma sem correção de auto absorção (amostra 2)	73
Tabela 38 – Cálculo da temperatura do plasma sem correção de auto absorção (amostra 3)	74
Tabela 39 – Cálculo da temperatura do plasma sem correção de auto absorção (amostra 4)	74
Tabela 40 – Cálculo da temperatura do plasma sem correção de auto absorção (amostra 5)	75
Tabela 41 – Cálculo da temperatura do plasma sem correção de auto absorção (BM-180)	75
Tabela 42 – Cálculo da temperatura do plasma com correção de auto absorção (amostra 1)	76
Tabela 43 – Cálculo da temperatura do plasma com correção de auto absorção (amostra 2)	76
Tabela 44 – Cálculo da temperatura do plasma com correção de auto absorção (amostra 3)	77
Tabela 45 – Cálculo da temperatura do plasma com correção de auto absorção (amostra 4)	77
Tabela 46 – Cálculo da temperatura do plasma com correção de auto absorção (amostra 5)	78
Tabela 47 – Cálculo da temperatura do plasma com correção de auto absorção (BM-180)	78
Tabela 48 – Cálculo do coeficiente $b_s$ (amostra 1)	79
Tabela 49 – Cálculo do coeficiente $b_s$ (amostra 2)	79
Tabela 50 – Cálculo do coeficiente $b_s$ (amostra 3)	80
Tabela 51 – Cálculo do coeficiente $b_s$ (amostra 4)	80
Tabela 52 – Cálculo do coeficiente $b_s$ (amostra 5)	81
Tabela 53 – Cálculo do coeficiente $b_s$ (BM-180)	81

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	13
2	ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUZIDO POR LASER . . . . .	15
2.1	<i>LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY - LIBS</i> . . . . .	15
2.1.1	Calibração do aparato experimental . . . . .	18
2.2	<i>CALIBRATION FREE - LIBS</i> . . . . .	20
2.2.1	Intensidade de uma linha espectral . . . . .	26
2.2.2	Densidade eletrônica no plasma . . . . .	28
2.2.3	Correção da auto absorção . . . . .	29
3	APARATO EXPERIMENTAL . . . . .	31
3.1	DISPOSITIVO DE ROTAÇÃO DA AMOSTRA . . . . .	32
4	EXPERIMENTO . . . . .	38
4.1	LIGAS ESTANHO E CHUMBO . . . . .	38
4.2	LIGA DE COBRE, CROMO, NÍQUEL E SILÍCIO . . . . .	41
5	ANÁLISE DE DADOS . . . . .	45
5.1	LIGAS ESTANHO E CHUMBO . . . . .	45
5.1.1	Concentração das amostras . . . . .	45
5.1.2	Configurações e intensidades das linhas . . . . .	46
5.1.3	Densidade eletrônica e temperatura do plasma . . . . .	47
5.1.4	Correção da auto absorção . . . . .	49
5.1.5	Cálculo da concentração (CF-LIBS) . . . . .	52
5.2	LIGA DE COBRE, CROMO, NÍQUEL E SILÍCIO . . . . .	57
5.2.1	Configurações e intensidades das linhas . . . . .	57
5.2.2	Densidade eletrônica e temperatura do plasma . . . . .	58
5.2.3	Cálculo da concentração (CF-LIBS) . . . . .	61
5.2.4	CF-LIBS sem correção de auto absorção . . . . .	64
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS . . . . .	67
	REFERÊNCIAS . . . . .	68
	APÊNDICE A – EQUAÇÕES UTILIZADAS . . . . .	72
A.1	Cálculo da temperatura do plasma . . . . .	72
A.2	Cálculo do coeficiente linear $b_s$ . . . . .	72

<b>APÊNDICE B – TEMPERATURA SEM CORREÇÃO DE AUTO ABSORÇÃO . . . . .</b>	<b>73</b>
<b>APÊNDICE C – TEMPERATURA COM CORREÇÃO DE AUTO ABSORÇÃO . . . . .</b>	<b>76</b>
<b>APÊNDICE D – CÁLCULO DO COEFICIENTE LINEAR <math>b_g</math> . . . . .</b>	<b>79</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século XIX os cientistas já sabiam que os elementos emitiam luz de cores diferentes. Com o avanço da teoria atômica eles descobriram que essas cores variavam de acordo com o número atômico do elemento (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

De fato, cada átomo ou íon emite uma linha espectral que é característica apenas desse átomo ou íon. É como se o espectro fosse a impressão digital desse elemento. Alguns elementos, por exemplo o rubídio, o célio e o gálio, foram descobertos por espectroscopia (COWAN, 1981).

Espectroscopia é o estudo da emissão ou absorção de luz emitida pelos átomos e íons de uma amostra. Essa técnica começou a ser utilizada no século XIX e desde então se mostra eficiente na caracterização dos materiais através do espectro, que é diferente para cada elemento (COWAN, 1981).

A espectroscopia atômica é essencial na área de plasmas, pois o diagnóstico ótico pode ser empregado em diversas áreas, por exemplo a caracterização de ligas metálicas e determinação da composição de estrelas. Apesar da existência de estudos nessa área, ainda encontramos lacunas a serem preenchidas, pois ainda existem informações desconhecidas de elementos químicos (FARIAS, 2011) e técnicas que precisam estar em constante melhora para garantir o correto uso da espectroscopia na identificação e quantificação de elementos.

O plasma é um dos estados da matéria que pode ser produzido em altas temperaturas e uma de suas características é ser uma fonte de luz espectral. Há alguns meios clássicos para produção desse tipo de espectro, como a fonte espectral Theta Pinch (CAVALCANTI; FARIAS, 2009), o reator Tokamak (MITSURU, 2010) ou fontes de descargas elétricas AC e DC.

Porém, com a invenção do laser no início dos anos 60, o potencial da espectroscopia aumentou quando os espectroscopistas observaram que um pulso de laser em determinado elemento produzia um pequeno plasma no ar (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006), o plasma produzido por laser (LPP) (BORGES, 2007).

Dentre as vantagens da utilização do laser em medidas estão alta flexibilidade e velocidade de análise dos dados. Por essas razões, a aplicação do laser cresceu muito nos últimos anos, sendo introduzido em áreas como tecnologia da produção, engenharia de processos, garantia da qualidade, tecnologia ambiental e ciências da vida (FARIAS et al., 2016).

Na formação de plasmas gerados por laser temos que o diâmetro do foco de laser é de ordem de 0.1mm e a fluência do laser na superfície da amostra superior a  $10^{13}W/cm^{-3}$  (BORGES, 2007). O LPP é aquecido a uma temperatura entre 1000K e 1500K e uma densidade eletrônica entre  $10^{16}$  a  $10^{18}cm^{-3}$  (NOLL, 2012).

Uma técnica bastante utilizada da espectroscopia é o LIBS (*Laser-induced Breakdown Spectroscopy*) ou LIPS (*Laser-induced Plasma Spectroscopy*), onde é usado um pulso de laser de alta potência e uma lente focal para gerar o plasma que vaporizará uma pequena parte da amostra. A luz emitida por esse plasma é coletada e enviada a um espectrômetro que dispersa

essa luz, um detector registra esses sinais e um computador digitaliza e mostra os resultados em sua tela (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006). Vários tipos de laser podem ser usados para LIBS, sendo o mais comum o tipo de estado sólido, onde o meio ativo é um bastão de Nd:YAG (*Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet*). Este meio ativo é “bombardeado” com luz oriunda de uma lâmpada *flash* (“*flashlamp*”), operado no modo *Q-switch* para gerar pulsos de laser de alta energia com duração de nano-segundos (NOLL, 2012).

Dentre os métodos de análise qualitativo em LIBS, temos o *Calibration Free* – LIBS (CF-LIBS). O CF-LIBS é um procedimento para determinar a composição de uma amostra baseado num modelo teórico onde o plasma está em equilíbrio termodinâmico local (LTE) (definiremos LTE em capítulos posteriores) eliminando a necessidade de se ter várias curvas de calibração do elemento a ser estudado (DONG, 2015).

Essa técnica tem sido praticada por vários autores, analisando diferentes tipos de componentes, por exemplo materiais oxidáveis (PRAHER et al., 2010) e soluções aquosas congeladas (BORGES et al., 2018). A técnica também tem sido diversificada como o uso de algoritmo genético para determinar a temperatura do plasma (DONG, 2015), modelos de correção de linhas auto-absorvidas (BULAJIC et al., 2001) e utilização de um ponto e múltiplas linhas de calibração (OP-MLC) (HAO et al., 2018). Também há estudos aplicando a técnica em Marte usando simulações de solos desse planeta e comparando com microscopia eletrônica de varredura de materiais, fornecendo uma precisão 20% melhor em todos os elementos primários e 60% nos elementos secundários (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

Nossos estudos têm como objetivo utilizar o método CF-LIBS para quantificar amostras. Inicialmente foram feitos experimentos utilizando amostras de chumbo e estanho manipuladas em laboratório com diferentes concentrações. Posteriormente foram feitos os mesmos procedimentos em uma amostra certificada composta por cobre, níquel, silício e cromo com objetivo de confirmar o método como um meio eficiente de quantificação de elementos químicos presentes em materiais.

Essa dissertação está dividida em seis capítulos, sendo este o primeiro. O capítulo dois irá abordar a definição de LIBS e como é aplicada a técnica CF-LIBS. Em seguida, no terceiro capítulo há informações sobre o aparato experimental bem como o desenvolvimento de um dispositivo de rotação da amostra. O capítulo quatro fica reservado para mostrar como o experimento foi realizado e como os cálculos foram feitos. Finalizando o trabalho, no quinto capítulo será feita a análise de dados e apresentação dos resultados e no capítulo seis temos as considerações finais da pesquisa.

## 2 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUZIDO POR LASER

### 2.1 LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY - LIBS

A técnica LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy* – Espectroscopia de *Breakdown* Induzida por Laser) ou LIPS (*Laser Induced Plasma Spectroscopy*) é baseada na emissão de potentes pulsos de laser em uma amostra com energia suficiente para gerar o plasma, que vaporiza uma pequena parte dessa amostra. O espectro emitido pela pluma desse plasma revela informações que podem identificar e quantificar os elementos presentes no material (MEDINA, 2010).

As características do plasma formado dependem da intensidade e comprimento de onda do laser, a duração do pulso e das características do material da amostra (MEDINA, 2010). Tipicamente, usa-se um pulso laser de 5 a 20 nano-segundos de largura temporal focado na amostra (FARIAS, 2011). A irradiância do laser deve ser alta o suficiente para gerar rupturas nas ligações atômicas e iniciar o processo de excitação e ionização das partículas (OSPINA, 2016). Esse valor deve ser maior que  $10^8 \text{ W/cm}^2$  (FARIAS et al., 2016). Esse é o fenômeno *breakdown* que consiste em uma reação em cadeia onde um elétron livre é acelerado pelo campo elétrico do laser e colide com outro átomo, ionizando-o e gerando um novo elétron livre, que colidirá com outro átomo, repetindo-se o processo sucessivamente, produzindo um efeito de avalanche (OSPINA, 2016).

A remoção de material de uma superfície sólida de forma explosiva é o fenômeno de ablação. Esse processo é dividido em quatro etapas: aquecimento, vaporização, massa ablacionada e onda de choque. No momento que o feixe laser incide na superfície, a sua energia é absorvida por seus elétrons, aumentando a energia cinética deles. Consequentemente a energia cinética dos elétrons aumenta e eles começam a colidir com a rede cristalina, aumentando sua vibração provocando o aquecimento da área focada (OSPINA, 2016).

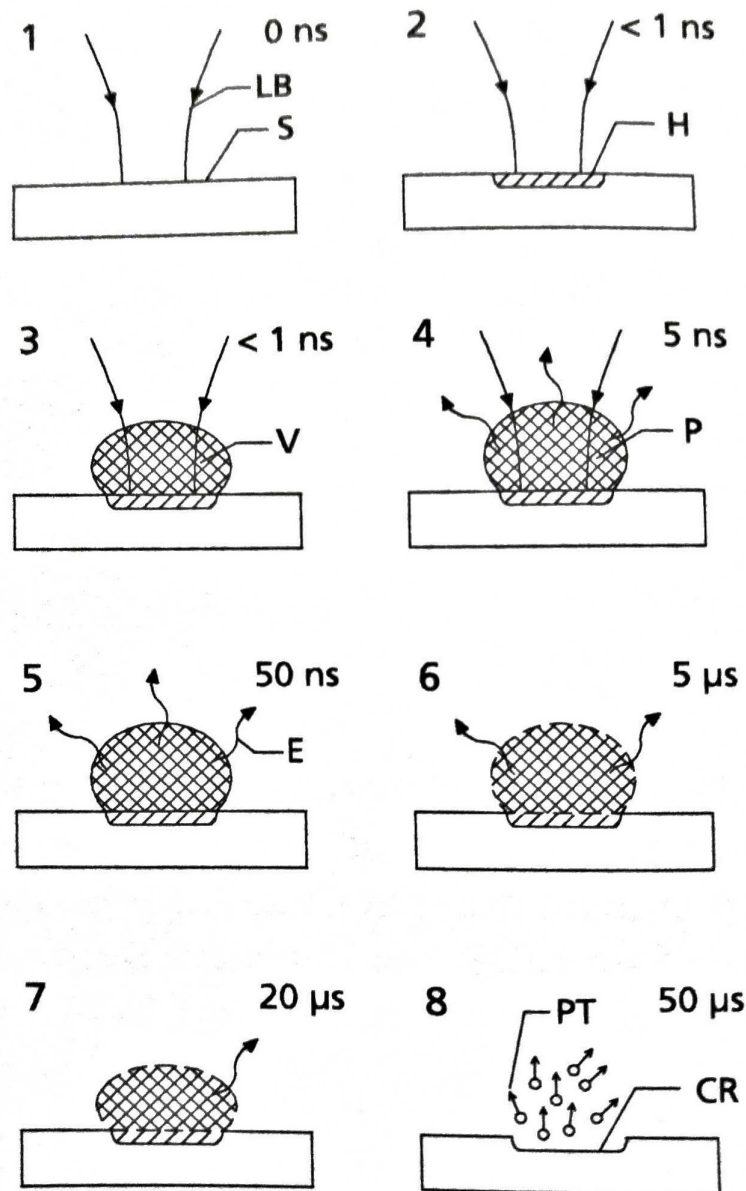
Com a absorção de energia do feixe, as partículas superam a energia de ligação entre as moléculas fazendo com que ocorra a vaporização dos átomos instantaneamente. A região vaporizada se expande de forma explosiva, fragmentando o material e ejetando partículas que se juntam ao vapor formando uma massa ablacionada. Logo em seguida o vapor, junto com uma parte do material fragmentado, se condensa e forma partículas ou precipitados na região próxima ao alvo do feixe laser (OSPINA, 2016).

Outro efeito que se observa quando o feixe laser acerta o alvo é o som, que é gerado pela explosão que acontece na superfície do alvo devido ao aumento de temperatura e pressão no local. Essa explosão gera uma onda de choque ultrassônica que se pode escutar como um “clique” (OSPINA, 2016).

A figura 1 mostra em oito fases o princípio do LIBS descrito acima. No primeiro momento, o laser (LB) é focado na amostra (S) a ser analisada. Em seguida, a energia de radiação (H) é depositada na amostra, o material começa a evaporar (V) e o plasma (P) é

formado, levando a excitação dos constituintes (E) e emitindo radiação espontânea que será detectada pelo espectrômetro. Entre as fases 5 e 7 acontece o decaimento do plasma e a fase 8 mostra a formação da cratera (CR), que é gerada quando a amostra é sólida.

Figura 1 – Princípio do LIBS em fases



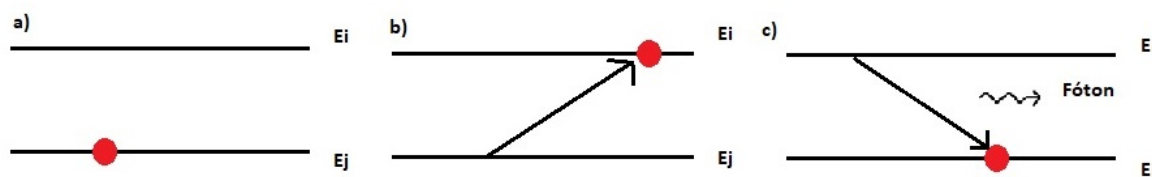
Fonte: Noll (2012).

Voltando ao espectro emitido pelo plasma formado com a incidência do laser, esse é criado porque os elétrons se excitam (figura 2) e passam para um nível de maior energia ( $E_i$ ) e posteriormente decaem para um nível de menor energia ( $E_j$ ). Essa transição emite um fóton, o qual é único e fornece informações sobre o elemento químico dependendo do elétron envolvido e os níveis de energia que esse elétron transitou (SOUSA et al., 2016).

De acordo com Ospina (2016), a energia desse fóton é dada pela equação 2.1:

$$h\nu_{ij} = E_i - E_j \quad (2.1)$$

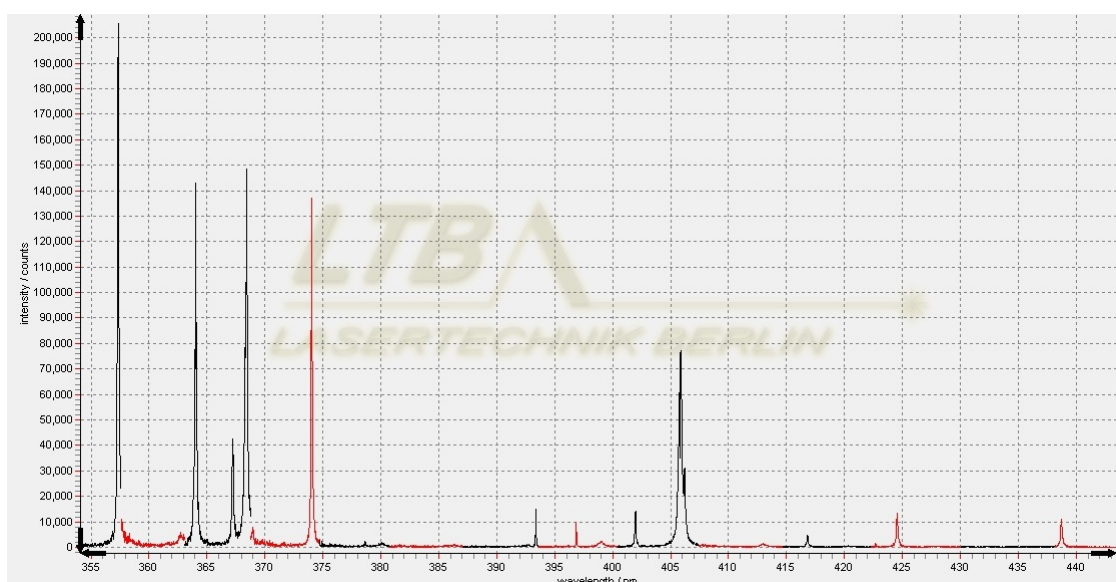
Figura 2 – Emissão de um fóton. a) Elétron em seu estado natural. b) Excitação do elétron. c) Volta ao estado natural e emissão do fóton



Fonte: A autora (2018).

O fóton de cada elemento químico é diferente e o registro desse fóton permite identificar os elementos que uma amostra contém (SOUSA et al., 2016). Depois de várias acumulações, obtém-se um espectro com vários comprimentos de onda e intensidades, de acordo com os elementos da amostra, como mostrado na figura 3.

Figura 3 – Espectro genérico de uma amostra



Fonte: A autora (2018).

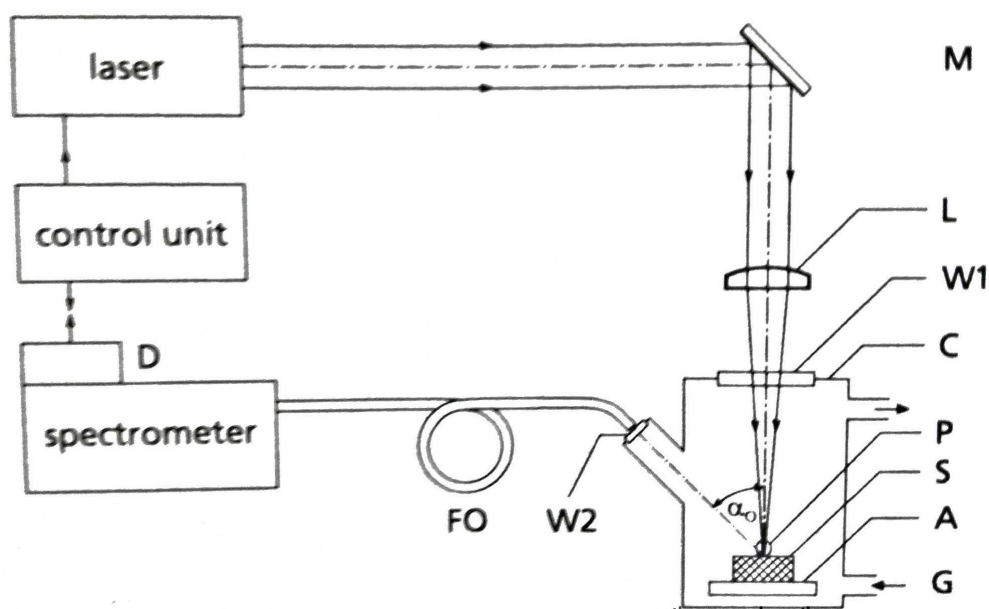
A técnica LIBS é uma poderosa ferramenta de análise na detecção de elementos químicos em amostras, podendo ser aplicada em líquidos, sólidos e gases e em várias áreas do conhecimento, a exemplo de análise de ligas metálicas, objetos arqueológicos, óleos vegetais e solos. Isso deve-se ao fato da aplicação da técnica ser bastante simples, não sendo necessário realizar um pré-tratamento das amostras e possibilitando a análise em tempo real de materiais em ambientes hostis, caracterizados por altas temperaturas, radiação perigosa, presença de resíduos tóxicos ou em situações arriscadas. Além disso, a técnica apresenta mínima destruição da amostra, normalmente algo em torno de 20 a 200 nanograma, com uma cratera típica de 1 a 2 micrômetros de profundidade e 100 micrômetros de diâmetro (FARIAS et al., 2016).

Dentre outras vantagens dessa técnica, também temos a possibilidade de utilizar fontes de laser com comprimentos de onda diversos (BORGES, 2007). A análise utilizando a técnica

LIBS é feita normalmente usando um laser com uma chave *Q-switch* que controla a duração do pulso, geralmente na faixa de 5 a 50ns e energias variando de 50 a 1000mJ. O comprimento de onda pode variar do infravermelho ao ultravioleta. Lasers que trabalham no infravermelho produzem plasmas com temperatura mais elevadas e os que trabalham na faixa ultravioleta provocam uma remoção maior do material (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

O aparato experimental necessário para o uso da técnica consiste em um laser, uma unidade de controle (*control unit*), um conjunto de espelhos (M) a fim de definir o caminho do feixe de luz, lentes focais (L), uma câmara de medida (C) onde ficará a amostra (S) (o uso não é obrigatório) e uma fibra ótica (FO) para transmitir a medida da radiação ao espectrômetro (*spectrometer*), como é possível observar na figura 4 (NOLL, 2012).

Figura 4 – Aparato experimental do LIBS



Fonte: Noll (2012).

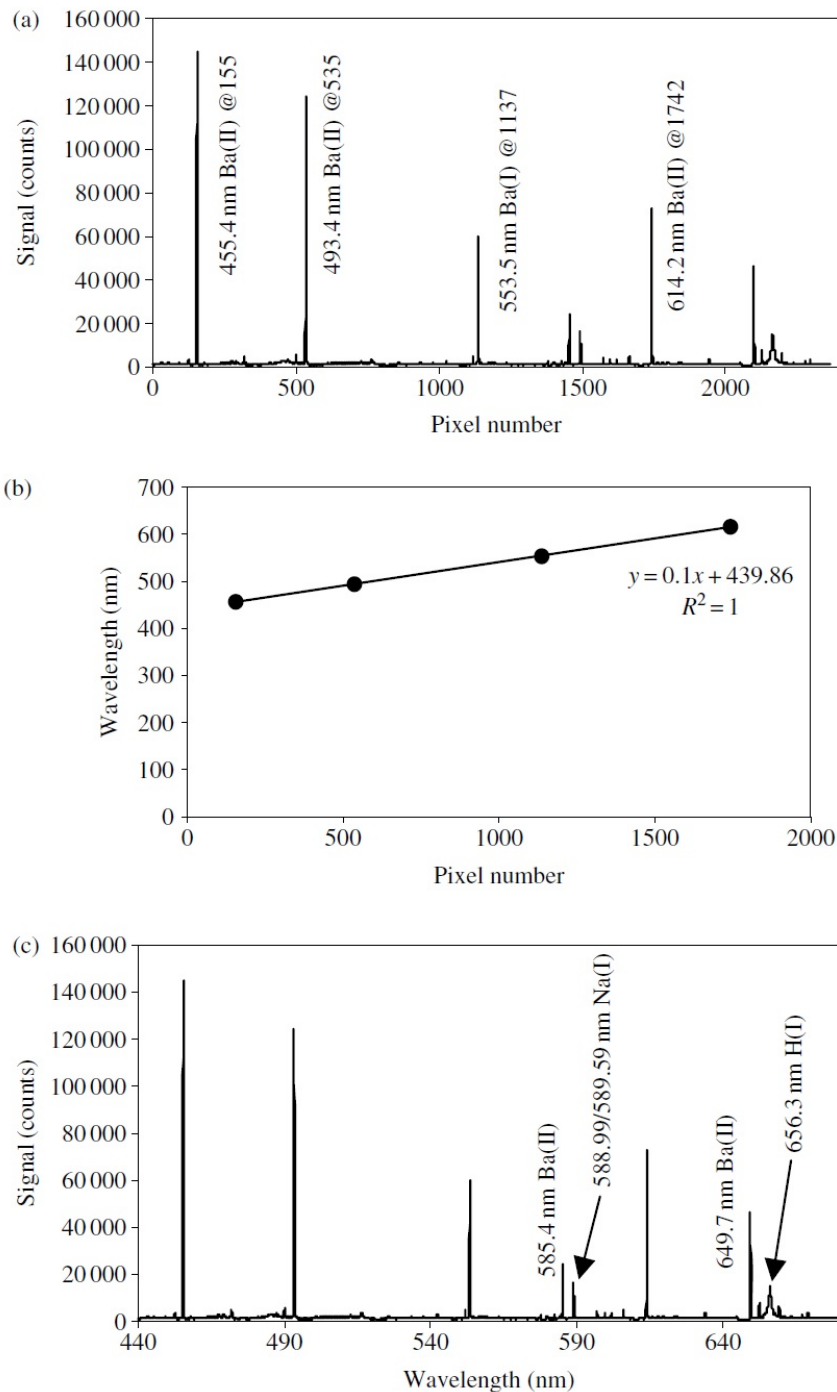
### 2.1.1 Calibração do aparato experimental

Para fazer a associação de uma linha emitida a um elemento particular é necessário que o seu comprimento de onda seja conhecido com uma certa precisão. Portanto, o aparato experimental deve ser calibrado corretamente para uma identificação de linhas mais precisa. Um método de calibração usual utiliza uma lâmpada de mercúrio, que é uma fonte compacta e estável, onde o espectro é gravado usando a mesma configuração experimental usada para gravar o espectro LIBS. Para calibração, são necessárias pelo menos duas linhas de comprimento de onda conhecidas, idealmente dos dois extremos do espectro (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

Ao se considerar apenas duas linhas, supomos que a dispersão permanece linear na faixa espectral e uma simples interpolação linear pode ser feita utilizando comprimento de onda versus posição no plano focal. Uma solução melhor é identificar linhas em várias posições de

modo que um polinômio possa ser ajustado para corrigir a dispersão não linear. A partir do ajuste, cada número de pixel é convertido em um comprimento de onda correspondente (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006). Na figura 5 há um exemplo de calibração de comprimento de onda, onde quatro linhas são escolhidas para a interpolação (a), gerando uma reta comprimento de onda x número de pixel (b) e logo em seguida o resultado da correspondência da calibração (c).

Figura 5 – Calibração do comprimento de onda

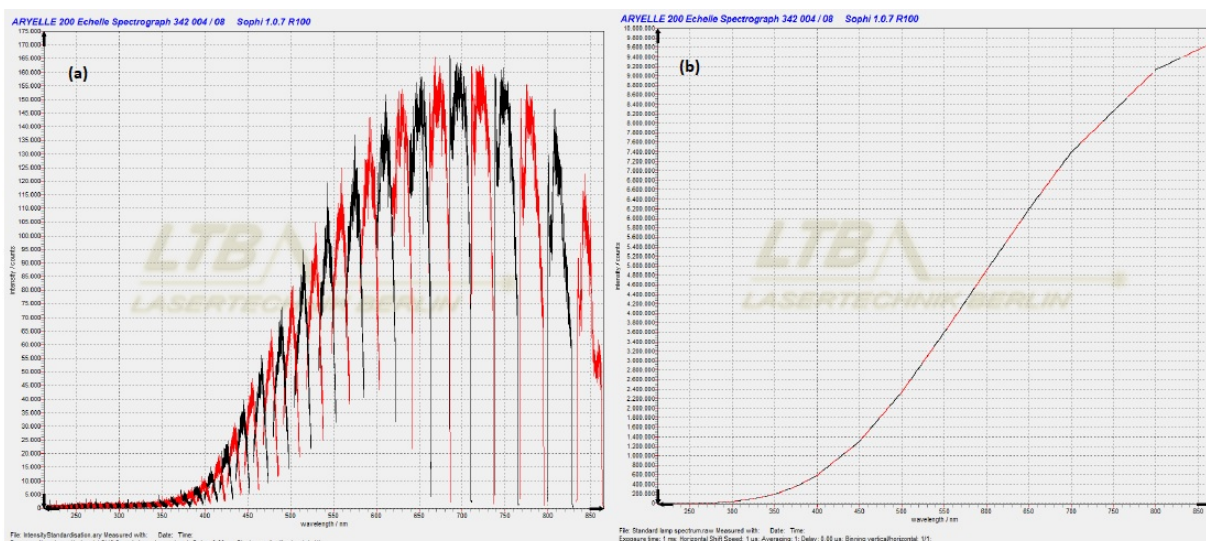


Fonte: Cremers e Radziemski (2006).

A espectroscopia baseia-se na transferência de radiação óptica de uma amostra para o receptor (espectrógrafo). Portanto, é necessário que se tenha quantidade e qualidade de energia e/ou fluxo de radiação observado. A calibração radiométrica faz com que a resposta do detector melhor se adeque às condições que a amostra se encontra, buscando um resultado condizente com a realidade através do fluxo de radiação emanado da amostra (WYATT, 1978).

Para se fazer a calibração radiométrica utilizando o espectrômetro ARYELLE-*Butterfly*, é necessário que se obtenha o espectro de uma fonte de luz contínua que pode ser uma lâmpada de deutério e/ou halogênio. Através do espectro captado dessa fonte de luz, o programa Sophi cria uma linha padrão de intensidade que irá ser utilizada como comparação para todos os experimentos feitos com as configurações realizadas. A figura 6 apresenta o espectro de uma fonte de luz contínua (a) e o mesmo espectro corrigido através do padrão de intensidade (b) utilizado na calibração radiométrica (LASERTECHNIK-BERLIN, 2014).

Figura 6 – Calibração radiométrica



Fonte: Lasertechnik-Berlin (2014).

Por meio das informações expostas nos parágrafos anteriores, percebe-se a importância da calibração do aparato experimental. Quando este encontra-se calibrado corretamente, pode-se afirmar com certeza que os experimentos realizados apresentam resultados condizentes com a realidade e assim aplicar os princípios do LIBS sem problemas. O aparato experimental deve ser calibrado periodicamente para garantir a excelência dos resultados obtidos. Unidades de controle avançadas como o LIBS-Control da *Lasertechnik Berlin* (LTB) já possuem configuração de fábrica para que o usuário possa fazer essa calibração sem dificuldades (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

## 2.2 CALIBRATION FREE - LIBS

CF-LIBS é o procedimento para determinar a composição de uma amostra baseado num modelo teórico onde o plasma está em equilíbrio termodinâmico. Deste modo, não é necessário

haver as curvas de calibração, porém, é necessário que se obtenha precisamente a temperatura do plasma e sua densidade. A desvantagem do método é o efeito de auto absorção das linhas que ocorre nos elementos de maior concentração (BORGES et al., 2018). Na maioria das vezes, esse método é utilizado na análise de sólidos como ligas de alumínio, ferro, aço e cobre, artefatos arqueológicos, vidros, solos, pedras, meteoritos, dentre outros. Mas também encontramos na literatura uso em composição do ar e líquidos (TOGNONI et al., 2007).

Segundo Borges et al. (2018), para que a técnica funcione é necessário que atenda três requisitos, simultaneamente:

1. A ablação da amostra deve ser estequiométrica, ou seja, o plasma gerado pela ação do laser deve conter a mesma composição da amostra;
2. O plasma deve estar em equilíbrio termodinâmico local (LTE) durante a aquisição ótica;
3. O plasma deve ser óticamente fino para garantir que as linhas do espectro não sejam auto absorvidas.

O estado de equilíbrio termodinâmico local (LTE) é o estado onde as populações e velocidades ainda podem ser descritas pelas relações de equilíbrio, descritas pelas equações de Maxwell, Boltzmann e Saha. Nesse estado, considera-se que os processos de colisão dominam sobre os processos radioativos, o que permite desprezar as perdas de energia por radiação (OSPINA, 2016).

Estas condições são alcançadas num estado estacionário, porém, no plasma induzido por laser isso não acontece, pois o plasma é criado em poucos nanossegundos e em alguns microssegundos já se apaga. Porém, deve-se considerar o momento em que ele alcança o estado estacionário. No início da criação do plasma as partículas são aceleradas pelos fortes campos elétricos do feixe de laser, mas com o passar do tempo as velocidades das partículas randomizam pelas colisões, então pode-se calcular a temperatura. Para isso, o plasma gerado deve ser observado num intervalo de tempo em que não haja variação de temperatura considerável, ou seja (2.2)(OSPINA, 2016):

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} \approx 0 \quad (2.2)$$

Paralelamente, observamos que a variação da densidade eletrônica também se estabiliza num certo momento do tempo (2.3).

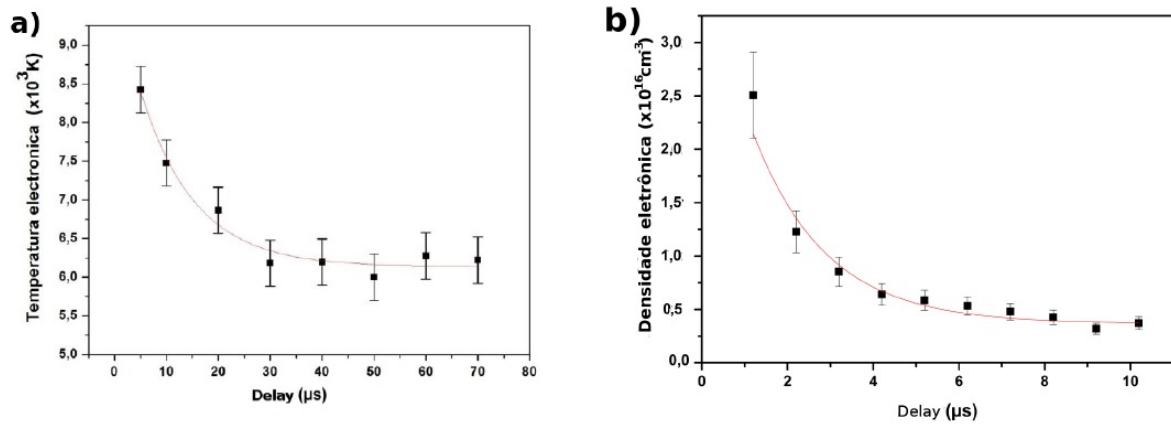
$$\frac{\Delta n_e}{\Delta t} \approx 0 \quad (2.3)$$

Observa-se na figura 7 a variação da densidade e da temperatura eletrônica no tempo, o que nos mostra uma estabilidade dos dois parâmetros após certo período.

O plasma é considerado óticamente fino quando a radiação emitida atravessa e escapa sem sofrer uma absorção ou dispersão significativa. Um plasma de alta densidade absorve suas próprias linhas de emissão. Esse fenômeno é chamado de auto-absorção e é muito observado

nas linhas ressonantes ou que possuem probabilidades de transição muito altas. Quando uma linha é auto absorvida se conclui que o plasma não é ópticamente fino nesse comprimento de onda (OSPINA, 2016).

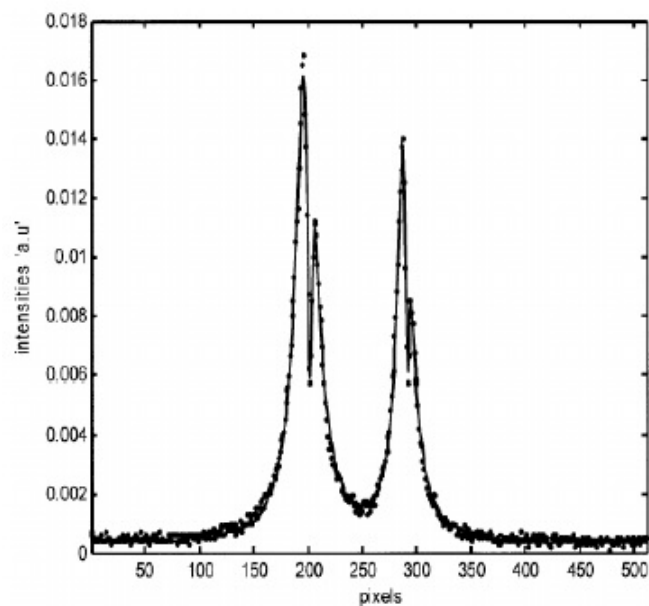
Figura 7 – Variação da temperatura (a) e densidade (b) no tempo



Fonte: Ospina (2016).

Esse fenômeno distorce o perfil e a intensidade da linha, aumentando a sua largura e diminuindo sua altura e isso impacta negativamente no cálculo dos parâmetros do plasma. Dependendo da densidade atômica nas regiões mais frias da pluma do plasma, algumas linhas auto-absorvidas podem apresentar um mínimo central, podendo afetar a interpretação do espectro, mostrando duas linhas distintas (figura 8). Quando essas linhas são utilizadas no cálculo da temperatura, o valor tende a diminuir, não representando o valor real da mesma (OSPINA, 2016).

Figura 8 – Linhas auto-absorvidas de Al I



Fonte: Ospina (2016).

Atendendo esses requisitos, segundo [Dong \(2015\)](#), o método CF-LIBS pode ser descrito pela equação 2.4:

$$I_{ij} = F n_s \frac{A_{ij} g_i}{Q_s(T)} \exp\left(\frac{-E_i}{KT}\right) \quad (2.4)$$

Onde:

- I é a intensidade;
- i e j são índices dos níveis mais altos e mais baixos da transição;
- F é uma constante de determinação da precisão do sistema de detecção espectral;
- $n_s$  é a concentração do elemento;
- $A_{ij}$  é a probabilidade de transição entre os dois níveis;
- $g_i$  é a degenerescência do nível superior;
- $Q_s$  é a função de partição da espécie emissora;
- $E_i$  é a energia do nível superior;
- K é a constante de Boltzmann;
- T é a temperatura do plasma.

Os parâmetros  $A_{ij}$ ,  $g_i$ ,  $Q_s$  e  $E_i$  podem ser obtidos do *National Institute for Standards and Technology* (NIST) e  $F$  e  $T$  são determinados a partir de dados experimentais.

Aplicando o logaritmo natural na equação 2.4 e reorganizando os termos podemos escrevê-la como ([BORGES et al., 2018](#)):

$$\ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij} g_i}\right) = -\frac{E_i}{KT} + \ln\left(\frac{F n_s}{Q_s(T)}\right) \quad (2.5)$$

Simplificando ainda mais a equação 2.4, considera-se que ([BORGES et al., 2016](#)):

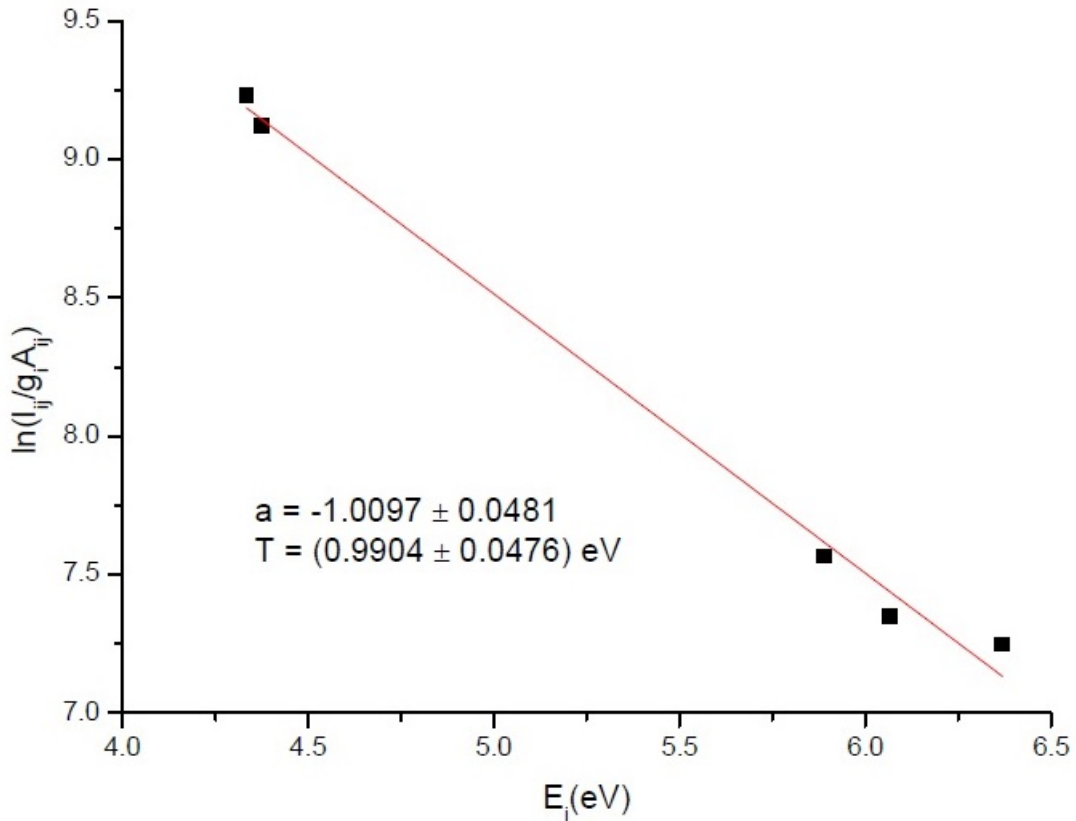
$$y = \ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij} g_i}\right), x = E_i, a = \frac{1}{KT}, b_s = \ln\left(\frac{F n_s}{Q_s(T)}\right) \quad (2.6)$$

Sendo assim, temos uma equação do primeiro grau 2.7 ([OSPINA, 2016](#)):

$$y = -ax + b_s \quad (2.7)$$

Desse modo, obtém-se um gráfico linear XY, o plot de Boltzmann (figura 9), onde a inclinação da reta  $a = \frac{1}{KT}$  nos fornece a temperatura do plasma. Essa equação é válida para dados de uma mesma espécie, porém, é necessário considerar que todas as espécies do plasma se encontram na mesma temperatura ([OSPINA, 2016](#)). A figura 9 nos mostra o plot Boltzmann do chumbo I.

Figura 9 – Plot de Boltzmann para Pb I



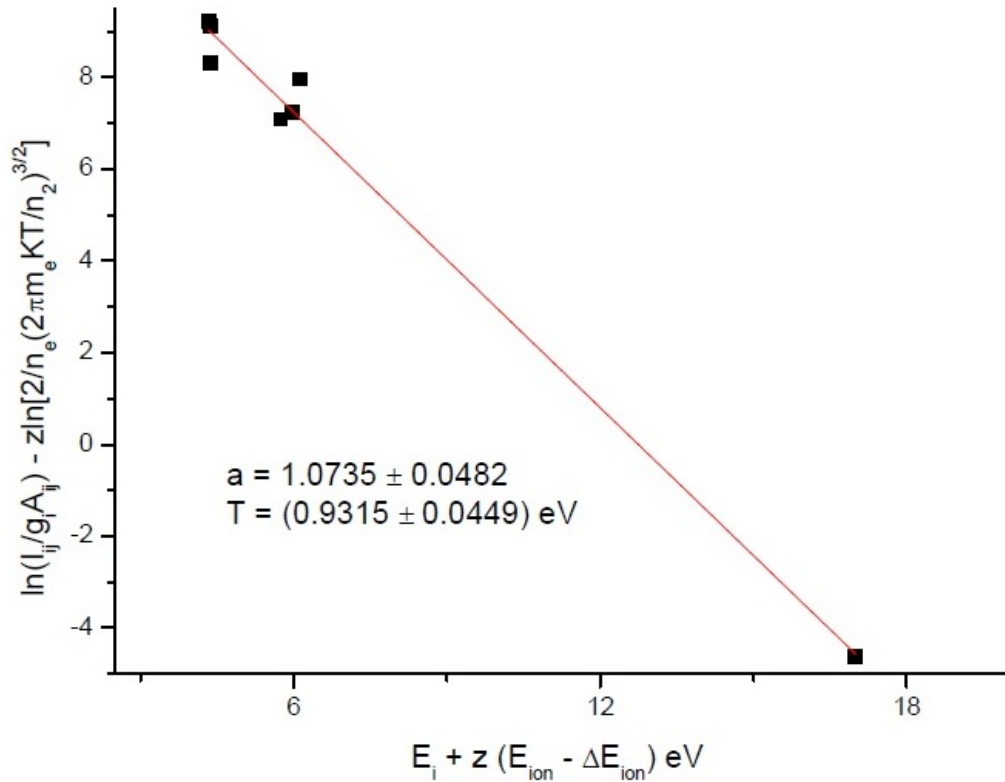
Um outro método para se determinar a temperatura do plasma é o diagrama de Saha-Boltzmann que combina a equação do equilíbrio químico de Saha com a equação do plot de Boltzmann. Da mesma forma que o plot de Boltzmann, há uma equação para o eixo  $x$  e outra para o eixo  $y$  de acordo com as equações 2.8 (OSPINA, 2016):

$$\begin{aligned}
 y &= \ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) - z \ln\left[\frac{2}{n_e} \left(\frac{2\pi m_e K T}{h^2}\right)^{3/2}\right] \\
 x &= E_i + z(E_{ion} - \Delta E_{ion}) \\
 E_{ion} &\approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 k T}\right)^{3/2}
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Onde  $m_e$  é a massa do elétron,  $h$  é a constante de Plank,  $E_{ion}$  é a energia de ionização do átomo,  $e$  é a carga do elétron,  $n_e$  é a densidade eletrônica do plasma e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo.

Nessa equação,  $z = 0$  para átomos neutros e  $z = 1$  para íons, desse modo, caso não haja íons, esse termo é eliminado voltando à equação de Boltzmann. O diagrama é plotado com a presença de dois íons do mesmo átomo. O ajuste de Saha-Boltzmann também é feito de uma forma linear  $y = ax + b_I$  onde  $a$  ainda é  $\frac{1}{kT}$  porém agora esse valor tem a contribuição das informações do átomo e do íon simultaneamente. A figura 10 apresenta o gráfico de Saha-Boltzmann para o elemento chumbo.

Figura 10 – Plot de Saha-Boltzmann para Pb



Fonte: A autora (2019).

Para se encontrar os valores dos coeficientes  $a$  e  $b$  na equação linear da temperatura pode-se usar a regressão linear, através do método dos mínimos quadrados de onde tiramos as equações simplificadas para os parâmetros, de acordo com as equações contidas em 2.9 (HOFFMANN, 2015).

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{\sum X^2 \sum Y - \sum XY}{n \sum X^2 - (\sum X)^2} \\
 b &= \frac{n \sum XY - \sum X \sum Y}{n \sum X^2 - (\sum X)^2},
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Onde o somatório representa a soma de todos os valores de  $X$  e  $Y$  utilizados na análise e  $n$  é o número de elementos utilizado no somatório. Além disso, é possível simplificar a equação de  $a$  considerando 2.10 (HOFFMANN, 2015).

$$a = \frac{\sum Y}{n} - b \frac{\sum X}{n} \quad \text{ou} \quad a = \bar{Y} - b\bar{X} \tag{2.10}$$

De acordo com Downing (2011), para calcular a incerteza ( $\sigma$ ) de  $a$ , e consequentemente a incerteza da temperatura, pode-se utilizar a equação do erro quadrado médio (EQM) 2.11.

$$\begin{aligned}
 EQM &= \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} = \frac{\sum [y_i - (\hat{m}x_i + \hat{b})]^2}{n - 2} \\
 \sigma &= \sqrt{\frac{EQM}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Uma forma de melhorar o método Saha-Boltzmann é utilizar iterações onde um valor de intensidade é fixado e estima-se um valor inicial de temperatura. Após isso, com o ajuste linear sobre todos os pontos retirados dos resultados de  $x$  e  $y$  determina-se um novo valor de temperatura e corrige-se novamente os valores de  $x$  e  $y$ . Repetindo esse processo algumas vezes (cerca de cinco iterações), o método converge um valor de temperatura preciso (OSPINA, 2016).

Sabendo a temperatura do plasma, que deve ser igual para todos os elementos, fixamos o coeficiente angular e encontramos os coeficientes lineares  $b_s$  de cada espécie utilizando novamente as equações do plot Boltzmann e a sua simplificação linear  $y = ax + b_s$ . Através disso, é possível calcular as concentrações das espécies pela equação 2.12 (BORGES et al., 2018):

$$n_s = \frac{Q_s(T)}{F} \exp(b_s) \quad (2.12)$$

Onde o fator experimental  $F$  pode ser obtido através da equação 2.13 uma vez que a soma das concentrações deve ser 100%.

$$\sum_s n_s = \frac{1}{F} \sum_s Q_s(T) \exp(b_s) = 100 \quad (2.13)$$

Quando as linhas dos íons não são detectadas no experimento, é possível calcular a concentração deles a partir da equação de Saha (2.14) (BORGES et al., 2018).

$$\frac{n_{II}}{n_I} = \frac{(2\pi m_e K T)^{3/2}}{n_e h^3} \frac{2Q_s(T)_{II}}{Q_s(T)_I} \exp\left(\frac{-(E_{ion} - \Delta E_{ion})}{K T}\right) \quad (2.14)$$

A concentração total de um elemento é calculada pela soma dos estados neutros e ionizados, indicados pelos índices I e II, respectivamente. Logo,  $n = n_a^I + n_a^{II}$  e a concentração em termos proporcionais de cada elemento pode ser calculada através das equações contidas em 2.16 (TOGNONI et al., 2007):

$$C_a^x = \frac{n_a}{\sum_{a'} n_{a'}} = \frac{(n_a^I + n_a^{II})}{\sum_{a'} n_{a'}}, \quad (2.15)$$

$$C_a^m = \frac{n_a M_a}{\sum_{a'} n_{a'} M_{a'}} = \frac{(n_a^I + n_a^{II}) M_a}{\sum_{a'} n_{a'} M_{a'}}$$

Onde a primeira é o cálculo em termos de fração molar e a segunda em termos de massa.  $M$  é a massa atômica e  $\sum_{a'} n_{a'}$  é equivalente ao termo  $F$  da equação 2.13.

### 2.2.1 Intensidade de uma linha espectral

Como vimos anteriormente na equação 2.5, precisamos da intensidade das linhas para que possamos calcular a concentração dos elementos através do CF-LIBS. Essa intensidade depende da população do seu nível superior quando o elétron é excitado. A densidade espectral de uma linha depende do comprimento de onda, logo, depende da temperatura e das densidades das espécies que formam o plasma (BORGES et al., 2016).

Segundo Borges et al. (2016), o perfil dessas linhas depende dos diversos fenômenos físicos que ocorrem no interior do plasma e podem apresentar três perfis distintos:

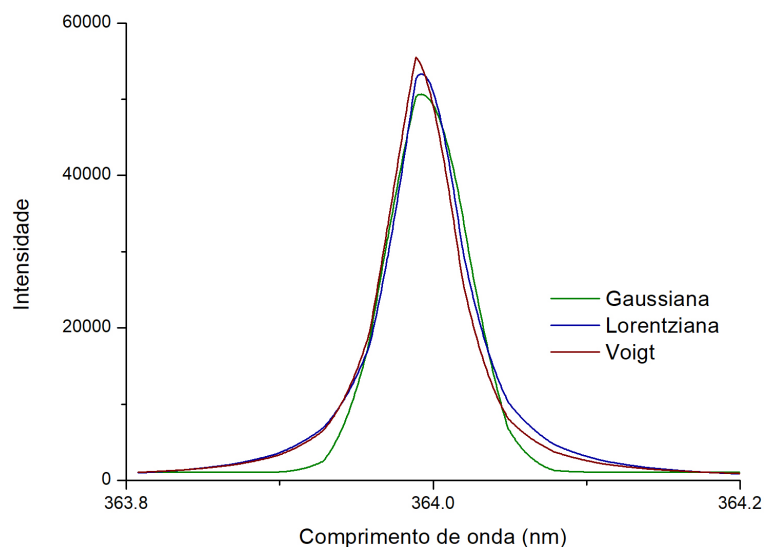
1. Gaussiano: onde o comprimento de onda  $\lambda_o$  tomar o maior valor, será o comprimento de onda central da transição e a largura de meia altura (FWHM) é representado por  $\omega_G$ . Esse perfil está relacionado ao alargamento instrumental do aparelho de medição. Nele, o produto da densidade espectral gaussiana  $S_G(\lambda)$  pelo  $\omega_g$  vale 0,93944.
2. Lorentziano: Descreve o perfil das linhas que foram alargadas por diversos mecanismos, como o efeito Doppler. Aqui, o produto da densidade espectral lorentziana  $S_L(\lambda)$  pelo  $\omega_L$  é 0,63662.
3. Voigt: Como uma linha espectral experimenta vários fenômenos físicos simultaneamente, dificilmente encontra-se um perfil puramente gaussiano ou lorentziano, mas sim uma mescla dos dois. O perfil Voigt é a convolução dos dois outros perfis. Nesse perfil, o comprimento de onda da variável  $x$  é normalizado com o FWHM do perfil gaussiano (equação 2.16) e o parâmetro  $a$  mostra a relação entre as componentes gaussiana e lorentziana (equação 2.17).

$$x = \frac{\sqrt{4\ln 2}(\lambda - \lambda_o)}{\omega_G} \quad (2.16)$$

$$a = \frac{\omega_L\sqrt{2}}{\omega_G} \quad (2.17)$$

A figura 11 apresenta uma linha espectral com os três perfis traçados. Observamos que o perfil Voigt tem sua região central dominada pela gaussiana e as bordas dominadas pela lorentziana (BORGES et al., 2016).

Figura 11 – Densidade espectral por comprimento de onda dos perfis Gaussiano, Lorentziano e Voigt



Fonte: A autora (2019).

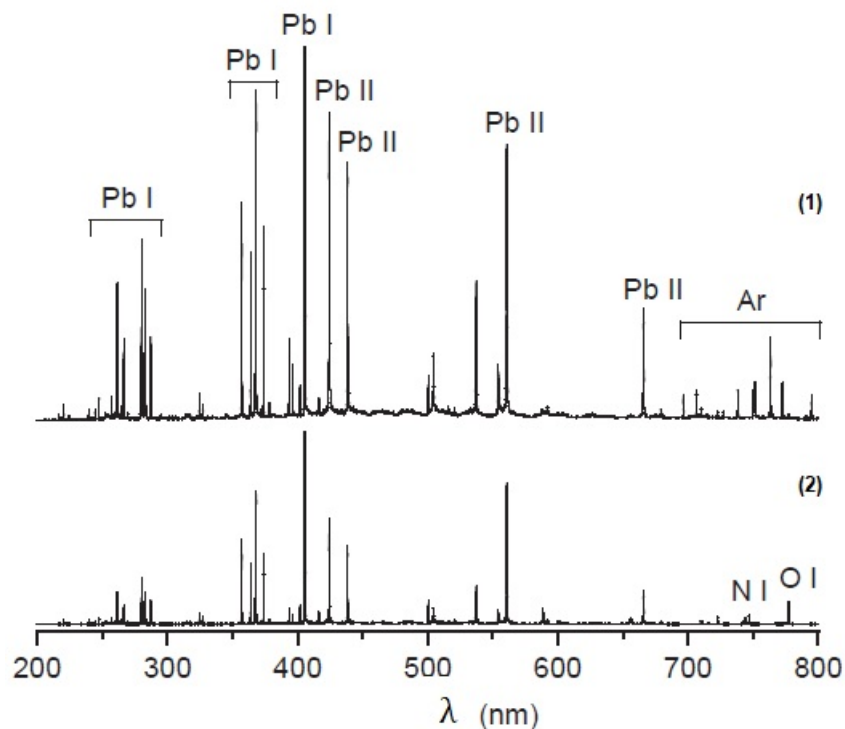
Para a análise quantitativa, CF-LIBS, é necessário a intensidade das linhas e, portanto, devemos considerar os fenômenos físicos do plasma que podem fazer essa linha mudar de perfil. Sendo assim, faz-se necessário a integração dessas linhas utilizando o perfil Voigt, que utiliza as contribuições gaussianas e lorentziana (BORGES et al., 2016).

Mesmo assim, alguns efeitos ainda podem interferir nos resultados da intensidade das linhas. Porém, alguns estudos (BABUSHOK et al., 2005) mostram que a presença de gases nobres na atmosfera do experimento LIBS fornece um melhor ambiente para medições, evitando até mesmo que reações químicas aconteçam, como oxidação.

O gás presente na atmosfera do plasma interfere na temperatura do mesmo e isso interfere na intensidade das linhas. Estudos feitos com hélio mostram que o desenvolvimento do plasma nesse ambiente é retardado. Já com o uso do argônio, a temperatura e concentração de elétrons são maiores e a taxa de diminuição do plasma é mais lenta (BABUSHOK et al., 2005).

A figura 12 apresenta a diferença de dois espectros de uma liga de chumbo, com (1) e sem (2) a presença de argônio na atmosfera. Verifica-se que os picos de intensidade das linhas aumentam consideravelmente.

Figura 12 – Comparação do espectro de Pb com (1) e sem (2) a atmosfera de Ar



Fonte: Babushok et al. (2005).

### 2.2.2 Densidade eletrônica no plasma

O átomo de hidrogênio é o sistema mais simples da tabela periódica por possuir apenas um elétron e um próton. Por esse motivo, também é o átomo mais estudado e o único com solução exata da teoria quântica. Sendo assim, é o átomo perfeito para se calcular a densidade

(OSPINA, 2016). As linhas de hidrogênio que compõem o plasma provêm da umidade presente no ar atmosférico e podem ser encontradas no comprimento de onda 656.273nm (BORGES et al., 2016).

Existem fenômenos que provocam alargamento da linha espectral. Eles podem ser produzidos por agentes externos que provocam mudanças na distribuição espectral, mas também podem ser internos, que ocorrem durante a emissão de uma linha espectral (por exemplo o choque com uma partícula carregada) (BORGES et al., 2016).

O alargamento ocasionado por pressão ou colisional, denominado Stark, é provocado por partículas carregadas dominante em plasmas gerados por laser. É essencial para o diagnóstico de plasmas pois é possível aferir a densidade do número de elétrons através dele (BORGES et al., 2016). No átomo de hidrogênio esse alargamento é mais pronunciado que nos demais átomos porque o efeito Stark nesse átomo é linear (OSPINA, 2016).

Para se calcular o alargamento das linhas espectrais considera-se que os átomos de hidrogênio estejam estáticos. Logo, desconsidera-se o efeito da temperatura no alargamento e chegamos a uma aproximação empírica da densidade dada pela equação 2.18 (OSPINA, 2016).

$$n_e \approx 9.77 \times 10^{16} (\Delta\lambda_{Stark}^{H_\alpha})^{1.39} (cm^{-3}) \quad (2.18)$$

Onde  $\Delta\lambda_{Stark}^{H_\alpha}$  é a largura à meia altura (FWHM) da componente lorentziana da transição.

Na ausência da linha  $H_\alpha$ , pode-se determinar a densidade eletrônica por outra linha espectral a qual se conheça o parâmetro Stark da referida linha. A equação 2.19 permite aferir a densidade (BORGES, 2007).

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2\omega_s 10^{-16} n_e \quad (2.19)$$

Onde  $\omega_s$  é um parâmetro dependente da temperatura que pode ser retirada da literatura e  $\Delta\lambda_{Stark}$  é a largura à meia altura (FWHM) da linha escolhida, cujo  $\omega_s$  é conhecido.

### 2.2.3 Correção da auto absorção

Como visto anteriormente, sabe-se que a auto absorção interfere diretamente na determinação da temperatura do plasma, que por sua vez prejudica a determinação das concentrações da amostra. O ideal é que as linhas auto absorvidas não sejam incluídas no cálculo, porém, muitas vezes não há como eliminá-las. Sendo assim, é necessário que essas linhas sejam corrigidas.

O método mostrado por Sherbini et al. (2005) e usado por Bredice et al. (2010), traz a relação entre o coeficiente de auto absorção ( $SA$ ) e o coeficiente de absorção  $k$ , como é possível observar na equação 2.20.

$$SA = \frac{1 - e^{-kl}}{kl} \quad (2.20)$$

Onde  $l$  é raio de emissão do plasma, dado na ordem de mm e  $k$  é dado pela equação 2.21 (BREDICE et al., 2010).

$$k = \frac{\lambda_o}{8\pi c} n_e \frac{A_{ij} g_i}{Q(T)} (e^{-\frac{E_i}{kT}} - e^{-\frac{E_j}{kT}}) \frac{1}{\Delta\lambda} \quad (2.21)$$

Onde  $\Delta\lambda$  é  $\sqrt{\omega_G^2 + \omega_L^2}$ .

De acordo com essa equação, nota-se que quanto maior a diferença entre o nível superior ( $E_i$ ) e o nível inferior ( $E_j$ ), maior será o coeficiente  $k$  e menor coeficiente de auto absorção. Portanto, conclui-se que em linhas cujos níveis de energia são menores, há uma menor tendência de serem auto absorvidas.

Quanto mais próximo o valor de SA está de 100%, menos auto absorvida a linha foi. Nesse trabalho será considerado que há a necessidade de correção da auto absorção quando esse valor estiver abaixo de 90%. Com isso, calcula-se o novo valor de intensidade da linha através da equação 2.22.

$$I_o = \frac{I}{SA^\beta} \quad (2.22)$$

Onde  $\beta$  é uma constante equivalente a 0.46 e  $I$  é o valor de intensidade da linha auto absorvida (BREDICE et al., 2010).

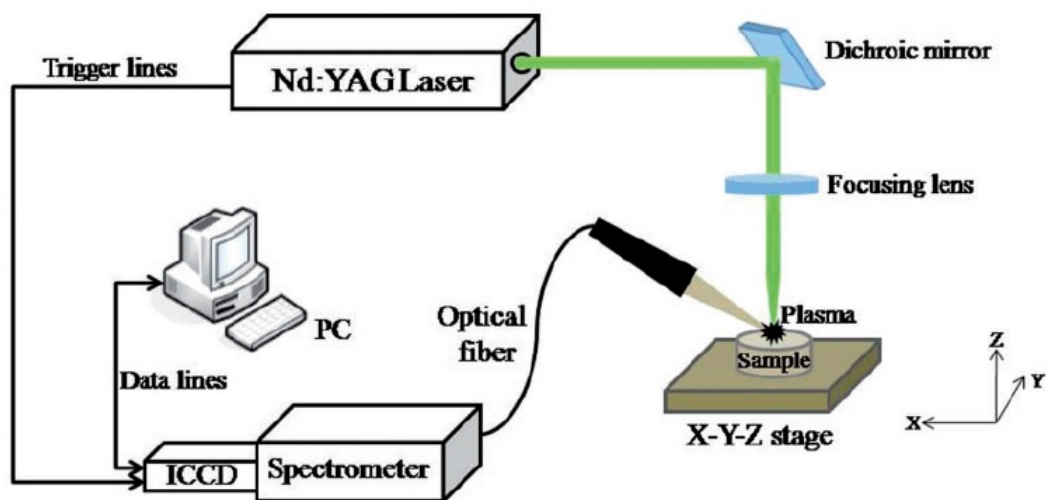
### 3 APARATO EXPERIMENTAL

Segundo [Cremers e Radziemski \(2006\)](#), os componentes do aparato experimental para o LIBS consistem em:

- Um laser pulsado de alta potência capaz de formar microplasmas;
- Um sistema focal com espelhos e lentes para direcionar o pulso de laser na amostra;
- Um sistema coletor com lentes, espelhos ou fibra-ótica que irá transportar a luz para o sistema detector;
- Espectrógrafo que irá dispersar a luz e enviar a um computador;
- Computador que irá comandar a abertura do detector, soltar o pulso de laser e guardar e mostrar o espectro.

Na figura 13 é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado em LIBS.

Figura 13 – Esquema aparato experimental para LIBS



Fonte: [Yang et al. \(2017\)](#).

O laser utilizado nos experimentos desse trabalho foi o tipo Nd:YAG, *Q-switched*, modelo *Brilliant B* fabricando pela empresa francesa Quantel. A estrutura cristalina desse material apresenta propriedades óticas, mecânicas e térmicas apropriadas para gerar um feixe de alta qualidade em uma pequena fração de segundos ([SOUZA, 2013](#)). Esse modelo possui um chaveamento *Q-switch* que gera pulsos de 6ns a uma frequência máxima de 10Hz. A energia máxima desse aparelho é 850mJ, para um comprimento de onda de 1064nm. Porém, esse laser possibilita a emissão dos comprimentos 532nm, 355nm, 266nm e 215nm com dobradores de frequência.

Segundo [Borges \(2007\)](#), o espectrômetro é o aparelho que mede as propriedades da luz em uma determinada porção do espectro eletromagnético. Além disso, há um sensor com células fotoelétricas para gravação de imagens, que é o dispositivo de carga acoplado (*Charge-Coupled Device* - CCD). Um dispositivo ICCD (*Intensified Charge-Coupled Device*), tem a mesma lógica de gravação da imagem, porém com a amplificação do sinal ótico possibilitando o trabalho com sinais de baixíssima intensidade. Além do mais, essas câmeras fornecem um espectro entre 200 e 900nm com apenas um pulso de laser. Nesse trabalho, para captação da luz emitida do plasma induzido, foi utilizado um espectrômetro ARYELLE Echelle, da *Lasertechnik Berlin* (LTB) com detector de intensidade ICCD.

O módulo ARYELLE ainda conta com uma câmara óptica onde insere-se a amostra que será analisada, denominada pelo fabricante de LIBSpectro. A caixa é formada por espelhos óticos, uma câmara para auxílio da amostra no foco correto, uma plataforma automatizada (*XYZ*) e a fibra ótica que enviará as informações do espectro para o detector.

O software utilizado para receber as informações do espectrógrafo foi o Sophi, versão 7.6.5 – LTB, compatível com todo o aparato ARYELLE. Com esse software é possível controlar os disparos do laser, escolher o número de acumulações, configurar a janela temporal e visualizar e salvar os arquivos resultantes dos experimentos.

### 3.1 DISPOSITIVO DE ROTAÇÃO DA AMOSTRA

Durante uma análise utilizando o LIBS, no momento em que o laser incide na amostra, pelos motivos que foram abordados anteriormente, há uma remoção do material da superfície do objeto. Logo, a próxima vez que o laser incidir no mesmo local, a superfície está alterada e em casos de amostras metálicas ocorre a oxidação da superfície que pode alterar os resultados do espectro obtido. Para eliminar isto, foi projetado um dispositivo de rotação de amostra utilizando um motor de passo controlado por um microcontrolador.

Microprocessadores são dispositivos digitais que aceitam dados de uma série de entradas, processam esses dados de acordo com instruções de um programa e produzem sinais de saídas. O microcontrolador é a integração do microprocessador com memória, entradas/saídas e alguns outros periféricos, como temporizadores, LED's, teclados e displays ([BOLTON, 2000](#)).

Há muitos outros microcontroladores e plataformas de microcontroladores disponíveis no mercado. Uma delas é o Arduino, uma plataforma de código aberto baseado em uma placa de microcontrolador e um ambiente de desenvolvimento de código gratuito com download na internet. A forma simplificada de trabalhar com essa placa faz com que pessoas com pouco conhecimento em programação e eletrônica consigam criar projetos interativos ([ARDUINO, 2018](#)).

O Arduino possui diferentes placas com especificações diferentes. As mais utilizadas entre os usuários são o Arduino UNO e o MEGA2560. Ambos baseados no microcontrolador Atmega, apenas com variações da versão do microcontrolador e número de entradas e saídas digitais e analógicas. Uma versão mais compacta dessas plataformas é o Arduino NANO (figura

14), que é muito similar ao UNO, o que faz com que a programação seja a mesma para as duas placas, sem a necessidade de alteração no programa (ARDUINO, 2018).

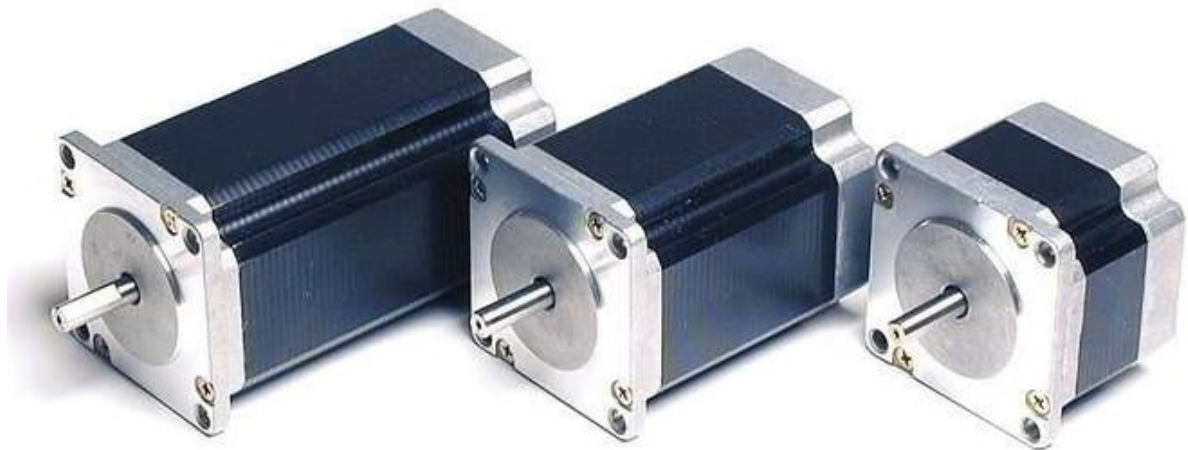
Figura 14 – Arduino NANO



Fonte: Arduino (2018).

O motor de passo é diferente de um motor convencional por transformar pulsos elétricos em movimento. Cada pulso elétrico é responsável por um deslocamento angular no motor, que são os “passos”. A velocidade de rotação depende da frequência de pulsos elétricos enviados a ele. Por esse motivo, os motores de passo são amplamente utilizados em aplicações onde a precisão do movimento é importante como em impressoras, câmeras de vídeo e robôs (BRITES; SANDOS, 2008). A figura 15 apresenta exemplos de motores de passo comerciais.

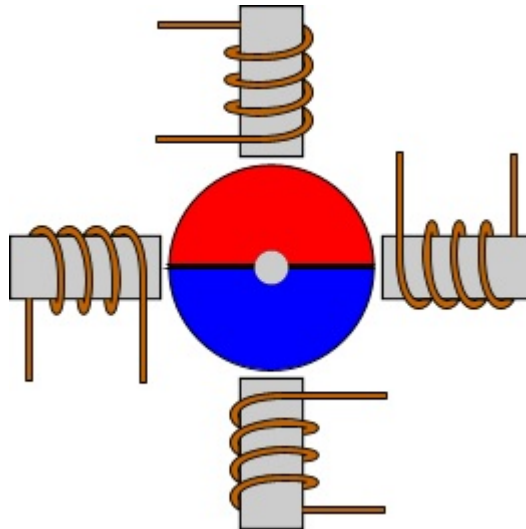
Figura 15 – Motores de passo comerciais



Fonte: Eletronics (2018).

Eles são construídos com bobinas alinhadas que quando energizadas formam um campo magnético que atraem o rotor, alinhando-se ao eixo (figura 16). Para que o motor consiga girar é necessário que essas bobinas sejam energizadas em ordem (BRITES; SANDOS, 2008). Para isso existem circuitos específicos que realizam esse controle. É o caso da ponte H, um circuito eletrônico contendo quatro transistores, que conduzem tensão em pares, alternadamente, fazendo com que a corrente circule e o motor gire (BRAGA, 2018).

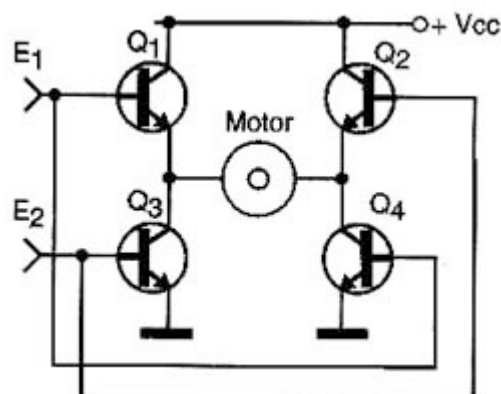
Figura 16 – Alinhamento das bobinas do motor de passo



Fonte: [Eletronics \(2018\)](#).

A figura 17 mostra o circuito básico de uma ponte H contendo transistores bipolares comuns onde observa-se a circulação da corrente no motor. Num primeiro momento, Q1 e Q4 saturam e Q2 e Q3 estão em corte e num segundo momento esse estado se inverte ([BRAGA, 2018](#)). Porém, já existem circuitos integrados (CI) que apresentam o mesmo funcionamento dos quatro transistores, é o caso do L298, que possui quatro entradas e quatro saídas segundo o seu *datasheet*.

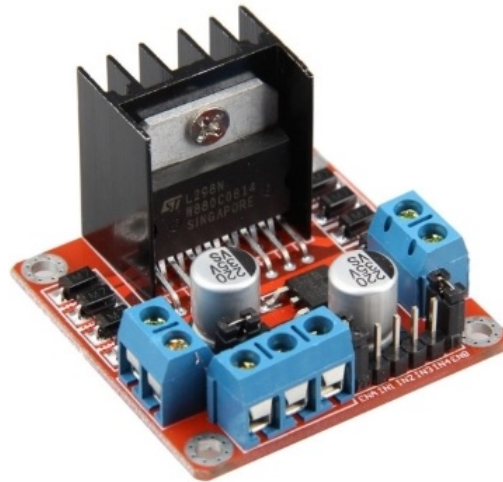
Figura 17 – Ponte H genérica



Fonte: [Braga \(2018\)](#).

A integração desse CI com o microcontrolador, faz com que consigamos ter o controle total de rotação do motor de passo. No mercado inclusive existem placas (*shields*) já preparadas para a comunicação direta entre microcontrolador e motor de passo como a L298N (figura 18) utilizada nesse trabalho, capaz de controlar dois motores DC ou um motor de passo com tensão de 4 a 35V e corrente de 2A por canal ou 4A máximo e um dissipador de calor acoplado ([UNITRODE INTEGRATE CIRCUITS, 2019](#)).

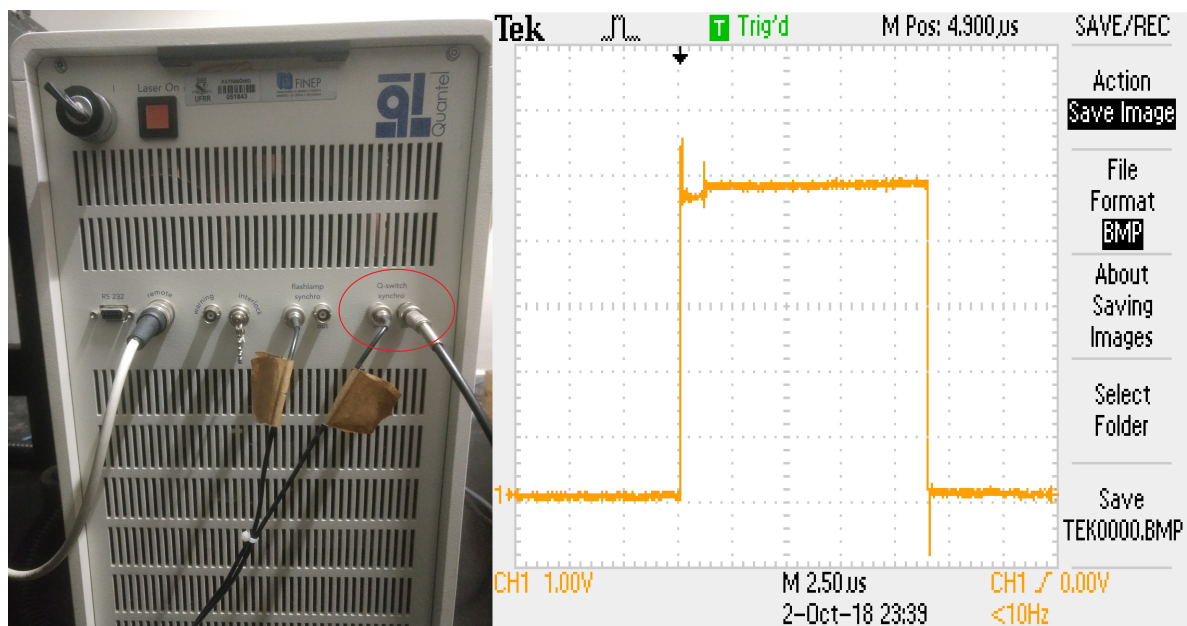
Figura 18 – *Shield* ponte H



Fonte: [Thomsen \(2018\)](#).

Nesse trabalho foi desenvolvida uma placa eletrônica para controlar um motor de passo NEMA 23 que tem função de dar um giro de  $360^\circ$  a cada disparo do pulso de laser. O laser utilizado (fabricado pela empresa Quantel modelo *Brilliant B 10Hz*) possui duas saídas digitais que funcionam de acordo com o disparo do *Q-switch* e o *Flash Lamp* através de uma saída BNC. A saída do *Q-switch* muda para o estado lógico 1 (5 Volts) sempre que um pulso de laser é disparado (figura 19). O microcontrolador aguarda esse sinal e quando o recebe dá o comando para que o motor rotacione uma vez, através da ponte H.

Figura 19 – Saída digital *Q-switch*

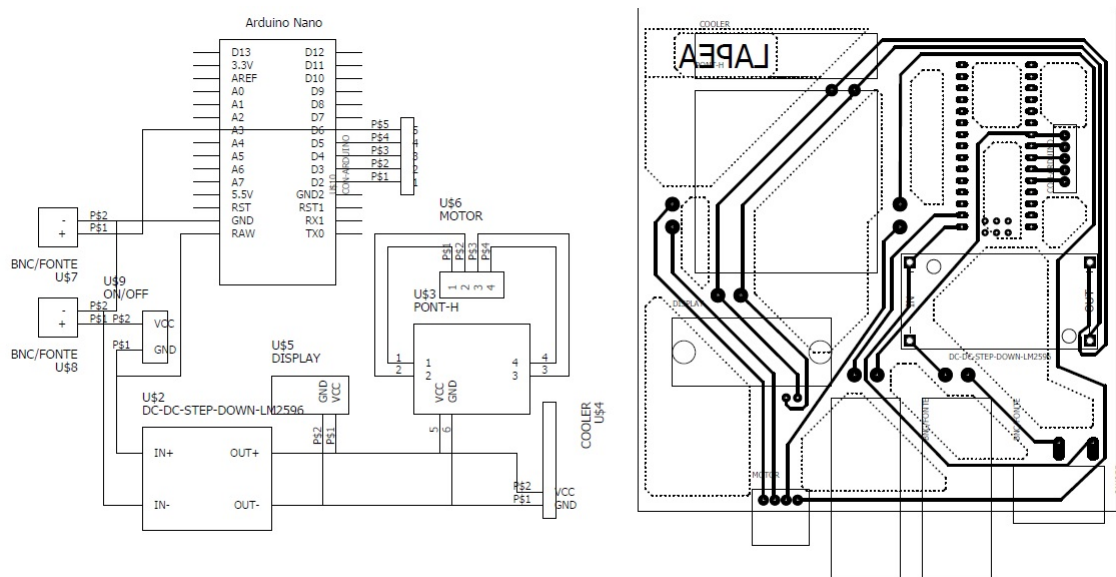


Fonte: A autora (2018).

A frequência de cada pulso de laser é 1ms, logo, é necessário que o motor complete uma volta em menos tempo. Essa velocidade é facilmente ajustada no código compilado no microcontrolador.

Para o funcionamento independente da placa, há uma fonte de alimentação energizando o Arduino e a ponte H. Para que haja um controle melhor de energia, foi colocado um regulador de tensão na entrada, assim o torque do motor é regulado. Para evitar o superaquecimento do *shield* da ponte H, foi utilizado um *cooler* acoplado no dissipador de calor da placa. A figura 20 apresenta o diagrama esquemático da placa (a) e o diagrama para confecção da placa de circuito impresso (b), feito no software Eagle da Autodesk e a figura 21 mostra o módulo do controle finalizado.

Figura 20 – Esquemático e board do controle do motor de passo



Fonte: A autora (2018).

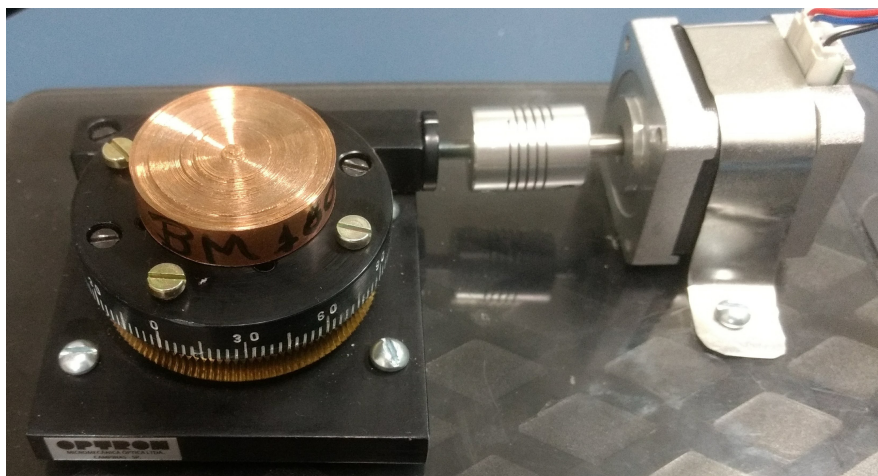
Figura 21 – Controle do motor de passo finalizado



Fonte: A autora (2018).

O motor é acoplado a um goniômetro (figura 22) que a cada 360° do motor, faz o deslocamento de 1° da amostra. Desse modo, garantimos que a cada pulso o laser incidirá em um local diferente do pulso anterior.

Figura 22 – Motor de passo acoplado ao goniômetro



Fonte: A autora (2018).

## 4 EXPERIMENTO

A configuração experimental desse trabalho está mostrada na figura 13. O pulso do laser Nd: YAG (*Quantel, Brilliant B*) foi configurado para um comprimento de onda de 1064nm, duração do pulso de 6ns e frequência de 1Hz. O espectro foi adquirido com a fibra óptica através do espectrógrafo *ARYELLE-Butterfly Echelle* com um *delay* de 2.5 microssegundos e uma janela temporal de 0.2 microssegundos. Seguindo esses parâmetros, as condições para se obter as informações do plasma em LTE são satisfeitas, pois as variações na temperatura e densidade eletrônica durante a observação são minimizadas. Além disso, o experimento foi realizado à temperatura ambiente e pressão atmosférica do ar. O range do espectro foi registrado entre 200 e 900nm, contemplando o espectro visível, possibilitando o cálculo da densidade eletrônica a partir da linha  $H_{\alpha}$ .

### 4.1 LIGAS ESTANHO E CHUMBO

Foram analisadas ligas de estanho (Sn) e chumbo (Pb) em diferentes concentrações e massa atômica. A partir das ligas base de 100% Sn e 100% Pb, adquiridas pela empresa GRX Brasil, foram produzidas as ligas com as seguintes porcentagens em massa atômica: 15%Sn e 85%Pb, 30%Sn e 70%Pb, 70%Sn e 30%Pb e 85%Sn e 15%Pb.

Essas ligas foram produzidas para esta dissertação em visita técnica ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) na cidade do Rio de Janeiro. A fundição dos materiais ocorreu em um forno a arco voltaico *Compact Arc Melter MAM-1* ((EDMUND BÜHLER GMBH, 2018)), da empresa Edmund Bühler. As massas necessárias para criação correta das ligas foram calculadas de acordo com a tabela 1, onde foi considerado que a massa total de cada liga deveria ser 1g em todas as concentrações. As massas foram medidas através da balança analítica AB204-S/FACT da marca *Mittler Toledo*, com incerteza de 0.1mg ((MITTLER TOLEDO, 2007)).

Tabela 1 – Massa das ligas de Sn e Pb a partir das concentrações atômicas

Amostra	Sn (%)	Pb(%)	Massa Sn(g)	Massa Pb(g)
1	85	15	0.7645	0.2355
2	70	30	0.5721	0.4279
3	30	70	0.1971	0.8029
4	14	85	0.0918	0.9082

Fonte: A autora (2019).

O cálculo para encontrar a massa das ligas foi feito de acordo com a equação 4.1.

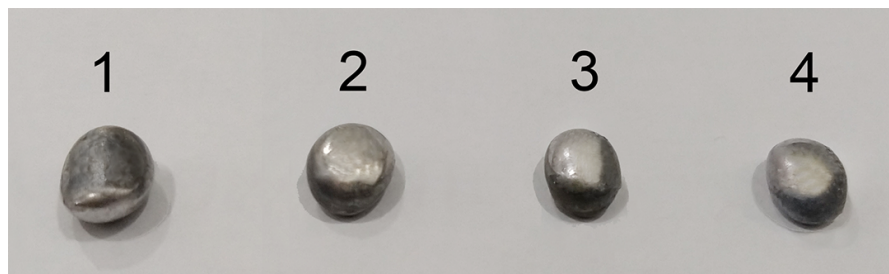
$$m_{Sn} = \frac{\%_{Sn} M_{Sn} m_T}{\%_{Pb} M_{Pb} + \%_{Sn} M_{Sn}} \quad \text{e} \quad m_{Pb} = m_T - m_{Sn} \quad (4.1)$$

Onde:

- $m_{Sn}$  e  $m_{Pb}$  são as massas totais de estanho e chumbo em g;
- $\%_{Sn}$  e  $\%_{Pb}$  são as porcentagens de massa atômica que se pretende de estanho e chumbo;
- $M_{Sn}$  e  $M_{Pb}$  são as massas atômicas do estanho e chumbo;
- $m_T$  é a massa total da liga em g;

Como resultado da fusão dos elementos, foram obtidas quatro amostras circulares, com diâmetro de aproximadamente 1cm, como mostra a figura 23. Elas estão numeradas de acordo com a tabela 1.

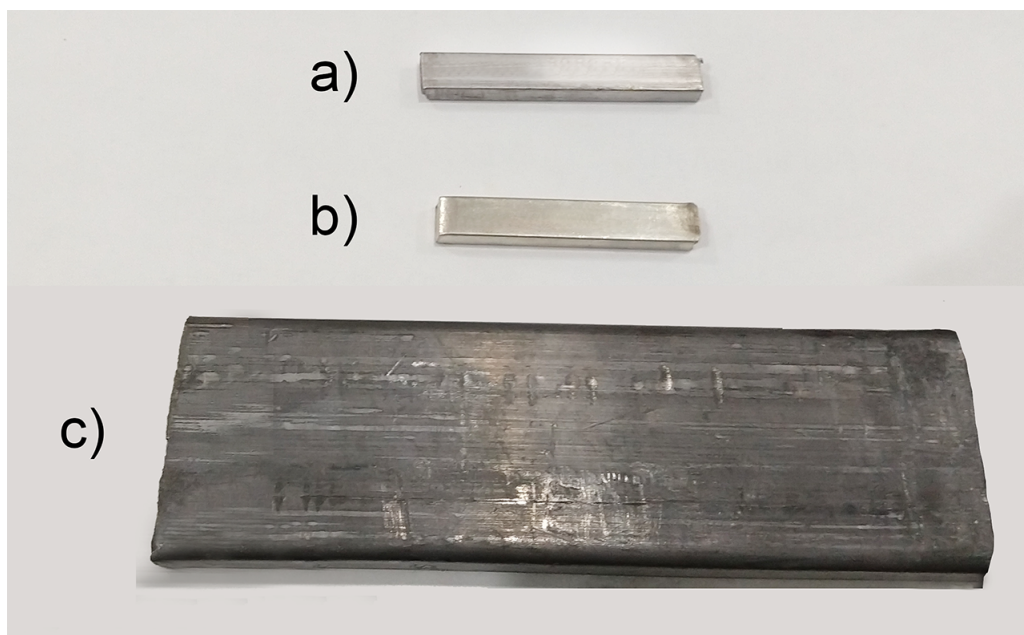
Figura 23 – Amostras de Sn e Pb em diferentes concentrações



Fonte: A autora (2019).

Além das concentrações manipuladas, foi feita a análise da liga 50%Sn e 50%Pb, também obtida pela GRX Brasil. A figura 24 apresenta as ligas fornecidas pela empresa.

Figura 24 – Amostras (a) 50%Sn50%Pb, (b) 100%Sn e (c) 100%Pb



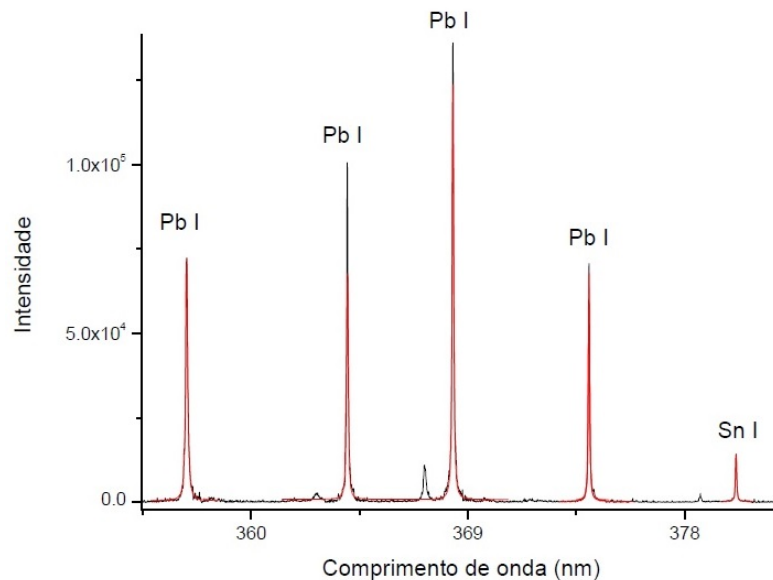
Fonte: A autora (2019).

Deve-se ressaltar que o valor 50%Sn e 50%Pb está relacionado à massa em gramas da amostra e não à massa atômica, como nas amostras de 1 a 4 manipuladas no laboratório. Essa concentração será posteriormente calculada nesse trabalho, porém essa liga será referenciada como 50%Sn e 50%Pb durante todo o texto.

Para obter o espectro de todas as ligas, foi utilizado a configuração experimental descrita no item anterior e uma energia de  $(131,7 \pm 1,4) mJ$  e uma acumulação de 100 tiros em cada amostra.

Para cada amostra foi feita uma varredura espectral das linhas, identificando os elementos de acordo com os dados do programa Sophi e validando o resultado através do NIST. Todas as linhas foram integradas utilizando a função Voigt. Parte do espectro identificado pode ser observado na figura 25.

Figura 25 – Integração das linhas



Fonte: A autora (2019).

Através da integração das linhas, foram obtidos os valores de pico ( $Y_o$ ), o centro da linha ( $X_c$ ), a área abaixo da curva A (intensidade), as larguras de meia onda dos perfis Gaussiano  $\omega_G$  e Lorentiziano  $\omega_L$  e todos os erros associados. A tabela 2 apresenta os resultados de uma linha qualquer, como exemplo.

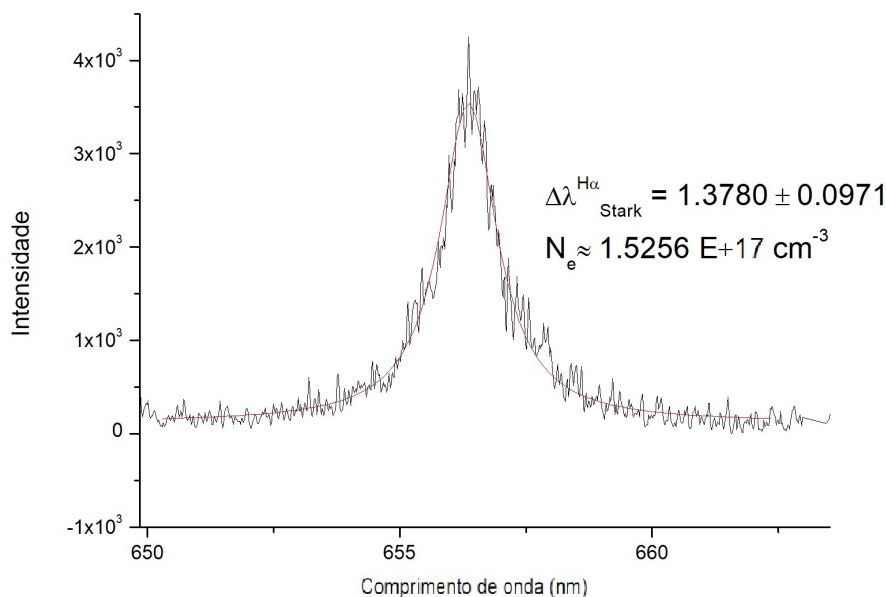
Tabela 2 – Dados do ajuste Voigt de uma linha

		Valor	Erro
Ajuste Voigt	$Y_o$	60.092	23.349
	$X_c$	438.727	0.958
	A	1889.420	840.452
	$\omega_G$	0.118	0.024
	$\omega_L$	0.152	0.019

Fonte: A autora (2019).

Para o cálculo da densidade eletrônica, foi utilizada a equação 2.18 através do alargamento Stark da linha  $H_{\alpha}$  em todas as amostras, como mostra a figura 26 da liga 50%Sn e 50%Pb.

Figura 26 – Cálculo da densidade eletrônica da liga 50%Sn 50%Pb



Fonte: A autora (2019).

A partir desse método foi possível calcular, através do método Saha-Boltzmann, a temperatura e depois aplicar o método CF-LIBS para quantificar as amostras. Os resultados e suas análises serão realizados no capítulo cinco.

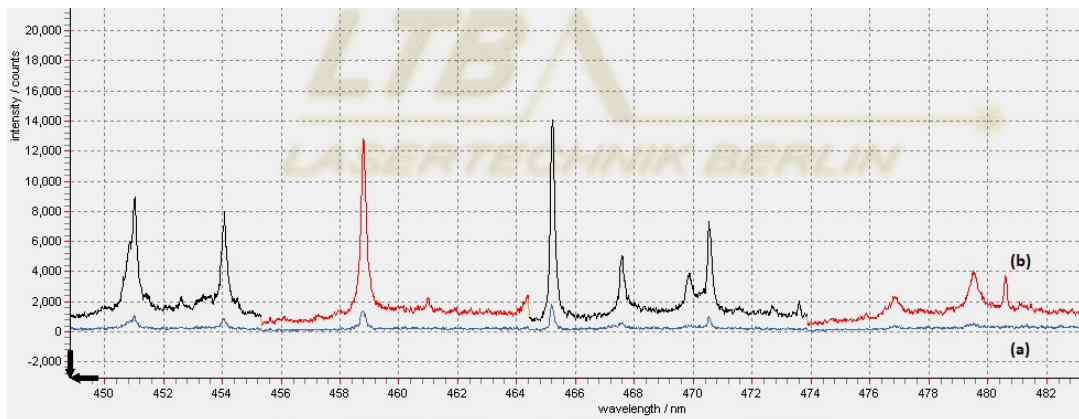
#### 4.2 LIGA DE COBRE, CROMO, NÍQUEL E SILÍCIO

A fim de comprovar o método utilizado nas amostras de estanho e chumbo, foi analisado uma liga certificada adquirida da empresa Bronze Metal, a BM-180. A amostra possui uma forma cilíndrica com 2cm de raio e 1cm de altura e a composição química tem base de cobre, 2.5% de níquel, 0.4% de cromo e 0.6% de silício.

Também foi feita uma acumulação de 100 tiros na amostra com uma energia de  $(110 \pm 7)mJ$ . Adicionalmente, a cada pulso do laser, um motor de passo rotacionava a mesma num deslocamento de 1 grau por pulso, evitando gerar o plasma no mesmo lugar. Isso foi possível devido à geometria e dimensão da amostra.

Como dito anteriormente, o cálculo do CF-LIBS é diretamente dependente da intensidade das linhas analisadas e elas precisam ser bem definidas. Para garantir linhas com intensidades maiores, foi colocado uma pluma de argônio na atmosfera da amostra. Para confirmar, foi registrado o espectro com as mesmas configurações, porém com e sem o argônio e foi obtido o resultado apresentado na figura 27. Observa-se que o argônio aumenta significativamente a intensidade das linhas.

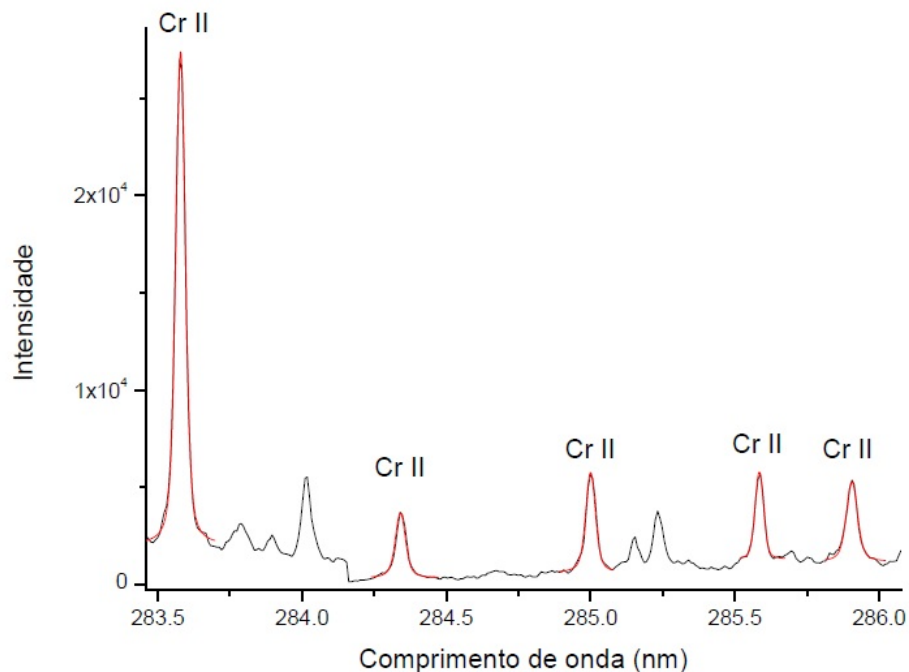
Figura 27 – Espectro da amostra BM-180 retirada sem (a) e com (b) a pluma de argônio



Fonte: A autora (2019).

Então usou-se o espectro com argônio para proceder os cálculos. Primeiramente foi feita uma varredura espectral das linhas, identificando os elementos de acordo com os dados do Sophi e sempre validando o resultado através do NIST. Todas as linhas foram integradas utilizando a função Voigt. Parte do espectro identificado pode ser observado na figura 28, onde há uma concentração de linhas de Cr II.

Figura 28 – Identificação das linhas de Cr II do espectro

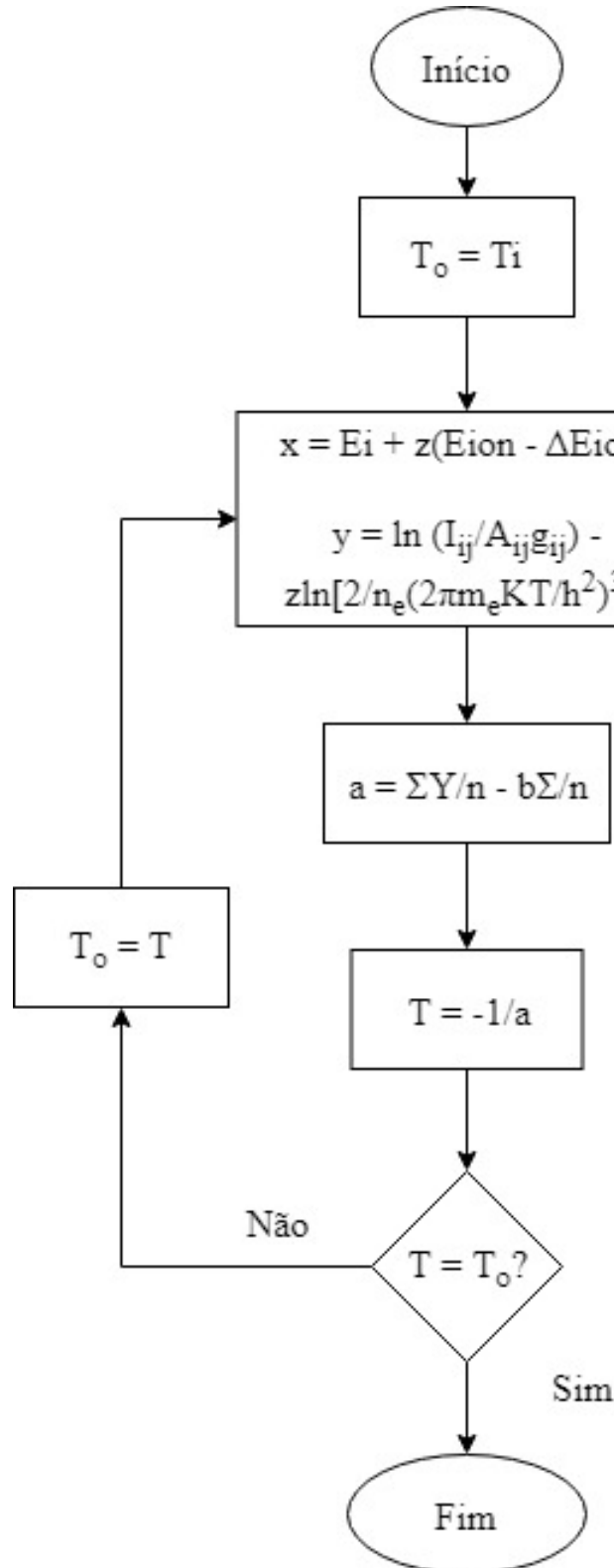


Fonte: A autora (2019).

Prosseguindo com a análise dos dados, a densidade do plasma foi calculada através da linha  $H_{\alpha}$ , usando o alargamento Stark. Com esses dados foi possível calcular a temperatura através do método Saha-Boltzmann. Buscando o melhor resultado, foi utilizado o método

iterativo, onde se faz N iterações até que a temperatura convirja para um valor, ou seja, quando a valor final é igual ao valor inicial de T. O fluxograma na figura 29 apresenta o algoritmo para esse cálculo.

Figura 29 – Cálculo iterativo da temperatura



Fonte: A autora (2019).

Inicialmente deve-se atribuir a  $T_o$  um valor inicial para a temperatura ( $T_i$ ). Para esse trabalho, foi utilizado  $T_i$  igual a  $1eV$  por ser um valor aproximado da temperatura do plasma nas condições do experimento. Com esse valor, calcula-se o valor das coordenadas  $X$  e  $Y$  para todas as linhas analisadas das espécies I e II de cada elemento. A partir desses valores, é possível calcular o coeficiente angular da reta,  $a$ , e conseqüentemente a nova temperatura  $T$ . Feito isso, compara-se o valor de  $T$  a  $T_o$ , caso esse valor seja igual, o cálculo é finalizado e tem-se o valor final da temperatura. Caso contrário, atribui-se a  $T_o$  ao valor de  $T$  e o cálculo da nova temperatura é refeito.

Com a temperatura bem definida é possível aplicar o método CF-LIBS para quantificar a amostra. Além disso, para essa amostra foi feito o estudo e correção da auto absorção das linhas analisadas. Esses resultados e suas análises serão realizados no capítulo cinco.

## 5 ANÁLISE DE DADOS

### 5.1 LIGAS ESTANHO E CHUMBO

#### 5.1.1 Concentração das amostras

Como foi explicado no capítulo anterior, as ligas de estanho e chumbo foram manipuladas e fundidas em laboratórios para terem as concentrações em massa atômica descritas na tabela 1. Porém, os valores calculados para as massas dos elementos não puderam ser alcançados integralmente, o que nos leva a tabela 3 com as massas utilizadas e suas devidas porcentagens calculadas a partir das equações 5.1 e 5.2:

$$\%_{Sn} = \frac{m_{Sn}M_{Pb}}{m_{Sn}M_{Pb} + m_{Pb}M_{Sn}} \times 100 \quad e \quad \%_{Pb} = 100 - \%_{Sn} \quad (5.1)$$

$$\sigma_{\%} = \frac{M_{Sn}M_{Pb}}{m_{Sn}M_{Pb} + m_{Pb}M_{Sn}} \sigma_b \sqrt{(m_{Sn}^2 + m_{Pb}^2)} \times 100 \quad (5.2)$$

Onde  $\sigma_b$  é a imprecisão da balança, equivalente a 1mg.

Tabela 3 – Concentrações atômicas a partir das massas das ligas de Sn e Pb

Amostra	Massa Sn(g)	Massa Pb(g)	% Sn	% Pb
1	0.728	0.219	85.3±1.1	14.7±1.1
2	0.571	0.430	69.9±1.0	30.1±1.0
3	0.196	0.806	29.8±1.5	70.2±1.5
4	0.100	0.933	15.7±1.8	84.4±1.8

Fonte: A autora (2019).

Além disso, temos a porcentagem das amostras com relação a massa em g de cada uma apresentada na tabela 4 calculadas através das equações 5.3 e 5.4.

$$\%(g)_{Sn} = \frac{m_{Sn}}{m_{Sn} + m_{Pb}} \times 100 \quad e \quad \%_{(g)Pb} = 100 - \%_{(g)Sn} \quad (5.3)$$

$$\sigma_{\%(g)} = \frac{\sigma_b}{m_{Sn} + m_{Pb}} \sqrt{(m_{Sn}^2 + m_{Pb}^2)} \times 100 \quad (5.4)$$

Como dito anteriormente, a amostra adquirida pela empresa GRX Brasil possui uma concentração volumétrica de 50%Sn e 50%Pb. Através dessa informação, foi calculada a porcentagem em massa atômica a partir da equação 5.1 e obteve-se os valores de 63.57% de estanho e 36.43% de chumbo.

Tabela 4 – Concentrações em massa das ligas de Sn e Pb

Amostra	Massa Sn(g)	Massa Pb(g)	%(g) Sn	%(g) Pb
1	0.728	0.219	76.87±0.01	23.13±0.01
2	0.571	0.430	57.05±0.01	42.95±0.01
3	0.196	0.806	19.56±0.01	80.44±0.01
4	0.100	0.933	9.65±0.01	90.35±0.01

Fonte: A autora (2019).

### 5.1.2 Configurações e intensidades das linhas

Na tabela 5 são apresentados os dados das linhas analisadas onde observa-se o comprimento de onda analisado, as energias do nível inferior ( $E_j$ ) e superior ( $E_i$ ) e a probabilidade de transição  $A_{ij}$ . A incerteza de  $A_{ij}$  está categorizada de forma que E é a probabilidade com maior incerteza e AAA é a com a menor, de acordo com a tabela 6.

Tabela 5 – Dados das linhas de Sn e Pb analisadas

	$\lambda$ (nm) (NIST)	$E_j$ (eV)	$E_i$ (eV)	$A_{ij}$ (x10 <sup>8</sup> )	Incerteza $A_{ij}$	$g_i$	Configuração (nível inferior)	Configuração (nível superior)
Pb I	357.273	2.660	6.130	0.990	C+	3	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 6p7s
	363.957	0.969	4.375	0.320	C+	3	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 6p7s
	368.346	0.969	4.334	1.370	B	1	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 6p7s
	373.994	2.660	5.975	0.730	B	5	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 6p7s
	401.963	2.660	5.744	0.035	C+	7	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 6p( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> <sup>0</sup> )6d
	405.781	1.320	4.375	0.900	C+	3	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 6p7s
Pb II	560.885	7.371	9.581	1.245*		4	6s <sup>7</sup> s	6s <sup>2</sup> 7p
Sn I	380.101	1.068	4.329	0.280	D	3	5s <sup>5</sup> p <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup> 5p6s
	452.473	2.128	4.867	0.260	D	3	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup> 5p6s
Sn II	645.354	7.053	8.974	0.700	B+	4	5s <sup>2</sup> 6s	5s <sup>2</sup> 6p

Fonte: A autora (2019).

A degenerescência está representada por  $g_i$  e também temos as configurações eletrônicas dos níveis. Os dados foram retirados do NIST porém, a probabilidade de transição da linha 560.885 (representada pelo \*) de Pb II foi retirada da base de dados do centro para astrofísica Harvard e Smithsonian ((KURUCZ et al., 2019)). Além dessas informações, foram utilizadas as energias de ionização  $\chi$  de 7.417eV para o chumbo e 7.344eV para o estanho.

Em todas as amostras, foram analisadas as mesmas linhas. A tabela 7 mostra as intensidades das linhas de acordo com as concentrações das amostras. Elas estão nomeadas de 1 a 4 de acordo com a tabela 1 e a amostra 5 refere-se à amostra 50%Sn e 50%Pb.

Tabela 6 – Níveis de incerteza das probabilidades de transição

Precisão	Incerteza
AAA	0.3%
AA	≤1%
A+	≤2%
A	≤3%
B+	≤7%
C+	≤10%
C	≤18%
D+	≤40%
D	≤50%
E	≤50%

Fonte: (KRAMIDA et al., 2019), adaptado.

Tabela 7 – Intensidade das linhas analisadas de Sn e Pb

Espécie	$\lambda$ (nm)	Intensidade				
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Pb I	357.273	3989.335	6441.443	19475.717	10784.663	8566.505
	363.957	4107.174	6825.452	16602.503	9018.432	8799.745
	368.346	7089.062	10450.477	25605.927	14133.886	14015.587
	373.994	2464.106	3796.707	11591.051	6120.356	5096.500
	401.963	136.040	228.810	610.245	447.705	292.534
	405.781	5820.580	8343.137	19520.827	9691.445	11099.977
Pb II	560.885	866.346	729.621	3725.834	2531.138	1718.117
Sn I	380.101	5540.486	5077.520	3749.444	1235.222	4692.982
	452.473	903.664	776.455	502.697	125.556	738.530
Sn II	645.354	2984.786	1080.428	1225.462	348.830	1956.103

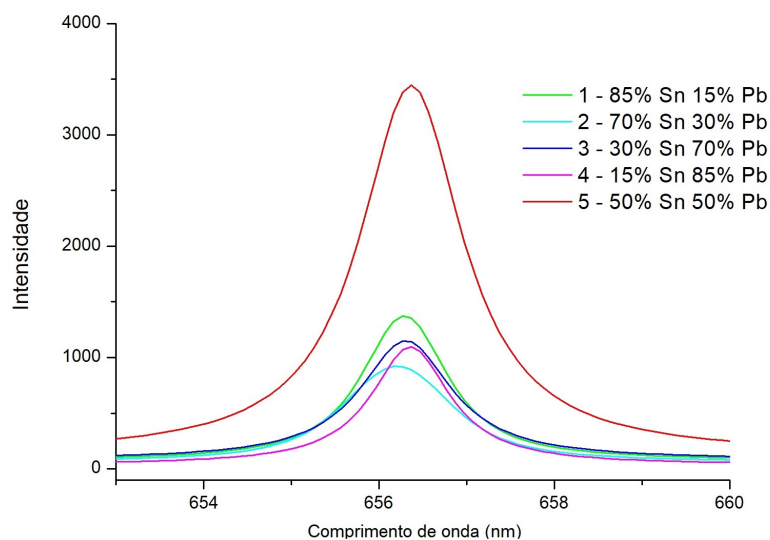
Fonte: A autora (2019).

### 5.1.3 Densidade eletrônica e temperatura do plasma

A figura 30 mostra as linhas  $H_\alpha$  das amostras de acordo com a concentração. Percebe-se que a linha de 50%Sn e 50%Pb é a que tem o maior alargamento Stark, conseqüentemente, terá a maior densidade eletrônica. A tabela 8 apresenta os dados das integrais das linhas  $H_\alpha$  onde o parâmetro  $\omega_L$  é o alargamento Stark da linha e  $n_e$ , a densidade.

Para o cálculo da temperatura do plasma são usadas as equações de Saha-Boltzmann (2.8) descritas anteriormente para os eixos X e Y e o método iterativo apresentado no fluxograma (29). Na figura 31 pode-se observar o gráfico do plot Saha-Boltzmann após a convergência da temperatura para o elemento Pb em todas as concentrações analisadas e a figura 32 do elemento Sn. No anexo desse trabalho, serão apresentadas as tabelas com todos os valores obtidos de X e Y para todas as linhas analisadas.

Figura 30 – Linhas  $H_\alpha$  das amostras de Sn e Pb



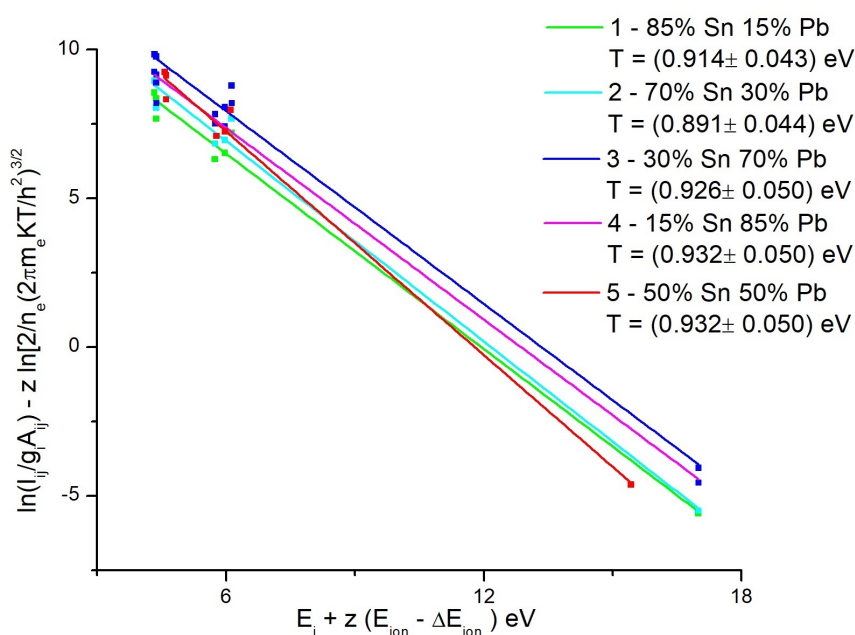
Fonte: A autora (2019).

Tabela 8 – Cálculo das densidades eletrônicas das amostras de Sn e Pb

Amostra	$\lambda_o$	Incerteza $\lambda_o$	Dados integração $H_\alpha$				$n_e (10^{17} cm^{-3})$
			$X_c$	Incerteza $X_c$	$\omega_L$	Incerteza $\omega_L$	
1	68.909	9.240	656.360	0.040	1.109	0.071	1.128
2	42.629	7.074	656.314	0.047	1.292	0.096	1.395
3	75.692	6.436	656.389	0.042	1.185	0.030	1.238
4	32.685	5.905	656.389	0.038	1.094	0.107	1.107
5	119.406	11.338	656.360	0.022	1.378	0.097	1.526

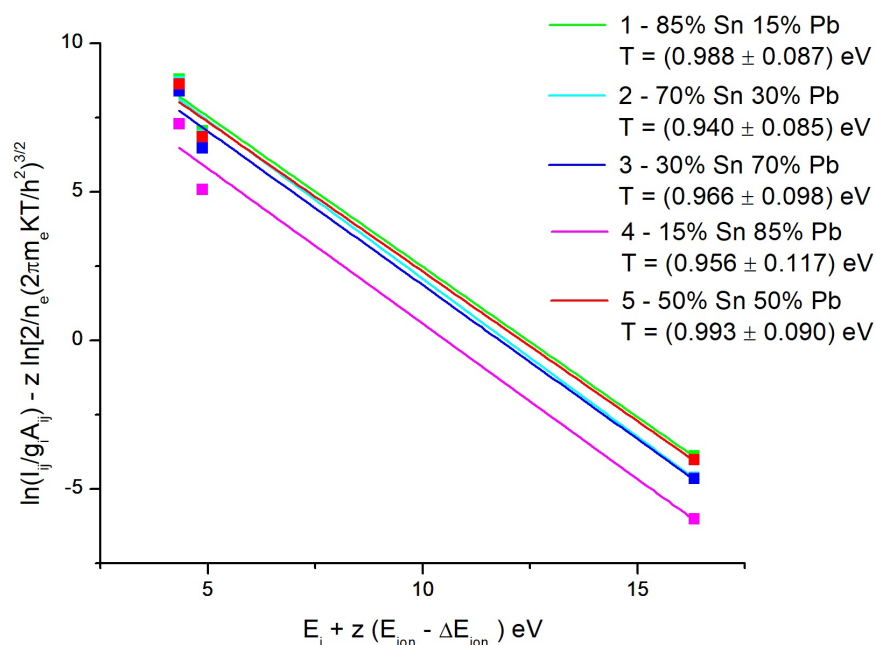
Fonte: A autora (2019).

Figura 31 – Temperatura do chumbo



Fonte: A autora (2019).

Figura 32 – Temperatura do estanho



Fonte: A autora (2019).

Como a temperatura calculada para os dois elementos em todas as concentrações são diferentes e sabendo-se que a temperatura do plasma nas condições de análise é a mesma, foi utilizada a média dos valores. A tabela 9 apresenta os valores médios das temperaturas além de um resumo das temperaturas e incertezas (calculadas através das equações 5.5 e 5.6) para cada amostra.

$$T_{med} = \frac{1}{2}(T_{Sn} + T_{Pb}) \tag{5.5}$$

$$\sigma_{T_{med}} = \frac{1}{2}\sqrt{(\sigma_{T_{Sn}}^2) + (\sigma_{T_{Pb}}^2)} \tag{5.6}$$

Tabela 9 – Cálculo da temperatura média das amostras

Amostra	$T_{Pb}(eV)$	Incerteza $T_{Pb}$	$T_{Sn}(eV)$	Incerteza $T_{Sn}$	$T_{med}(eV)$	Incerteza $T_{med}$
1	0.914	0.043	0.988	0.087	0.951	0.049
2	0.891	0.044	0.940	0.085	0.916	0.048
3	0.926	0.050	0.966	0.098	0.946	0.055
4	0.932	0.050	0.956	0.117	0.944	0.064
5	0.932	0.050	0.993	0.090	0.963	0.051

Fonte: A autora (2019).

### 5.1.4 Correção da auto absorção

Conforme mostrado na equação 2.20, é possível verificar se uma linha foi auto absorvida pelo coeficiente SA. Nesse trabalho, será considerada auto absorvida uma linha cujo coeficiente

é menor que 0.90, pois quanto mais próximo de 1, menos auto absorvida está a linha. Na análise das quatro amostras, houve poucas linhas com alterações significativas de *SA*. A tabela 10 mostra os valores de *k* e *SA* para todas as linhas analisadas de cada amostra.

Tabela 10 – Cálculo dos coeficientes de auto-absorção das amostras de Sn e Pb

Espécie	$\lambda(\text{nm})$	(1)		(2)		(3)		(4)		(5)	
		<i>k</i>	<i>SA</i>	<i>k</i>	<i>SA</i>	<i>k</i>	<i>SA</i>	<i>k</i>	<i>SA</i>	<i>k</i>	<i>SA</i>
Pb I	357.273	3.456	0.998	0.173	1.000	94.827	0.954	2.492	0.999	0.752	1.000
	363.957	1.768	0.999	0.001	1.000	0.000	1.000	131.680	0.937	108.645	0.948
	368.346	16.280	0.992	20.099	0.990	11816.865	<b>0.085</b>	100.087	0.952	275.235	<b>0.874</b>
	373.994	18.590	0.991	12.364	0.994	256.849	<b>0.882</b>	23.298	0.988	74.968	0.963
	401.963	0.001	1.000	0.001	1.000	0.041	1.000	0.001	1.000	0.014	1.000
405.781	0.867	1.000	2.179	0.999	2109.308	<b>0.417</b>	1689.558	<b>0.483</b>	402.495	<b>0.823</b>	
Pb II	560.885	0.000	1.000	0.000	1.000	0.001	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000
Sn I	380.101	0.063	1.000	0.058	1.000	5.918	0.997	0.695	1.000	15.186	0.992
	452.473	0.000	1.000	0.000	1.000	0.001	1.000	0.000	1.000	0.001	1.000
Sn II	645.354	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000

Fonte: A autora (2019).

Pode-se perceber que a maioria das linhas, em todos os experimentos, não foi auto absorvida. Porém, em alguns casos de Pb I esse efeito aconteceu, como por exemplo a linha 405.781 de que foi auto absorvida nos experimentos das amostras 3, 4 e 5, justamente quando se

aumenta a concentração desse elemento. Portanto, esses valores devem ser corrigidos para que não afete o resultado do cálculo das concentrações. A correção é feita através da equação 2.22 e a tabela 11 apresenta a correção das linhas. Como não foi possível observar outras linhas das espécies Pb II, Sn I e Sn II, as únicas linhas analisadas apresentavam um bom comportamento, portanto não foi necessário fazer a correção.

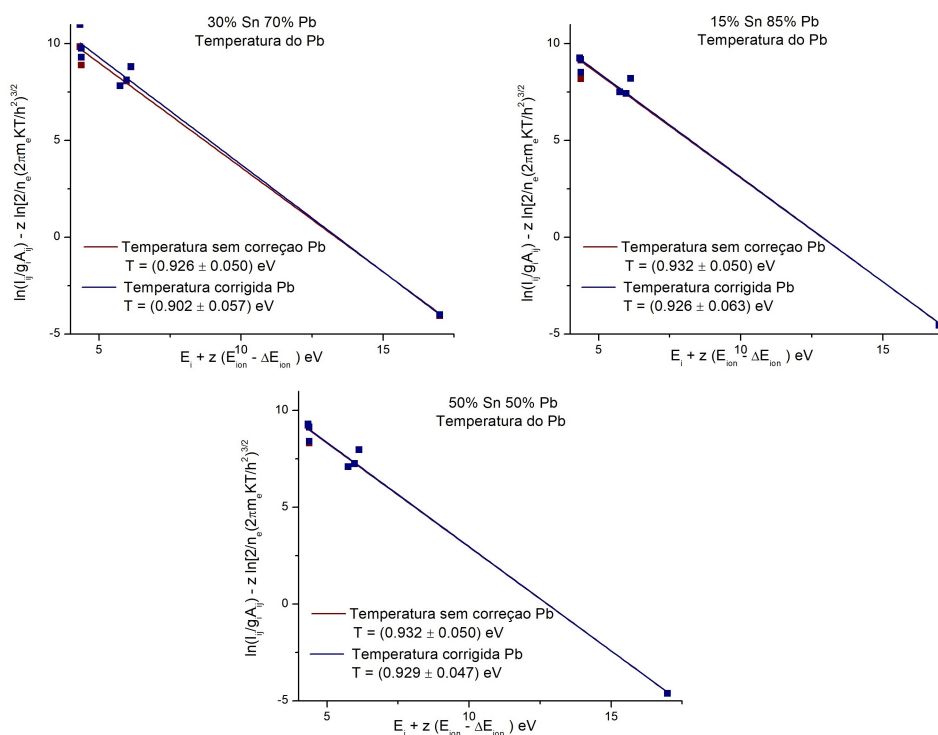
Tabela 11 – Correção da auto absorção das amostras de Sn e Pb

$\lambda(\text{nm})$	Amostra	SA	I	$I_o$
368.346	3	0.085	25605.927	79580.709
	5	0.874	14015.587	14911.318
373.994	3	0.882	85163.211	90226.992
	3	0.417	126082.911	188535.720
405.781	4	0.483	9691.445	13544.808
	5	0.823	11099.977	12140.544

Fonte: A autora (2019).

A partir dos resultados obtidos da correção da auto absorção, é necessário recalculer a temperatura do plasma com as novas intensidades repetindo os passos do fluxograma na figura 29 utilizando agora a temperatura inicial como a temperatura média calculada antes da correção. Como não houve auto absorção nas linhas de estanho, apenas a temperatura do chumbo das amostras 3, 4 e 5 foram recalculadas. O gráfico Saha-Boltzmann encontra-se na figura 33.

Figura 33 – Comparação das temperaturas do chumbo



Fonte: A autora (2019).

Para as amostras 1 e 2 não houve a necessidade de recalculer a temperatura, porque não houve auto absorção. Na tabela 12 pode-se observar os novos dados de temperatura. Nota-se que, nesse caso, as diferenças são sutis devido à boa escolha das linhas analisadas inicialmente.

Tabela 12 – Cálculo da temperatura média corrigida das amostras

Amostra	$T_{Pb}(eV)$	Incerteza $T_{Pb}$	$T_{Sn}(eV)$	Incerteza $T_{Sn}$	$T_{med}(eV)$	Incerteza $T_{med}$
3	0.902	0.057	0.965	0.098	0.934	0.057
4	0.926	0.063	0.956	0.117	0.941	0.066
5	0.929	0.047	0.993	0.090	0.961	0.051

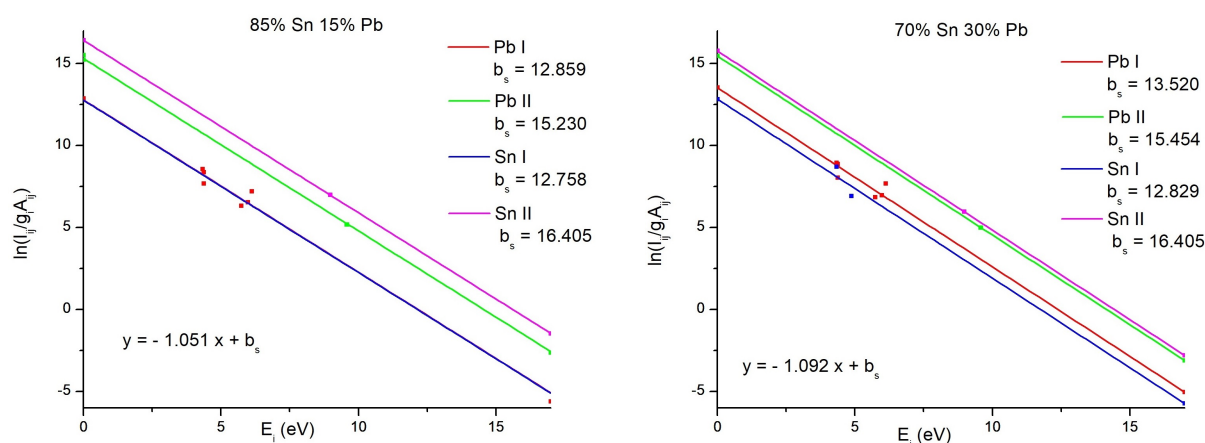
Fonte: A autora (2019).

### 5.1.5 Cálculo da concentração (CF-LIBS)

Com a densidade eletrônica e temperatura do plasma bem definidas, é possível calcular as concentrações das amostras através do CF-LIBS. Primeiramente calculamos os valores dos coeficientes lineares ( $b_s$ ) fixando a temperatura e atribuindo os valores de X e Y através da equação de Boltzmann. As figuras 34 e 35 apresentam os gráficos e as informações das retas de cada espécie. Para encontrar os valores, foi fixado o coeficiente angular e calculado o coeficiente linear segundo a equação  $y = ax + b$  para todas as linhas de cada espécie e o  $b_s$  representa a média desses valores. Os gráficos foram produzidos apenas com o propósito de ilustrar a plotagem dos pontos para cada concentração.

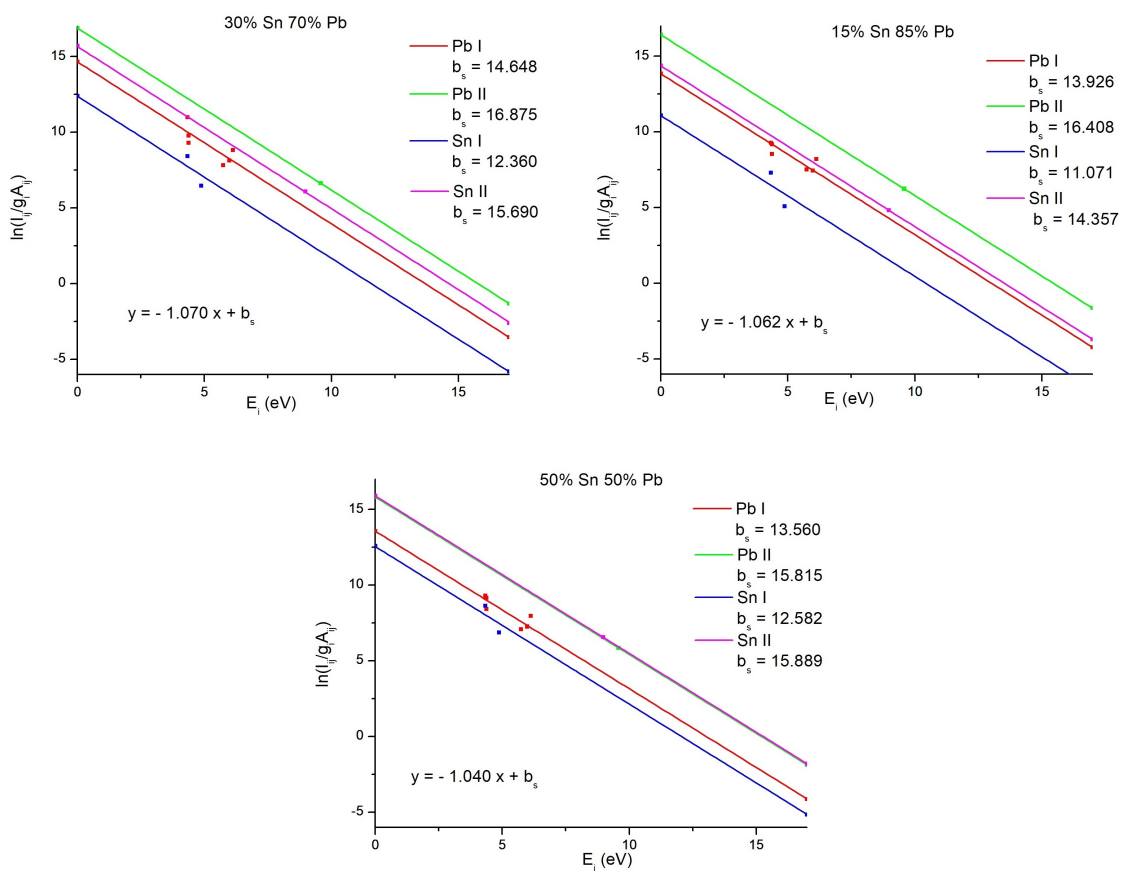
Em seguida são calculadas as concentrações  $n_s$  de cada espécie a partir da equação 2.12. Para isso é necessário obter os valores das funções de partição na temperatura calculada. Esse valor pode ser retirado do NIST ou calculado através da equação da mecânica estatística  $Q(T) = \sum g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$ . Esses valores são apresentados nas tabelas 13, 14, 15, 16 e 17 para cada experimento. O fator experimental F foi calculado através do somatório da coluna  $Q_s(T)exp(b_s)$ , de acordo com a equação 2.13.

Figura 34 – Equações lineares para as amostras 1 e 2



Fonte: A autora (2019).

Figura 35 – Equações lineares para as das amostras 3, 4 e 5



Fonte: A autora (2019).

Tabela 13 – Cálculo ns da amostra 1 (85%Sn 15%Pb)

Espécie	$b_s$	$Q(T)$	$Q(T)exp(b_s)$	$n_s$
Pb I	12.859	4.140	1.590E+06	2.169
Pb II	15.230	2.640	1.086E+07	14.815
Sn I	12.758	9.180	3.189E+06	4.3484
Sn II	16.405	4.330	5.769E+07	78.668
F			7.333E+05	

Fonte: A autora (2019).

Tabela 14 – Cálculo ns da amostra 2 (70%Sn 30%Pb)

Espécie	$b_s$	$Q(T)$	$Q(T)exp(b_s)$	$n_s$
Pb I	13.520	3.880	2.886E+06	5.841
Pb II	15.455	2.600	1.339E+07	27.101
Sn I	12.829	8.830	3.292E+06	6.661
Sn II	15.760	4.270	2.985E+07	60.397
F			4.942E+05	

Fonte: A autora (2019).

Tabela 15 – Cálculo ns da amostra 3 (30%Sn 70%Pb)

Espécie	$b_s$	$Q(T)$	$Q(T)exp(b_s)$	$n_s$
Pb I	14.648	4.020	9.246E+06	9.707
Pb II	16.876	2.620	5.588E+07	58.673
Sn I	12.360	9.010	2.102E+06	2.207
Sn II	15.690	4.300	2.801E+07	29.413
F			9.525E+05	

Fonte: A autora (2019).

Tabela 16 – Cálculo ns da amostra 4 (15%Sn 85%Pb)

Espécie	$b_s$	$Q(T)$	$Q(T)exp(b_s)$	$n_s$
Pb I	13.827	4.070	4.115E+06	8.711
Pb II	16.408	2.630	3.513E+07	74.373
Sn I	11.072	9.080	5.840E+05	1.236
Sn II	14.357	4.310	7.407E+06	15.679
F			4.724E+05	

Fonte: A autora (2019).

Tabela 17 – Cálculo ns da amostra 5 (50%Sn 50%Pb)

Espécie	$b_s$	$Q(T)$	$Q(T)exp(b_s)$	$n_s$
Pb I	13.560	4.210	3.261E+06	5.436
Pb II	15.815	2.660	1.965E+07	32.756
Sn I	12.528	9.280	2.561E+06	4.269
Sn II	15.889	4.340	3.452E+07	57.539
F			5.999E+05	

Fonte: A autora (2019).

A partir desses dados é possível calcular as concentrações em termos de fração molar  $C_a^x$  e de massa  $C_a^m$  segundo a equação 2.16. Para calcular  $n_a M_a$  foi considerado o valor de 118.71 para a massa atômica do estanho e 207.2 do chumbo. O somatório foi dividido por 100 para representar a concentração  $C_a^m$  em porcentagem. As tabelas 18, 19, 20, 21 e 22 apresentam os dados obtidos para as cinco amostras.

Tabela 18 – Cálculo das concentrações da amostra 1 (85%Sn 15%Pb)

Espécie	$n_s$	$C_a^x(\%)$ ou $n_a$	$n_a M_a$	$C_a^m(\%)$
Pb I	2.169			
Pb II	14.815	16.984	3519.018	26.313
Sn I	4.348			
Sn II	78.668	83.016	9854.868	73.687
$\sum n_a M_a$			133.739	

Fonte: A autora (2019).

Tabela 19 – Cálculo das concentrações da amostra 2 (70%Sn 30%Pb)

Espécie	$n_s$	$C_a^x(\%)$ ou $n_a$	$n_a M_a$	$c_a^m(\%)$
Pb I	5.841	32.941	6825.462	46.162
Pb II	27.101			
Sn I	6.661	67.059	7960.524	53.838
Sn II	60.397			
$\sum n_a M_a$			147.860	

Fonte: A autora (2019).

Tabela 20 – Cálculo das concentrações da amostra 3 (30%Sn 70%Pb)

Espécie	$n_s$	$C_a^x(\%)$ ou $n_a$	$n_a M_a$	$c_a^m(\%)$
Pb I	9.707	68.381	14168.446	79.056
Pb II	58.673			
Sn I	2.207	31.619	3753.547	20.944
Sn II	29.413			
$\sum n_a M_a$			147.860	

Fonte: A autora (2019).

Tabela 21 – Cálculo das concentrações da amostra 4 (15%Sn 85%Pb)

Espécie	$n_s$	$C_a^x(\%)$ ou $n_a$	$n_a M_a$	$c_a^m(\%)$
Pb I	8.711	83.085	17215.123	89.554
Pb II	74.373			
Sn I	1.236	16.915	2008.031	10.446
Sn II	15.679			
$\sum n_a M_a$			192.232	

Fonte: A autora (2019).

Tabela 22 – Cálculo das concentrações da amostra 5 (50%Sn 50%Pb)

Espécie	$n_s$	$C_a^x(\%)$ ou $n_a$	$n_a M_a$	$c_a^m(\%)$
Pb I	5.436	38.192	7913.335	51.889
Pb II	32.756			
Sn I	4.269	61.808	7337.255	48.111
Sn II	57.539			
$\sum n_a M_a$			152.506	

Fonte: A autora (2019).

Através desses dados observa-se a diferença entre o valor real da concentração da amostra e o valor calculado pelo CF-LIBS. Nas tabelas 23, 24, 25, 26 e 27 verifica-se que a incerteza absoluta não passa de 15% em nenhum caso. A maior porcentagem de imprecisão ocorre onde a concentração do elemento é menor. Por exemplo, na amostra 1, o valor da concentração atômica de Pb é de 14.702% e com o CF-LIBS foi encontrado 16.984%. Uma diferença relativa de apenas 2.282%, porém equivalente a 13.435% no valor total.

Analisando a mesma amostra, mas agora observando o elemento Sn tem-se 85.298% da amostra contra 83.016% calculados com o CF-LIBS, totalizando uma diferença idêntica à do Pb, porém que representa uma incerteza absoluto de apenas 2.748%. Naturalmente, essa análise se repete em todas as amostras, apresentando uma incerteza maior sempre no elemento de menor concentração.

Tabela 23 – Comparação dos valores de concentrações da amostra 1 (85%Sn 15%Pb)

Elemento	$C_a^x$ (%)	$C_a^x$ (%) CF-LIBS	Incert(%)	$c_a^m$ (%)	$c_a^m$ (%) CF-LIBS	Incert(%)
Pb	14.702	16.984	13.435	23.126	26.313	12.111
Sn	85.298	83.016	2.748	76.874	73.687	4.324

Fonte: A autora (2019).

Tabela 24 – Comparação dos valores de concentrações da amostra 2 (70%Sn 30%Pb)

Elemento	$C_a^x$ (%)	$C_a^x$ (%) CF-LIBS	Incert(%)	$c_a^m$ (%)	$c_a^m$ (%) CF-LIBS	Incert(%)
Pb	30.138	32.941	8.510	42.953	46.162	6.951
Sn	69.862	67.059	4.181	57.047	53.838	5.960

Fonte: A autora (2019).

Tabela 25 – Comparação dos valores de concentrações da amostra 3 (30%Sn 70%Pb)

Elemento	$C_a^x$ (%)	$C_a^x$ (%) CF-LIBS	Incert(%)	$c_a^m$ (%)	$c_a^m$ (%) CF-LIBS	Incert(%)
Pb	70.201	68.381	2.662	80.437	79.056	1.747
Sn	29.799	31.619	5.757	19.563	20.944	6.593

Fonte: A autora (2019).

Tabela 26 – Comparação dos valores de concentrações da amostra 4 (15%Sn 85%Pb)

Elemento	$C_a^x$ (%)	$C_a^x$ (%) CF-LIBS	Incert(%)	$c_a^m$ (%)	$c_a^m$ (%) CF-LIBS	Incert(%)
Pb	84.294	83.085	1.456	90.354	89.554	0.893
Sn	15.706	16.915	7.150	9.646	10.446	7.658

Fonte: A autora (2019).

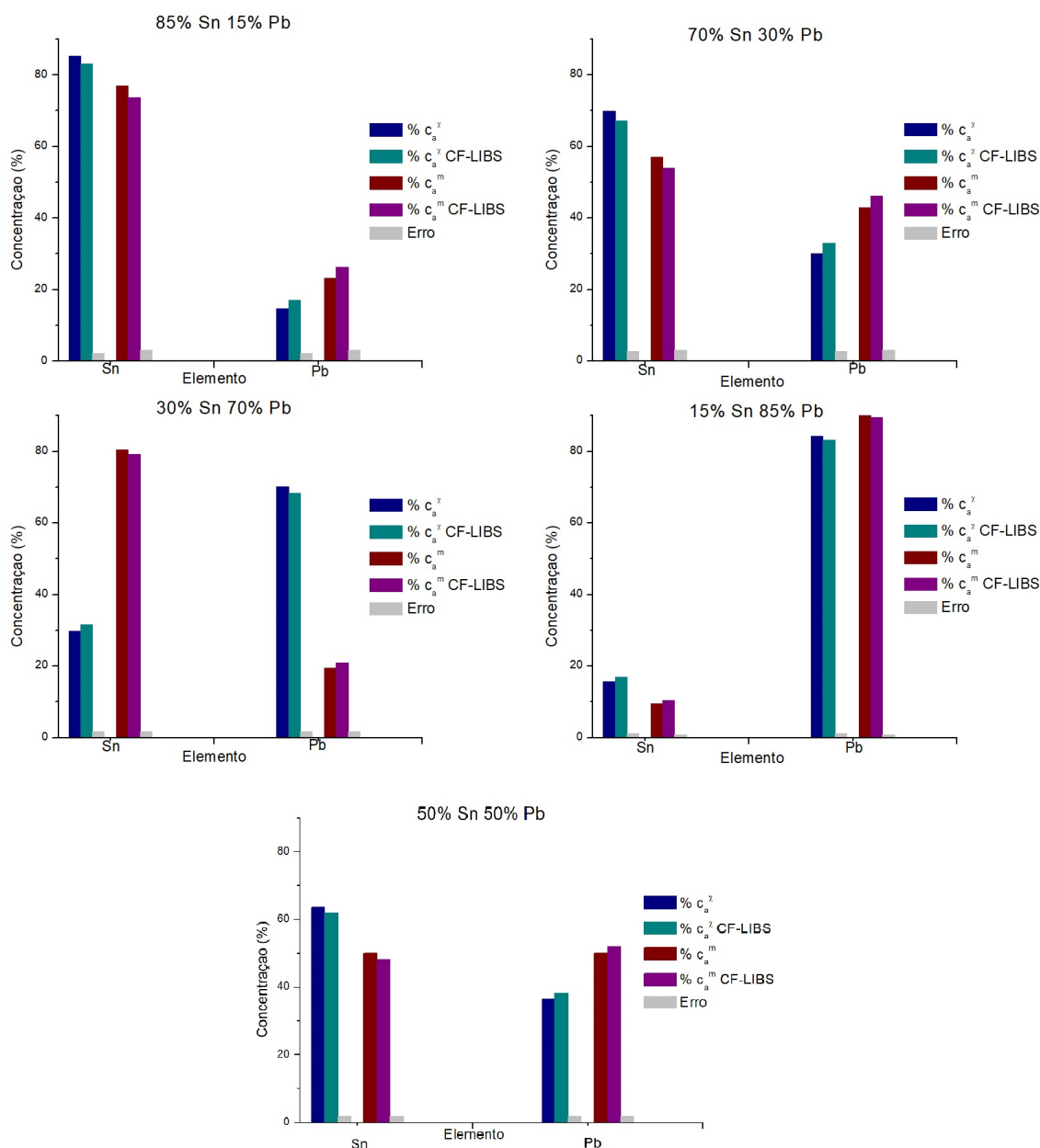
Tabela 27 – Comparação dos valores de concentrações da amostra 5 (50%Sn 50%Pb)

Elemento	$C_a^x$ (%)	$C_a^x$ (%) CF-LIBS	Incert(%)	$c_a^m$ (%)	$c_a^m$ (%) CF-LIBS	Incert(%)
Pb	36.425	38.192	4.626	50.000	51.889	3.640
Sn	63.575	61.808	2.858	50.000	48.111	3.926

Fonte: A autora (2019).

A figura 36 apresenta os gráficos das concentrações para todas as amostras analisadas. Do lado esquerdo está a concentração atômica seguida da concentração em massa e a incerteza relativa do estanho e do lado direito as concentrações equivalentes do chumbo.

Figura 36 – Gráficos das concentrações das amostras



Fonte: A autora (2019).

## 5.2 LIGA DE COBRE, CROMO, NÍQUEL E SILÍCIO

### 5.2.1 Configurações e intensidades das linhas

De maneira similar às amostras anteriores, será apresentado na tabela 28 os dados espectrais das linhas que foram escolhidas para serem analisadas da amostra BM-180.

Nesse experimento não foram encontradas linhas que atendem as condições de LTE de Ni II e Si II, portanto esses elementos não serão utilizados para o cálculo da temperatura. Os dados da linha 285.891 de Cr II foram retiradas do Kurucz.

Tabela 28 – Dados das linhas analisadas da liga BM-180

$\lambda$ (nm) (NIST)	$I_{ij}$	$E_j$ (eV)	$E_i$ (eV)	$A_{ij}$ (x10 <sup>8</sup> )	Incerteza $A_{ij}$	$g_i$	Configuração (nível inferior)	Configuração (nível superior)
Cr I	357.870	39.034	0.000	3.464	B	9	3d <sup>5</sup> (6s)4s	3d <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> D)4s4p( <sup>3</sup> P)
	359.350	89.837	0.000	3.449	B	7	3d <sup>5</sup> (6s)4s	3d <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> D)4s4p( <sup>3</sup> P)
Cr II	283.563	1262.524	1.549	5.920	C	12	3d <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> D)4s	3d <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> D)4p
	284.983	262.460	1.525	5.885	D	8	3d <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> D)4s	3d <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> D)4p
	285.891	236.298	1.492	5.832		10	3d <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> D)4s	3d <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> D)4p
Cu I	296.117	486.692	1.389	5.575	C+	8	3d <sup>9</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D)4s4p( <sup>3</sup> P)
	570.024	195.578	1.642	3.817	C+	4	3d <sup>9</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4p
Cu II	270.096	1024.295	9.095	13.684	C+	5	3d <sup>9</sup> 4p	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> )5s
	270.318	858.117	9.063	13.649	C+	3	3d <sup>9</sup> 4p	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> )5s
	341.476	409.442	0.025	3.655	C	9	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D)4s	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D)4p
Ni I	349.296	198.508	0.109	3.658	C+	3	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D)4s	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D)4p
	351.505	196.550	0.109	3.635	C	7	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D)4s	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D)4p
	352.454	164.555	0.025	3.542	C	5	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D)4s	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D)4p
	361.939	313.520	0.423	3.847	C	6	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D)4s	3d <sup>9</sup> ( <sup>2</sup> D)4p
Si	288.158	356.154	0.781	5.082	B	3	3d <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p4s

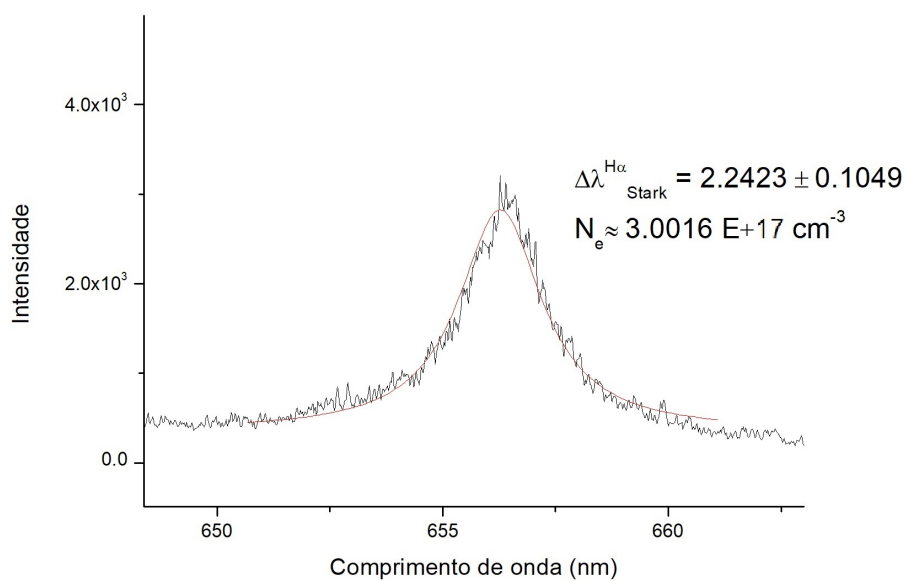
Fonte: A autora (2019).

### 5.2.2 Densidade eletrônica e temperatura do plasma

Através da linha  $H_\alpha$  foi calculado a densidade eletrônica do plasma. Para os perfis espectrais dessa linha obteve-se um alargamento  $\omega_L$  igual a  $2.242 \pm 0.105$ , o que resulta em uma densidade de  $3.001E + 17cm^{-3}$  como é mostrado na figura 37.

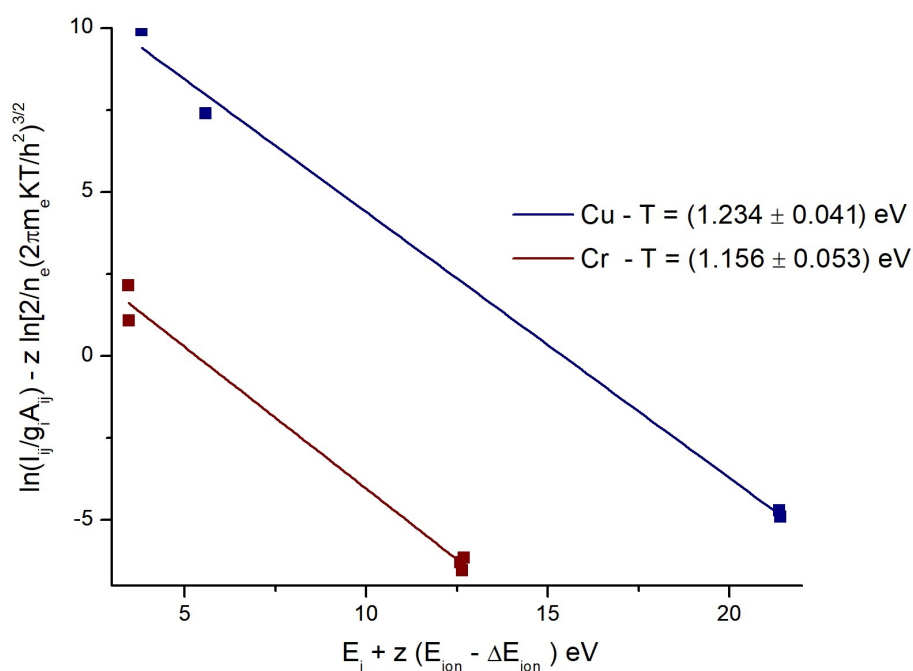
Utilizando o método Saha-Boltzmann foi possível calcular a temperatura do plasma com as equações anteriores utilizando o método iterativo apresentado no fluxograma do cálculo da temperatura (figura 29). Na figura 38 temos o gráfico do plot Saha-Boltzmann após a convergência da temperatura para os elementos Cu e Cr, que foram usados no cálculo. As energias de ionização deles são 7.726 e 6.766, respectivamente.

Figura 37 – Cálculo da densidade eletrônica da liga BM-180



Fonte: A autora (2019).

Figura 38 – Temperatura Cu e Cr



Fonte: A autora (2019).

A partir das temperaturas do Cu e Cr, foi utilizada a temperatura média para prosseguir com a análise, logo  $T_{med}$  é igual a  $(1.195 \pm 0.034) \text{ eV}$  e depois, com esse valor, foi feita a análise da auto absorção das linhas. A tabela 29 apresenta os valores de  $k$  e do coeficiente de auto absorção  $SA$  de todas as linhas escolhidas para análise.

Tabela 29 – Cálculo dos coeficientes de auto absorção da amostra BM-180

Espécie	$\lambda$ (nm)	$k$	$SA$
Cr I	357.870	10.952	0.995
	359.350	376.978	<b>0.833</b>
Cr II	283.563	34375.723	<b>0.029*</b>
	284.983	91.219	0.956
	285.891	784.608	<b>0.693</b>
Cu I	296.117	17.331	0.991
	570.024	0.238	1.000
Cu II	270.096	12.575	0.994
	270.318	9.858	0.995
Ni I	341.476	6319.324	<b>0.158*</b>
	349.296	378.575	<b>0.832</b>
	351.505	11179.623	<b>0.089*</b>
	352.454	84.055	0.959
	361.939	17250.143	<b>0.058*</b>
Si I	288.158	28.836	0.986

Fonte: A autora (2019).

As linhas auto absorvidas estão em negrito na tabela onde o coeficiente  $SA$  é menor que 90%. Além disso, foi observado em algumas linhas que o valor de  $SA$  teve um resultado muito baixo (representadas pelo \*). Isso deve-se ao fato da diferença entre os níveis de energia  $E_i$  e  $E_j$  ser muito elevada nesses casos. Para um melhor resultado essas linhas foram excluídas do cálculo. A tabela 30 apresenta a correção da intensidade das linhas de acordo com a equação 2.22. Todas as linhas foram corrigidas a fim de se obter um melhor resultado no cálculo das concentrações, mesmo aquelas que apresentaram um coeficiente  $SA$  acima de 90%.

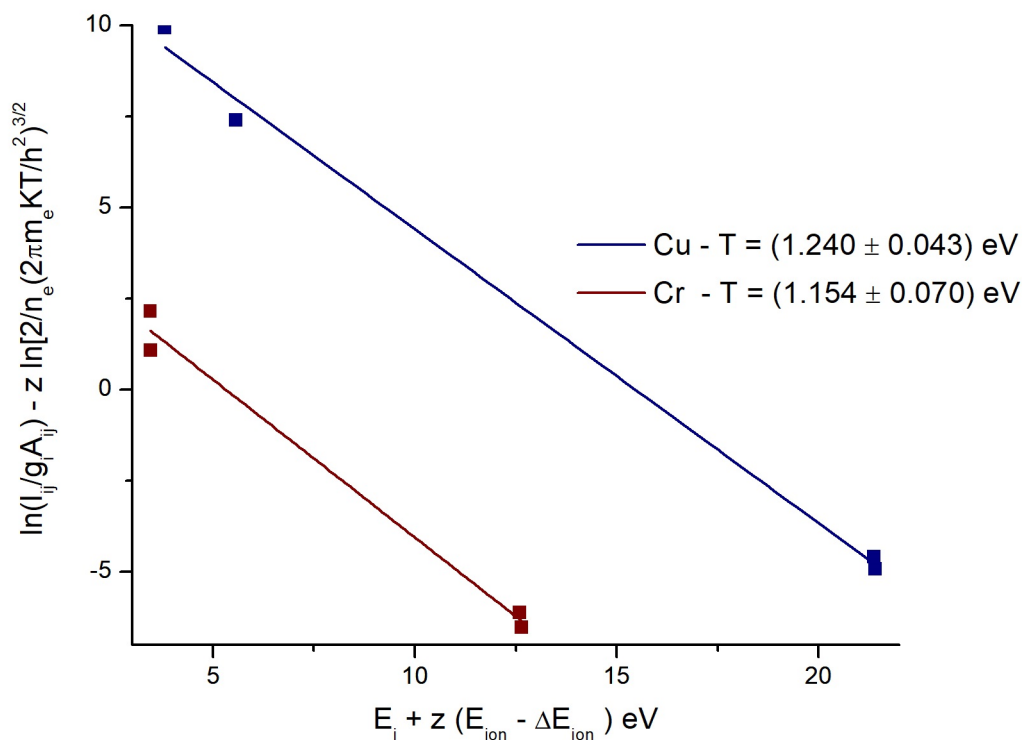
Tabela 30 – Correção da auto absorção da amostra BM-180

Espécie	$\lambda$ (nm)	$SA$	$I$	$I_o$
Cr I	357.870	0.992	39.034	39.182
	359.350	0.763	89.837	101.744
Cr II	284.983	0.950	262.460	268.765
	285.891	0.660	236.298	286.159
Cu I	296.117	0.990	486.692	488.959
	570.024	1.000	195.578	195.590
Cu II	270.096	0.997	1024.295	1025.508
	270.318	0.998	858.117	858.917
Ni I	349.296	0.832	198.508	216.078
	352.454	0.959	164.555	167.763
Si I	288.158	0.986	356.154	358.518

Fonte: A autora (2019).

Com esses resultados, recalculou-se a temperatura utilizando a equação de Saha-Boltzmann, considerando a temperatura inicial sendo a temperatura média antes da correção e utilizando apenas as linhas de cromo e cobre novamente. A figura 39 apresenta as novas temperaturas para esses elementos.

Figura 39 – Plot Saha-Boltzmann para Cu e Cr após correção



Fonte: A autora (2019).

Como para o cálculo inicial de T só foram utilizadas as linhas de Cu e Cr e apenas uma dessas linhas foi auto absorvida, não houve alteração significativa na nova temperatura, sendo a temperatura média equivalente a  $(1.196 \pm 0.041) eV$ .

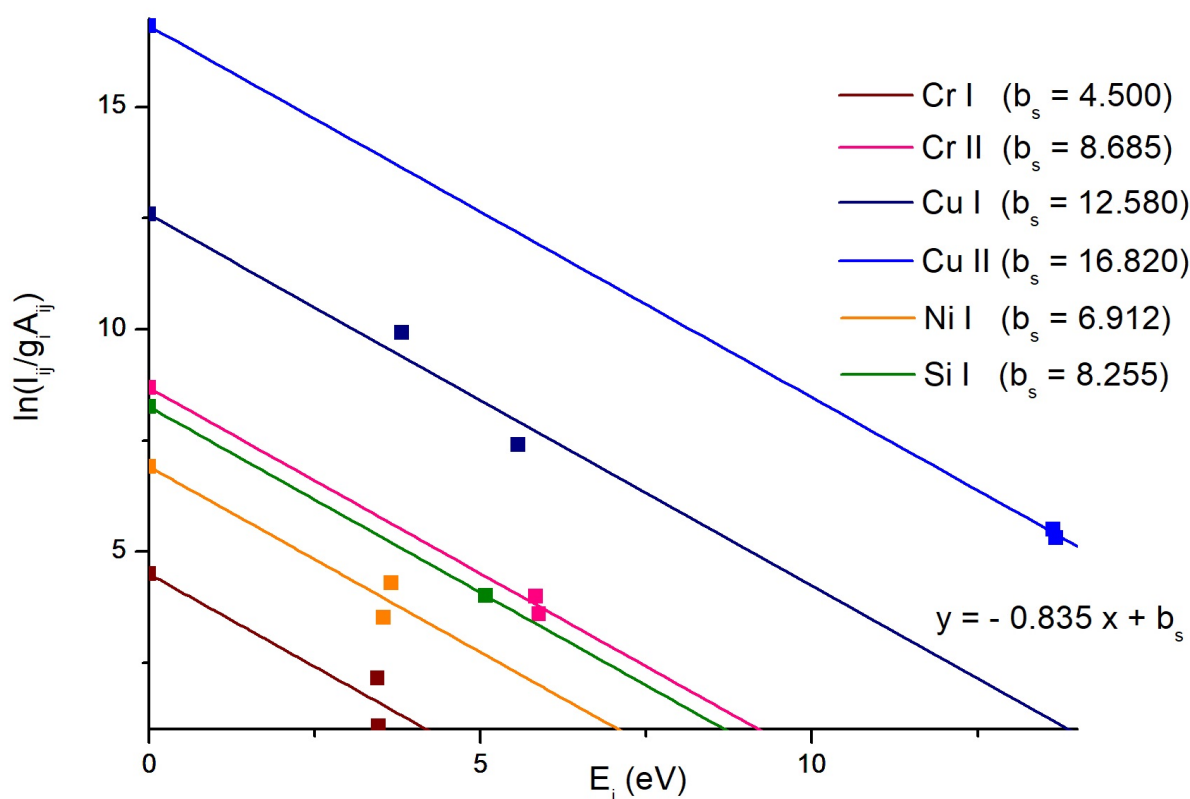
### 5.2.3 Cálculo da concentração (CF-LIBS)

Com a densidade eletrônica fixa em  $3.002E + 17cm^{-3}$  e a temperatura em  $(1.196 \pm 0.041)eV$  calculou-se os coeficientes lineares ( $b_s$ ) de cada espécie das linhas analisadas: Cr I, Cr II, Cu I, Cu II, Ni I e Si I. Para isso, fixa-se o coeficiente angular (inverso da temperatura) e calcula-se os valores de X e Y da equação do plot Boltzmann. A figura 40 apresenta os gráficos e as informações desses coeficientes.

Com esses valores, são calculadas as concentrações  $n_s$  de cada espécie a partir da equação 2.12. Como não foi possível analisar as linhas Ni II e Sn II, a coluna  $Q_s(T)exp(b_s)$ , foi obtida através da equação de Saha (equação 2.14) a fim de obter o valor de  $n_{II}$ . Para as unidades usadas nesse trabalho, utilizamos  $\Delta E_{ion}$  equivalente a equação 5.7:

$$\Delta E_{ion} = 6.1E - 2\left(\frac{n_e}{T}\right)^{1/2} \tag{5.7}$$

Figura 40 – Coeficientes  $b_s$  da amostra BM-180



Fonte: A autora (2019).

Onde T está em eV e  $n_e$  está em  $10E+17\text{ cm}^{-3}$ .

Na tabela 31 pode-se visualizar os valores obtidos das concentrações  $n_s$ .

Tabela 31 – Cálculo ns da amostra BM-180

Espécie	$b_s$	$Q(T)$	$Q(T)exp(b_s)$	$n_s$
Cr I	4.500	81.670	7.348E+03	0.012
Cr II	8.685	37.770	2.234E+05	0.362
Cu I	12.580	7.910	2.300E+06	3.722
Cu II	16.820	2.830	5.709E+07	92.403
Ni I	6.912	58.980	5.924E+04	0.096
Ni II		26.740	1.308E+06	2.117
Si I	8.255	15.840	6.093E+04	0.099
Si II		6.070	7.351E+05	1.190
F			6.178E+05	

Fonte: A autora (2019).

A partir desses dados é possível calcular as concentrações em termos de fração molar  $C_a^x$  e de massa  $C_a^m$  segundo a equação 2.16. Para calcular  $n_a M_a$  foram consideradas as massas atômicas para o Cr, Cu, Ni e Si: 52.996, 63.546, 58.693, e 28.084, respectivamente. O somatório

foi dividido por 100 para representar a concentração  $C_a^m$  em porcentagem. A tabela 32 apresenta os dados obtidos.

Tabela 32 – Cálculo das concentrações da amostra BM-180

Espécie	$n_s$	$C_a^x(\%)$ ou $n_a$	$n_a M_a$	$C_a^m(\%)$
Cr I	0.012	0.373	19.418	0.309
Cr II	0.362			
Cu I	3.722	96.125	6108.391	97.053
Cu II	92.403			
Ni I	0.096	2.213	129.868	2.063
Ni II	2.117			
Si I	0.099	1.288	36.183	0.575
Si II	1.190			
$\sum n_a M_a$			62.939	

Fonte: A autora (2019).

Comparando as concentrações obtidas e os dados certificados da amostra, tem-se uma incerteza insignificante para todos os elementos, o que nos mostra a eficiência da utilização do CF-LIBS. O elemento com maior taxa de imprecisão foi o cromo, com aproximadamente 30%, porém esse valor refere-se a uma diferença de apenas 0.091% entre o valor calculado e os 0.40% do valor desse elemento na amostra, certificado pelo fabricante. Por outro lado, a base da amostra, o cobre, apresentou uma incerteza de apenas 0.57% e o silício 4.37%. A imprecisão da concentração de níquel foi 21.16% em um universo de 2.5%, repetindo a análise do cromo. A tabela 33 apresenta a comparação das concentrações e a figura 41 mostra o gráfico com as incertezas relativas.

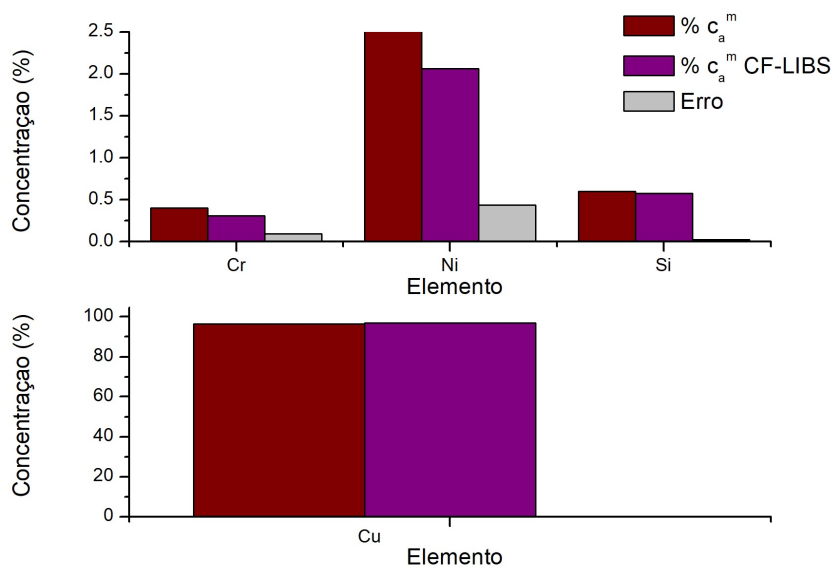
Tabela 33 – Comparação dos valores de concentrações da amostra BM-180

Elemento	$C_a^m(\%)$	$C_a^m(\%)$ CF-LIBS	Incerteza(%)
Cr	0.40	0.309	29.648
Cu	96.50	97.053	0.570
Ni	2.50	2.063	21.159
Si	0.60	0.575	-4.366

Fonte: A autora (2019).

Para melhor visualização os elementos de menor concentração foram plotados em um gráfico separado do elemento base da amostra, o cobre. Inclusive, nessa figura nota-se que a incerteza do cálculo do Si e Cu são imperceptíveis.

Figura 41 – Concentrações em volume da amostra BM-180



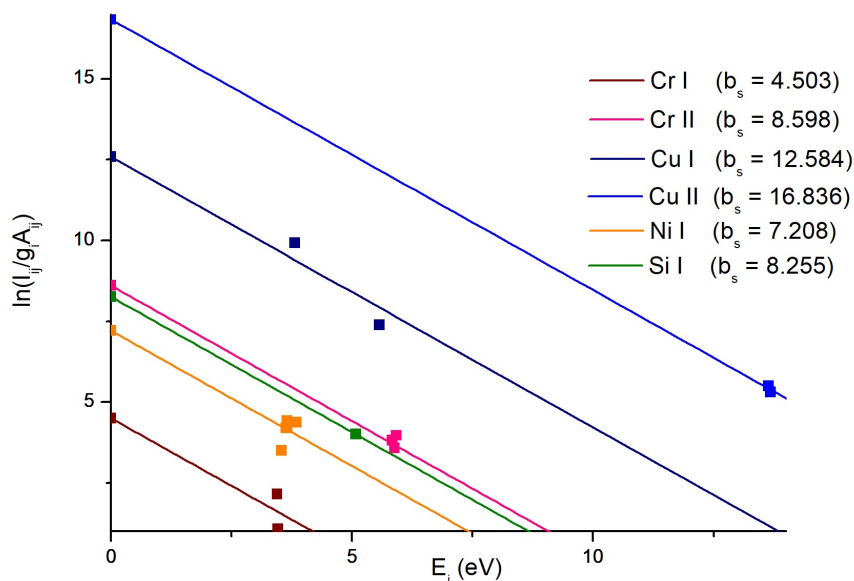
Fonte: A autora (2019).

### 5.2.4 CF-LIBS sem correção de auto absorção

Para mostrar o impacto da auto absorção no cálculo do CF-LIBS, os cálculos das concentrações foram refeitos sem que fossem feitas as correções das linhas auto absorvidas, especialmente as linhas de Ni, que foram as que mais sofreram esse efeito.

A temperatura utilizada foi a obtida inicialmente no tópico 5.2.2 de  $(1.195 \pm 0.034)eV$  e todas as linhas apresentadas na tabela 28 foram utilizadas. A figura 42 mostra os gráficos com o plot Boltzmann de todas as espécies analisadas com seus respectivos coeficientes lineares  $b_s$ .

Figura 42 – Coeficientes  $b_s$  da amostra BM-180 sem correção de auto absorção



Fonte: A autora (2019).

Pelos valores calculados, observa-se que as maiores diferenças foram de fato em relação ao Cr II (8.685 com e 8.598 sem correção) e Ni I (6.912 com e 7.208 sem correção). Esses valores influenciam diretamente no cálculo do CF-LIBS, como pode-se ver na tabela 34.

Tabela 34 – Cálculos da amostra BM-180

Espécie	$b_s$	$Q(T)$	$Q(T)exp(b_s)$	$n_s$	$C_a^x(\%)$ ou $n_a$	$n_a M_a$	$C_a^m(\%)$
Cr I	4.503	81.280	7.338E+03	0.012	0.336	17.471	0.278
Cr II	8.598	37.630	2.040E+05	0.330			
Cu I	12.584	7.880	2.301E+06	3.724	95.536	6070.900	96.478
Cu II	16.836	2.820	5.779E+07	93.542			
Ni I	7.208	58.840	7.943E+04	0.129	2.881	169.090	2.687
Ni II		26.690	1.733E+06	2.805			
Si I	8.255	15.800	6.075E+04	0.098	1.248	35.037	0.557
Si II		6.060	7.240E+05	1.172			
		F	6.290E+05		$\sum n_a M_a$	62.939	

Fonte: A autora (2019).

É importante salientar que os valores das funções de partição são diferentes da tabela 33, pois a temperatura utilizada nesse cálculo é o valor antes da correção. A tabela 35 mostra as incertezas absolutos da concentração dos elementos.

Tabela 35 – Comparação dos valores de concentrações da amostra BM-180

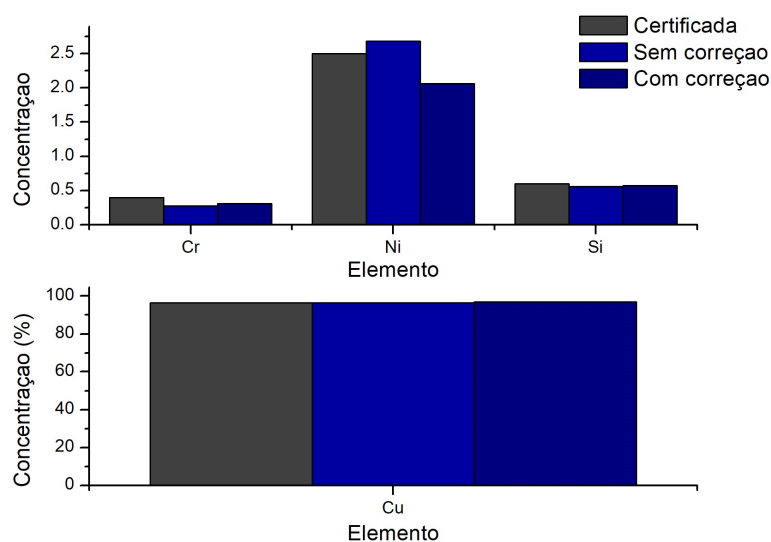
Elemento	$C_a^m(\%)$	$C_a^m(\%)$	CF-LIBS	Incerteza(%)
Cr	0.40		0.278	44.065
Cu	96.50		96.478	0.022
Ni	2.50		2.687	6.965
Si	0.60		0.557	7.758

Fonte: A autora (2019).

É possível perceber que, quando não se faz a correção da auto absorção, a incerteza do elemento Cr é bem maior (44% sem correção e 30% com correção) e que essa diferença interfere nos resultados dos outros elementos, diminuindo a incerteza dos mesmos. Como só houve uma linha analisada do silício, esse valor não sofreu alteração.

As alterações não foram significativas devido ao fato de apenas uma das linhas utilizadas no cálculo da temperatura estar auto absorvida. Logo, não houve diferença significativa nesse valor e os valores das funções de partição serem muito próximos. A figura 42 apresenta um gráfico com a comparação dos dados obtidos do CF-LIBS nas duas situações, além das concentrações certificadas da amostra. Novamente, para melhor visualização, os elementos de menor concentração foram plotados em um gráfico separado do elemento Cu.

Figura 43 – Comparação entre os resultados do CF-LIBS da amostra BM-180



Fonte: A autora (2019).

Através desses gráficos, confirma-se que a diferença nos valores do Cu e Si são mínimos, pois são os elementos que não tiveram linhas auto absorvidas. Já nos elementos Ni e Cr houve uma alternância dos maiores valores e uma diferença visível nos resultados. De qualquer forma, os resultados apresentados demonstram a importância da escolha das linhas para análise das concentrações utilizando o CF-LIBS, observando todos os critérios básicos definidos pelo método.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento desse trabalho mostrou-se satisfatório uma vez que os resultados obtidos através do CF-LIBS foram muito próximos dos dados de concentração das amostras analisadas. O procedimento de análise está baseado na verificação prévia das linhas obtidas no experimento, cálculo da densidade eletrônica, temperatura do plasma e cálculo da porcentagem das massas utilizando as equações do CF-LIBS.

Além disso, é necessário que todas as intensidades das linhas analisadas estejam bem-comportadas e não tenham sofrido auto absorção. Caso isso aconteça, é necessário que se faça a correção desses valores. Nesse trabalho todas as linhas foram verificadas e corrigidas quando houve necessidade.

Com a realização das manipulações de diferentes concentrações nas amostras de estanho e chumbo, foi possível verificar em todos os experimentos a eficiência do CF-LIBS, pois as concentrações de todas as amostras convergiram para os valores esperados. Com a técnica dominada, foram feitos os mesmos procedimentos para a análise de uma liga com maior número de elementos e certificada, a BM-180, que contém cobre, cromo, níquel e silício. Os resultados da análise dessa liga também convergiram para os valores esperados.

Um aspecto importante observado no desenvolvimento do trabalho foi a inserção do argônio para aumentar o valor da intensidade das linhas dos elementos obtidas através do espectrógrafo. Na análise da amostra BM-180 esse procedimento foi imprescindível para que se obtivessem melhores linhas e consequentemente melhores resultados.

O elemento extra desenvolvido foi a criação do dispositivo de rotação da amostra, garantindo assim que o laser não incida diretamente mais de uma vez no mesmo lugar, proporcionando um espectro melhor para análise. O uso do Arduino como controle do dispositivo se mostrou eficiente e assegurou a automação do processo junto com o motor de passo, acoplado ao goniômetro. Infelizmente, pelas dimensões das amostras de Sn e Pb não foi possível realizar os experimentos utilizando esse dispositivo.

Com a técnica dominada, para trabalhos futuros poderá ser feita a análise de outros materiais, com elementos diferentes e com concentrações desconhecidas. Além disso a técnica pode ser aplicadas em materiais que não sejam ligas metálicas, pois, como dito no início desse trabalho, aplicações do LIBS podem ser vistas em diferentes áreas da ciência.

## REFERÊNCIAS

- ARDUINO. 2018. Acessado em: 07 de out. 2018. Disponível em: <<https://www.arduino.cc/>>. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- BABUSHOK, V. I. et al. Experimental and kinetic modeling study of the laser-induced breakdown spectroscopy plume from metallic lead in argon. *Spectrochimica Acta Part B-atomic Spectroscopy - SPECTROCHIM ACTA PT B-AT SPEC*, v. 60, p. 926–934, 08 2005. Citado na página 28.
- BOLTON, W. *Microprocessors Systems*. 1. ed. [S.l.]: Longman, 2000. Citado na página 32.
- BORGES, F. et al. Cf-libs analysis of frozen aqueous solution samples by using a standard internal reference and correcting the self-absorption effect. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 33, 03 2018. Citado 4 vezes nas páginas 14, 21, 23 e 26.
- BORGES, F. de O. *Contribuição para o Estudo Teórico-Experimental de Sistemas Atômicos Complexos*. 163 p. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 13, 17, 29 e 32.
- BORGES, F. de O. et al. Diagnóstico Óptico em Plasmas Gerados por Laser. In: FARIAS, E. E. et al. (Ed.). *Tópicos em Espectroscopia Atômica (espectroscopia atômica, plasma, laser, aplicações)*. 1. ed. Boa Vista: Universidade Federal de Roraima, 2016. p. 84–122. Citado 5 vezes nas páginas 23, 26, 27, 28 e 29.
- BRAGA, N. 2018. Acessado em: 07 de out. 2018. Disponível em: <<http://www.newtonbraga.com.br/index.php/robotica/5166-mec068a>>. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- BREDICE, F. O. et al. A new method for determination of self-absorption coefficients of emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy experiments. *Applied spectroscopy*, v. 64, p. 320–3, 03 2010. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- BRITES, F. G.; SANDOS, V. P. d. A. *Motor de Passo: Petele*. [S.l.], 2008. 15 p. Citado na página 33.
- BULAJIC, D. et al. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, p. 339–353, 05 2001. Citado na página 14.
- CAVALCANTI, G.; FARIAS, E. Analysis of the energetic parameters of a theta pinch. *The Review of scientific instruments*, v. 80, p. 125109, 12 2009. Citado na página 13.
- COWAN, R. D. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. 1. ed. London: University of California Press, 1981. Citado na página 13.
- CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectrography*. 1. ed. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Citado 6 vezes nas páginas 13, 14, 18, 19, 20 e 31.
- DONG, J. A method for improving the accuracy of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS) using determined plasma temperature by genetic algorithm (GA). *Journal Anal At Spectrom - JAAS*, v. 30, n. 1336, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 23.

- DOWNING, D. *Estatística Aplicada*. 3. ed. São Paulo - SP: Saraiva, 2011. Citado na página 25.
- EDMUND BÜHLER GMBH. *Compact Arc Melter*. [S.l.], 2018. Citado na página 38.
- ELETRONICS, A. 2018. Acessado em: 07 de nov. 2018. Disponível em: <<https://athoselectronics.com/motor-de-passo-como-funciona/>>. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- FARIAS, E. et al. Aplicação da técnica libs na análise de amostras geológicas do estado de roraima. In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 2016. p. 49 to 90. ISBN 9788582881217. Citado 3 vezes nas páginas 13, 15 e 17.
- FARIAS, E. E. *Sequência isoeletrônica do gálio e espectro do bromo abaixo de 500 Angstroms*. 98 p. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 15.
- HAO, Z. et al. One-point and multi-line calibration method in laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics Express*, v. 26, p. 22926, 09 2018. Citado na página 14.
- HOFFMANN, R. *Análise de regressão: uma introdução à econometria*. 1. ed. Piracicaba - SP: ESALQ/USP, 2015. Citado na página 25.
- KRAMIDA, A. et al. *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1)*, [Online]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., 2019. Acessado em: 29 de jul. 2019. Disponível em: <<https://physics.nist.gov/asd>>. Citado na página 47.
- KURUCZ, R. et al. *Harvard e Smithsonian database*. 2019. Acessado em: 29 de jul. 2019. Disponível em: <<https://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur>>. Citado na página 46.
- LASERTECHNIK-BERLIN. *Manual ARYELLE - Spectrograph Series*: Berlin, 2014. [S.l.], 2014. 152 p. Citado na página 20.
- MEDINA, A. alonso. A spectroscopic study of laser-induced tin–lead plasma: Transition probabilities for spectral lines of sn i. *Spectrochimica Acta Part B-atomic Spectroscopy - SPECTROCHIM ACTA PT B-AT SPEC*, v. 65, p. 158–166, 02 2010. Citado na página 15.
- MITSURU, K. A review of fusion and tokamak research towards steady-state operation: A jaea contribution. *Energies*, v. 3, 11 2010. Citado na página 13.
- MITTLER TOLEDO. *B-S/FACT Ilne of balance*. [S.l.], 2007. Citado na página 38.
- NOLL, R. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Fundamentals and Applications*. 1. ed. Germany: Springer, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 13, 14, 16 e 18.
- OSPINA, J. U. *Um novo procedimento para análise quantitativa de amostras líquidas usando espectroscopia de plasma induzido por laser*. 94 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 2016. Citado 8 vezes nas páginas 15, 16, 21, 22, 23, 24, 26 e 29.
- PRAHER, B. et al. Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy of oxide materials. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 65, p. 671–679, 08 2010. Citado na página 14.

- SHERBINI, A. E. et al. Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, p. 1573–1579, 05 2005. Citado na página 29.
- SOUSA, J. O. de et al. Espectroscopia Atômica de Emissão: Conceitos básicos e exemplos de cálculos atômicos. In: FARIAS, E. E. et al. (Ed.). *Tópicos em Espectroscopia Atômica (espectroscopia atômica, plasma, laser, aplicações)*. 1. ed. Boa Vista: Universidade Federal de Roraima, 2016. p. 11–44. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.
- SOUZA, K. L. J. L. *Análise Revisada do BrIV, cálculo da densidade e temperatura eletrônica de plasmas usando perfis de linhas*. 84 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Roraima, 2013. Citado na página 31.
- THOMSEN, A. 2018. Acessado em: 07 de out. 2018. Disponível em: <<https://www.filipeflop.com/blog/motor-dc-arduino-ponte-h-1298n/>>. Citado na página 35.
- TOGNONI, E. et al. A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma. *SPECTROCHIMICA ACTA PART B-ATOMIC SPECTROSCOPY*, v. 62, p. 1287–1302, 12 2007. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 26.
- UNITRODE INTEGRATE CIRCUITS. *Dual Full-Bridge Power Driver*. [S.l.], 2019. Citado na página 34.
- WYATT, C. L. *Radiometric Calibration: Theory and Methods*. 1. ed. New York: Academic Press, 1978. Citado na página 20.
- YANG, J. et al. Express: A cf-libs quantitative analysis method based on auto-selection of internal reference line and optimized estimation of plasma temperature. *Applied Spectroscopy*, v. 72, p. 000370281773429, 09 2017. Citado na página 31.

**APÊNDICES**

## APÊNDICE A – Equações utilizadas

### A.1 Cálculo da temperatura do plasma

$$\begin{aligned}
 X &= E_i + z\chi I \\
 Y &= \ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) - z\ln\left[60000\left(\frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_e}\right)\right] \\
 a &= \frac{\sum X^2 \sum Y - \sum XY}{n \sum X^2 - (\sum X)^2} \\
 T &= -\frac{1}{a}
 \end{aligned}$$

Onde:

- $\chi I$  é a energia de ionização, em eV;
- T está em eV;
- $n_e$  está em  $cm^{-3}$ , em múltiplo de  $10^{17}$ ;

### A.2 Cálculo do coeficiente linear $b_s$

$$\begin{aligned}
 X &= E_i \\
 Y &= \ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) \\
 b &= Y + \frac{X}{T} \\
 b_s &= \bar{b}
 \end{aligned}$$

Onde T é a temperatura fixada após aplicação da equação de Saha-Boltzmann

## APÊNDICE B – Temperatura sem correção de auto absorção

Tabela 36 – Cálculo da temperatura do plasma sem correção de auto absorção (amostra 1)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$X^2$	$XY$	
<b>Pb I</b>									
357.273	3989.335	6.130	0.990	3	6.130	7.203	37.574	44.151	
363.957	4107.174	4.375	0.320	3	4.375	8.361	19.141	36.581	
368.346	7089.062	4.334	1.370	1	4.334	8.551	18.788	37.066	
373.994	2464.106	5.975	0.730	5	5.975	6.515	35.696	38.924	
401.963	136.040	5.744	0.035	7	5.744	6.319	32.994	36.299	
405.781	5820.580	4.375	0.900	3	4.375	7.676	19.141	33.583	
<b>Pb II</b>									
560.885	866.346	9.581	1.245	4	16.997	-5.588	288.907	-94.988	
					$\sum$	47.930	39.037	452.240	131.616
					$a$	-1.094	$T$	0.914	
<b>Sn I</b>									
380.101	5540.486	4.329	0.280	3	4.329	8.794	18.739	38.06845	
452.473	903.664	4.867	0.260	3	4.867	7.055	23.690	34.33808	
<b>Sn II</b>									
645.354	2984.786	8.974	0.700	4	16.318	-3.892	266.263	-63.5139	
					$\sum$	25.514	11.957	308.692	8.893
					$a$	-1.012	$T$	0.988	

Tabela 37 – Cálculo da temperatura do plasma sem correção de auto absorção (amostra 2)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$X^2$	$XY$	
<b>Pb I</b>									
357.273	6441.443	6.130	0.990	3	6.130	7.682	37.574	47.088	
363.957	6825.452	4.375	0.320	3	4.375	8.869	19.141	38.803	
368.346	10450.477	4.334	1.370	1	4.334	8.940	18.788	38.748	
373.994	3796.707	5.975	0.730	5	5.975	6.947	35.696	41.507	
401.963	228.810	5.744	0.035	7	5.744	6.839	32.994	39.286	
405.781	8343.137	4.375	0.900	3	4.375	8.036	19.141	35.158	
<b>Pb II</b>									
560.885	729.621	9.581	1.245	4	16.997	-5.508	288.907	-93.628	
					$\sum$	47.930	41.805	452.240	146.962
					$a$	-1.123	$T$	0.891	
<b>Sn I</b>									
80.101	5077.520	4.329	0.280	3	4.329	8.707	18.739	37.69072	
452.473	776.455	4.867	0.260	3	4.867	6.903	23.690	33.59963	
<b>Sn II</b>									
645.354	1080.428	8.974	0.700	4	16.318	-4.621	266.263	-75.4005	
					$\sum$	25.514	10.989	308.692	-4.110
					$a$	-1.064	$T$	0.940	

Tabela 38 – Cálculo da temperatura do plasma sem correção de auto absorção (amostra 3)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$X^2$	$XY$	
Pb I									
357.273	19475.717	6.130	0.990	3	6.130	8.788	37.574	53.870	
363.957	16602.503	4.375	0.320	3	4.375	9.758	19.141	42.692	
368.346	25605.927	4.334	1.370	1	4.334	9.836	18.788	42.633	
373.994	11591.051	5.975	0.730	5	5.975	8.063	35.696	48.175	
401.963	610.245	5.744	0.035	7	5.744	7.820	32.994	44.920	
405.781	19520.827	4.375	0.900	3	4.375	8.886	19.141	38.877	
Pb II									
560.885	3725.834	9.581	1.245	4	16.997	-4.056	288.907	-68.940	
					$\sum$	47.930	49.096	452.240	202.227
					$a$	-1.080	$T$	0.926	
Sn I									
380.101	3749.444	4.329	0.280	3	4.329	8.404	18.739	36.378	
452.473	502.697	4.867	0.260	3	4.867	6.468	23.690	31.483	
Sn II									
645.354	1225.462	8.974	0.700	4	16.318	-4.655	266.263	-75.950	
					$\sum$	25.514	10.218	308.692	-8.089
					$a$	-1.036	$T$	0.966	

Tabela 39 – Cálculo da temperatura do plasma sem correção de auto absorção (amostra 4)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$X^2$	$XY$	
Pb I									
357.273	10784.663	6.130	0.990	3	6.130	8.197	37.574	50.247	
363.957	9018.432	4.375	0.320	3	4.375	9.148	19.141	40.022	
368.346	14133.886	4.334	1.370	1	4.334	9.242	18.788	40.057	
373.994	6120.356	5.975	0.730	5	5.975	7.425	35.696	44.360	
401.963	447.705	5.744	0.035	7	5.744	7.511	32.994	43.141	
405.781	9691.445	4.375	0.900	3	4.375	8.186	19.141	35.813	
Pb II									
560.885	2531.138	9.581	1.245	4	16.997	-4.564	288.907	-77.584	
					$\sum$	47.930	45.143	452.240	176.057
					$a$	-1.072	$T$	0.932	
Sn I									
380.101	1235.222	4.329	0.280	3	4.329	7.293	18.739	31.57163	
452.473	125.556	4.867	0.260	3	4.867	5.081	23.690	24.73156	
Sn II									
645.354	348.830	8.974	0.700	4	16.318	-6.009	266.263	-98.0479	
					$\sum$	25.514	6.366	308.692	-41.745
					$a$	-1.046	$T$	0.956	

Tabela 40 – Cálculo da temperatura do plasma sem correção de auto absorção (amostra 5)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$X^2$	$XY$
Pb I								
357.273	8566.505	6.130	0.990	3	6.130	7.967	37.574	48.836
363.957	8799.745	4.375	0.320	3	4.375	9.123	19.141	39.915
368.346	14015.587	4.334	1.370	1	4.334	9.233	18.788	40.021
373.994	5096.500	5.975	0.730	5	5.975	7.242	35.696	43.266
401.963	292.534	5.744	0.035	7	5.744	7.085	32.994	40.697
405.781	11099.977	4.375	0.900	3	4.375	8.321	19.141	36.407
Pb II								
560.885	1718.117	9.581	1.245	4	16.997	-4.630	288.907	-78.690
$\sum$					47.930	44.342	452.240	170.451
$a$					-1.073		$T$	0.932
Sn I								
380.101	4692.982	4.329	0.280	3	4.329	8.628	18.739	37.350
452.473	738.530	4.867	0.260	3	4.867	6.853	23.690	33.356
Sn II								
645.354	1956.103	8.974	0.700	4	16.318	-4.020	266.263	-65.592
$\sum$					25.514	11.462	308.692	5.113
$a$					-1.007		$T$	0.993

Tabela 41 – Cálculo da temperatura do plasma sem correção de auto absorção (BM-180)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$X^2$	$XY$
Cr I								
357.870	39.034	3.464	1.480	9	3.464	1.075	11.996	3.724
359.350	89.837	3.449	1.500	7	3.449	2.147	11.897	7.404
Cr II								
283.563	1262.524	5.920	2.000	12	12.686	-6.158	160.946	-78.120
284.983	262.460	5.885	0.920	8	12.651	-6.547	160.044	-82.820
285.891	236.298	5.832	0.519	10	12.598	-6.302	158.716	-79.397
$\sum$					44.848	-15.785	503.599	-229.209
$a$					-0.865		$T$	1.156
Cu I								
296.117	486.692	5.575	0.038	8	5.575	7.389	31.078	41.191
570.024	195.578	3.817	0.002	4	3.817	9.922	14.567	37.869
Cr II								
270.096	1024.295	13.684	1.020	5	21.410	-4.916	458.374	-105.240
270.318	858.117	13.649	1.170	3	21.375	-4.719	456.879	-100.866
$\sum$					52.176	7.676	960.898	-127.045
$a$					-0.810		$T$	1.234

### APÊNDICE C – Temperatura com correção de auto absorção

Tabela 42 – Cálculo da temperatura do plasma com correção de auto absorção (amostra 1)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$X^2$	$XY$	
Pb I									
357.273	3992.507	3.000	3.000	3	6.130	7.204	37.574	44.156	
363.957	4107.174	3.000	3.000	3	4.375	8.361	19.141	36.581	
368.346	7115.619	1.000	1.000	1	4.334	8.555	18.788	37.082	
373.994	2474.648	5.000	5.000	5	5.975	6.519	35.696	38.949	
401.963	136.041	7.000	7.000	7	5.744	6.319	32.994	36.299	
405.781	5821.741	3.000	3.000	3	4.375	7.676	19.141	33.583	
Pb II									
560.885	866.346	9.581	1.245	4	16.997	-5.588	288.907	-94.985	
					$\sum$	47.930	39.047	452.240	131.666
					$a$	-1.123	$T$	0.891	
Sn I									
380.101	5540.566	4.329	0.280	3	4.329	8.794	18.739	38.069	
452.473	903.664	4.867	0.260	3	4.867	7.055	23.690	34.338	
Sn II									
645.354	2984.786	8.974	0.700	4	16.318	-3.892	266.263	-63.514	
					$\sum$	25.514	10.957	308.692	8.893
					$a$	-1.064	$T$	0.940	

Tabela 43 – Cálculo da temperatura do plasma com correção de auto absorção (amostra 2)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$X^2$	$XY$	
Pb I									
357.273	6441.699	6.130	0.990	3	6.130	7.682	37.574	47.089	
363.957	6825.453	4.375		3	4.375	8.869	19.141	38.803	
368.346	10498.818	4.334	1.370	1	4.334	8.944	18.788	38.768	
373.994	3807.508	5.975	0.730	5	5.975	6.950	35.696	41.524	
401.963	228.810	5.744	0.035	7	5.744	6.839	32.994	39.286	
405.781	8347.318	4.375	0.900	3	4.375	8.036	19.141	35.160	
Pb II									
560.885	729.621	9.581	1.245	4	16.997	-5.508	288.907	-93.628	
					$\sum$	47.930	41.813	452.240	147.004
					$a$	-1.123	$T$	0.891	
Sn I									
80.101	5077.588	4.329	0.280	3	4.329	8.707	18.739	37.691	
452.473	776.455	4.867	0.260	3	4.867	6.903	23.690	33.600	
Sn II									
645.354	1080.428	8.974	0.700	4	16.318	-4.621	266.263	-75.401	
					$\sum$	25.514	10.989	308.692	-4.110
					$a$	-1.064	$T$	0.940	

Tabela 44 – Cálculo da temperatura do plasma com correção de auto absorção (amostra 3)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$X^2$	$XY$	
Pb I									
357.273	19901.721	6.130	0.990	3	6.130	8.810	37.574	54.003	
363.957	16602.503	4.375	0.320	3	4.375	9.758	19.141	42.692	
368.346	79743.084	4.334	1.370	1	4.334	10.972	18.788	47.557	
373.994	12280.897	5.975	0.730	5	5.975	8.121	35.696	48.520	
401.963	610.251	5.744	0.035	7	5.744	7.820	32.994	44.920	
405.781	29203.904	4.375	0.900	3	4.375	9.289	19.141	40.639	
Pb II									
560.885	3725.835	9.581	1.245	4	16.997	-4.017	288.907	-68.279	
					$\sum$	47.930	50.753	452.240	210.053
					$a$	-1.108	$T$	0.902	
Sn I									
380.101	3749.549	4.329	0.280	3	4.329	8.405	18.739	36.384	
452.473	502.697	4.867	0.260	3	4.867	6.468	23.690	31.484	
Sn II									
645.354	1225.462	8.974	0.700	4	16.318	-4.654	266.263	-75.949	
					$\sum$	25.514	10.219	308.692	-8.081
					$a$	-1.036	$T$	0.965	

Tabela 45 – Cálculo da temperatura do plasma com correção de auto absorção (amostra 4)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$X^2$	$XY$	
Pb I									
357.273	10790.844	6.130	0.990	3	6.130	8.198	37.574	50.251	
363.957	9292.657	4.375	0.320	3	4.375	9.178	19.141	40.153	
368.346	14460.247	4.334	1.370	1	4.334	9.264	18.788	40.156	
373.994	6153.177	5.975	0.730	5	5.975	7.430	35.696	44.391	
401.963	447.705	5.744	0.035	7	5.744	7.511	32.994	43.141	
405.781	13549.832	4.375	0.900	3	4.375	8.521	19.141	37.279	
Pb II									
560.885	2531.138	9.581	1.245	4	16.997	-4.555	288.907	-77.418	
					$\sum$	47.930	45.547	452.240	177.954
					$a$	-1.079	$T$	0.926	
Sn I									
380.101	1235.419	4.329	0.280	3	4.329	7.294	18.739	31.572	
452.473	125.556	4.867	0.260	3	4.867	5.081	23.690	24.732	
Sn II									
645.354	1956.103	8.974	0.700	4	16.318	-6.009	266.263	-98.048	
					$\sum$	25.514	6.366	308.692	-47.744
					$a$	-1.046	$T$	0.956	

Tabela 46 – Cálculo da temperatura do plasma com correção de auto absorção (amostra 5)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$X^2$	$XY$	
Pb I									
357.273	8567.986	6.130	0.990	3	6.130	7.967	37.574	48.837	
363.957	9020.366	4.375	0.320	3	4.375	9.148	19.141	40.023	
368.346	14909.864	4.334	1.370	1	4.334	9.295	18.788	40.289	
373.994	5184.580	5.975	0.730	5	5.975	7.259	35.696	43.368	
401.963	292.535	5.744	0.035	7	5.744	7.085	32.994	40.697	
405.781	12138.910	4.375	0.900	3	4.375	8.411	19.141	36.4798	
Pb II									
560.885	1718.117	9.581	1.245	4	16.997	-4.625	288.907	-78.612	
					$\sum$	47.930	44.540	452.240	171.400
					$a$	-1.079	$T$	0.926	
Sn I									
380.101	4709.381	4.329	0.280	3	4.329	8.632	18.739	37.365	
452.473	738.531	4.867	0.260	3	4.867	6.853	23.690	33.356	
Sn II									
645.354	1956.103	8.974	0.700	4	16.318	-4.020	266.263	-65.589	
					$\sum$	25.514	11.465	308.692	5.132
					$a$	-1.046	$T$	0.956	

Tabela 47 – Cálculo da temperatura do plasma com correção de auto absorção (BM-180)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$X^2$	$XY$	
Cr I									
357.870	39.132	3.464	1.480	9	3.464	1.078	11.996	3.733	
359.350	89.837	3.449	1.500	7	3.449	2.147	11.897	7.404	
Cr II									
284.983	267.986	5.885	0.920	8	12.651	-6.523	160.044	-82.526	
285.891	279.759	5.832	0.519	10	12.598	-6.131	158.716	-77.240	
					$\sum$	32.162	-9.430	342.654	-148.629
					$a$	-0.866	$T$	1.155	
Cu I									
296.117	486.634	5.575	0.038	8	5.575	7.393	31.078	41.214	
570.024	195.588	3.817	0.002	4	3.817	9.922	14.567	37.869	
Cu II									
270.096	1024.262	13.684	1.020	5	21.410	-4.920	458.374	-105.325	
270.318	860.066	13.649	1.170	3	21.375	-4.586	456.879	-98.032	
					$\sum$	52.176	7.809	960.898	-124.274
					$a$	-0.807	$T$	1.240	

**APÊNDICE D – Cálculo do coeficiente linear  $b_s$**

Tabela 48 – Cálculo do coeficiente  $b_s$  (amostra 1)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$b$	
<b>Pb I</b>								
357.273	3992.507	3.000	3.000	3	6.130	7.204	13.647	
363.957	4107.174	3.000	3.000	3	4.375	8.361	12.960	
368.346	7115.619	1.000	1.000	1	4.334	8.555	13.112	
373.994	2474.648	5.000	5.000	5	5.975	6.519	12.800	
401.963	136.041	7.000	7.000	7	5.744	6.319	12.358	
405.781	5821.741	3.000	3.000	3	4.375	7.676	12.275	
							$b_s$	12.859
<b>Pb II</b>								
560.885	866.346	9.581	1.245	4	9.581	5.159	15.230	
							$b_s$	15.230
<b>Sn I</b>								
380.101	5540.566	4.329	0.280	3	4.329	8.794	13.345	
452.473	903.664	4.867	0.260	3	4.867	7.055	12.171	
							$b_s$	12.758
<b>Sn II</b>								
645.354	2984.786	8.974	0.700	4	8.974	6.972	16.405	
							$b_s$	16.405

Tabela 49 – Cálculo do coeficiente  $b_s$  (amostra 2)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$b$	
<b>Pb I</b>								
357.273	6441.699	6.130	0.990	3	6.130	7.682	14.379	
363.957	6825.453	4.375		3	4.375	8.869	13.649	
368.346	10498.818	4.334	1.370	1	4.334	8.944	13.680	
373.994	3807.508	5.975	0.730	5	5.975	6.950	13.478	
401.963	228.810	5.744	0.035	7	5.744	6.839	13.115	
405.781	8347.318	4.375	0.900	3	4.375	8.036	12.817	
							$b_s$	13.520
<b>Pb II</b>								
560.885	729.621	9.581	1.245	4	9.581	4.987	15.455	
							$b_s$	15.455
<b>Sn I</b>								
380.101	5077.588	4.329	0.280	3	4.329	8.707	13.437	
452.473	776.455	4.867	0.260	3	4.867	6.903	12.221	
							$b_s$	12.829
<b>Sn II</b>								
645.354	1080.428	8.974	0.700	4	8.974	5.955	15.760	
							$b_s$	15.760

Tabela 50 – Cálculo do coeficiente  $b_s$  (amostra 3)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$b$
<b>Pb I</b>							
357.273	19901.721	6.130	0.990	3	6.130	8.810	15.373
363.957	16602.503	4.375	0.320	3	4.375	9.758	14.443
368.346	79743.084	4.334	1.370	1	4.334	10.972	15.613
373.994	12280.897	5.975	0.730	5	5.975	8.121	14.518
401.963	610.251	5.744	0.035	7	5.744	7.820	13.971
405.781	29203.904	4.375	0.900	3	4.375	9.289	13.973
						$b_s$	14.648
<b>Pb II</b>							
560.885	3725.835	9.581	1.245	4	9.581	6.618	16.876
						$b_s$	16.876
<b>Sn I</b>							
380.101	3754.549	4.329	0.280	3	4.329	8.405	13.040
452.473	502.697	4.867	0.260	3	4.867	6.468	11.680
						$b_s$	12.360
<b>Sn II</b>							
645.354	1225.462	8.974	0.700	4	645.354	-4.117	15.690
						$b_s$	15.690

Tabela 51 – Cálculo do coeficiente  $b_s$  (amostra 4)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$b$
<b>Pb I</b>							
357.273	10790.844	6.130	0.990	3	6.130	8.198	14.709
363.957	9292.657	4.375	0.320	3	4.375	9.178	13.825
368.346	14460.247	4.334	1.370	1	4.334	9.264	13.869
373.994	6153.177	5.975	0.730	5	5.975	7.430	13.776
401.963	447.705	5.744	0.035	7	5.744	7.511	13.612
405.781	13549.832	4.375	0.900	3	4.375	8.521	13.168
						$b_s$	13.827
<b>Pb II</b>							
560.885	2531.138	9.581	1.245	4	9.581	6.231	16.408
						$b_s$	16.408
<b>Sn I</b>							
380.101	1235.419	4.329	0.280	3	4.329	7.294	11.892
452.473	125.556	4.867	0.260	3	4.867	5.081	10.251
						$b_s$	11.072
<b>Sn II</b>							
645.354	348.829	8.974	0.700	4	8.974	4.825	14.357
						$b_s$	14.357

Tabela 52 – Cálculo do coeficiente  $b_s$  (amostra 5)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$b$	
<b>Pb I</b>								
357.273	8567.986	6.130	0.990	3	6.130	7.967	14.347	
363.957	9020.366	4.375	0.320	3	4.375	9.148	13.702	
368.346	14909.864	4.334	1.370	1	4.334	9.295	13.806	
373.994	5184.580	5.975	0.730	5	5.975	7.259	13.477	
401.963	292.535	5.744	0.035	7	5.744	7.085	13.064	
405.781	12138.910	4.375	0.900	3	4.375	8.411	12.965	
							$b_s$	13.560
<b>Pb II</b>								
560.885	1718.117	9.581	1.245	4	9.581	5.844	15.815	
							$b_s$	15.815
<b>Sn I</b>								
380.101	4709.381	4.329	0.280	3	4.329	8.632	13.137	
452.473	738.531	4.867	0.260	3	4.867	6.853	11.919	
							$b_s$	12.528
<b>Sn II</b>								
645.354	1956.103	8.974	0.700	4	8.974	6.549	15.889	
							$b_s$	15.889

Tabela 53 – Cálculo do coeficiente  $b_s$  (BM-180)

$\lambda(\text{nm})$	$I_{ij}$	$E_i(\text{eV})$	$A_{ij}(\times 10^8)$	$g_i$	$X$	$Y$	$b$	
<b>Cr I</b>								
357.870	39.132	3.464	1.480	9	3.464	1.078	3.971	
359.350	89.837	3.449	1.500	7	3.449	2.147	5.028	
							$b_s$	4.500
<b>Cr II</b>								
284.983	267.986	5.885	0.920	8	5.885	3.595	8.511	
285.891	279.759	5.832	0.519	10	5.832	3.987	8.859	
							$b_s$	8.685
<b>Cu I</b>								
296.117	488.634	5.575	0.038	8	5.575	7.393	12.050	
570.024	195.588	3.817	0.002	4	3.817	9.922	13.110	
							$b_s$	12.580
<b>Cu II</b>								
270.096	1027.262	13.684	1.020	5	13.684	5.305	16.736	
270.318	860.066	13.649	1.170	3	13.649	5.501	16.903	
							$b_s$	16.820
<b>Ni I</b>								

---

349.296	215.986	3.658	0.980	3	3.658	4.297	7.352	
352.454	167.747	3.542	1.000	5	3.542	3.513	6.472	
							$b_s$	6.912
Si I								
288.158	358.731	5.082	2.170	3	5.082	4.009	8.255	
							$b_s$	8.255

---