



ANÁLISE MULTIELEMENTAR EM SOLOS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER OPERANDO EM REGIME DE PULSO DUPLO

G. Nicolodelli¹, J. Cabral², B. Marangoni³, I. L.O. Perazzoli¹, R.A. Romano¹, D.M.B.P. Milori¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, gunicolodelli@hotmail.com, ivanperazzoli@hotmail.com, renan.romano@gmail.com, debora.milori@embrapa.br

(2) Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, UFU, 38400-902, Uberlândia, MG, Brasil, jadersc@gmail.com

(3) Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil, bruno.marangoni@gmail.com

Resumo: Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser, do acrônimo em inglês, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) é uma técnica analítica bem conhecida para análises de amostras de sólidos, líquidos, gases e aerossol, sendo considerada ambientalmente limpa, sem gerar resíduo químico. No entanto, ela apresenta uma sensibilidade mais baixa quando comparado com outros métodos espectrométricos. Neste contexto, uma forma de superar esta limitação é a utilização de uma configuração de Pulso Duplo (PD). Assim sendo, este trabalho teve como objetivo construir e caracterizar um sistema LIBS-PD para o estudo do solo. As amostras de solo são provenientes de duas diferentes regiões brasileiras, Norte (Amazônia) e Sudeste (São Paulo). Foi realizado um estudo comparativo entre os sistemas LIBS convencionais (pulso único) e LIBS-PD. O sistema de LIBS-PD colinear construído duplicou a intensidade das linhas de emissão dos diversos elementos estudados, em relação ao LIBS convencional, além disso, reduziu a emissão contínua. Em geral, o DP-LIBS melhorou a sensibilidade e assim o desempenho de análise da técnica.

Palavras-chave: espectroscopia, LIBS, pulso-duplo, instrumentação, solos.

MULTIELEMENTAL ANALYSIS IN SOIL USING DOUBLE-PULSE LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY SYSTEM

Abstract: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a well-known analytical technique to analyses of solid, liquid, gaseous and aerosol samples. Furthermore, the interest in this technique has grown because it does not require chemical treatment for sample preparation, thus LIBS technique can be considered environmentally clean, without chemical waste. However, it shows a lower sensitivity when compared to other spectrometric methods. One way to overcome this limitation is to use a double pulse (DP) configuration. This study aimed to build and characterization of an apparatus DP-LIBS for the soil study. The soils samples were collected from two different Brazilian regions, North (Amazon) and Southeast (Sao Paulo). A comparative study between conventional (single pulse) LIBS and DP-LIBS was performed. The collinear DP-LIBS system built enhanced the intensity of emission lines of these elements more than twice, when compared with conventional single pulse LIBS, and reduced the continuum emission. In general, DP-LIBS improved the analytical performances of the technique.

Keywords: spectroscopy, LIBS, double-pulse, instrumentation, soil.

1. Introdução

A técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS, do inglês, “*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*”) vem tornando-se um popular método analítico na últimas décadas em vista a alguns aspectos únicos, tais como a aplicabilidade para alguns tipos de amostras, praticamente sem preparo da amostra, capacidade de sensoriamento remoto e pela rápida análise (HAHN et al., 2010; HAHN et al., 2012). A técnica apresenta uma grande e crescente gama de aplicabilidade em diversos campos de pesquisa, pois a comunidade LIBS é composta por pessoas com diferentes formações e áreas de conhecimentos científicos. Existe muito interesse dedicado a novas instrumentações e abordagens analíticas, destinadas ao aumento da sensibilidade de LIBS e a redução dos efeitos de matriz de amostra, assim como, teste de novas e bem estabelecidas abordagens quimiométricas (HAHN et al., 2012).

É comum dizer que LIBS, é em geral, menos sensível que outros métodos de emissão espectroscópicas, porém esta afirmação precisa ser melhor qualificada, pois a busca pela melhoria da sensibilidade e limites de detecção, tem sido ativamente progressiva no últimos anos (HAHN et al., 2010). Uma das abordagens mais estudada

nos últimos anos é do LIBS com pulso duplo, do inglês, DP-LIBS. Existe uma grande quantidade de estudos na literatura descrevendo abordagens de DP-LIBS (HAHN et al., 2010; HAHN et al., 2012, GAUTIER et al., 2005) que de fato melhoram níveis de sinais e melhoram limites de detecção. Em DP-LIBS, um segundo pulso do laser é aplicado após um tempo de atraso do primeiro pulso do laser, chamado de separação interpulso, re-excitando a região onde o plasma gerado pelo primeiro pulso foi criado e, em alguns casos, também a superfície da amostra (PASQUINI et al., 2007). Essa técnica pode ser empregada em diferentes configurações, em relação à direção de propagação do pulso do laser e sua sequência temporal (GAUTIER et al., 2005). Por exemplo, configurações colineares e ortogonais vêm sendo testadas juntamente com a discussão das razões a quais levam ao melhoramento dos resultados encontrados (HAHN et al., 2012, GAUTIER et al., 2005).

Sabemos que a técnica LIBS é comumente utilizada para avaliar a composição elementar de amostras, independente dos parâmetros e instrumentos utilizados. Análise em meio aquoso (YAMAGCHI et al., 2005) e solos (NICOLODELLI et al., 2014) compõem a maioria dos artigos encontrados na literatura quando consideramos aplicações ambientais. No solo, particularmente, tem sido utilizado para determinar teores de carbono e nutrientes (NICOLODELLI et al., 2014; FERREIRA et al., 2011). Entretanto, os cientistas de solo demandam por instrumentação que viabilize medidas em larga escala para confecção de mapas de acúmulo de carbono, macro e micro nutrientes no solo em profundidade. Este desafio passa por técnicas rápidas, de pouco preparo de amostra e que sejam de baixo custo de medida. O desenvolvimento de um sistema LIBS capaz de explorar de forma mais eficiente os elementos constituintes do solo deve atender a demanda desta área de pesquisa, pois possui um alto potencial para cumprir a todas as características desejadas.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostras

As amostras de solo são provenientes de duas florestas brasileiras, e são dois tipos de solos distintos, um Espodossolo e em um Latossolo. As amostras de Espodossolo foram coletadas da floresta amazônica próximo à cidade de São Gabriel da Cachoeira, Estado do Amazonas. Estas amostras compreendem a seguinte sequência vertical de horizontes: (superficiais organo-mineral) A1 e A2; E1 e E2 (albicis); Bh e Bh (espódicos); Tr (camada de transição); e K1 e K2 (camadas de caulino branqueado) na parte inferior, as profundidades variam entre 0 a 3 m. De cada horizonte foram coletadas amostras ao longo de um perfil de profundidade. Já as amostras de Latossolos Vermelhos foram coletadas a partir de um remanescente de Mata Atlântica próxima à cidade de São Carlos, Estado de São Paulo, em 8 profundidades que variam de 0 a 1 m.

As amostras de solo foram peneiradas para remover raízes e moídas para se obterem partículas menores que 0,15 mm. As pastilhas de amostras homogeneizadas foram preparadas usando uma pressão de 5 toneladas durante 30-s.

2.2. Sistema LIBS pulso duplo

Os espectros LIBS das pastilhas foram adquiridos usando um sistema detecção (EPP2000-HR, StellarNet Inc), equipado com um espectrômetro variando 188-400 nm com uma resolução de 0,4 nm acoplado a uma CCD (não resolvida no tempo).

O experimento é composto por dois sistemas de lasers diferentes. Um laser de Nd:Yag pulsado (Quantel - Ultra 50) com comprimento de onda centrado em 1064 nm, energia máxima por pulsos de 50 mJ, largura de pulso de 8 ns e taxa de repetição fixada em 1 Hz. O segundo sistema é um laser de Nd:Yag (Quantel - Brilliant) com comprimento de onda centrado em 532 nm, máxima energia por pulso de 180 mJ, largura de pulso de 4 ns e taxa de repetição fixada em 1 Hz. Os feixes provenientes dos dois lasers foram direcionados ao alvo (amostra) através de espelhos dicróicos com comprimentos de onda apropriados (532/1064 nm). Além disso, foram utilizadas lentes (distância focal de 100 mm) com filmes antirreflexos (532/1064 nm), para o melhor aproveitamento óptico da energia do laser. Estas lentes foram utilizadas com o intuito de focalizar o feixe do laser sobre a superfície da amostra. Estes feixes foram alinhados de forma a obter um sistema colinear, ou seja, ambos feixes são provenientes da mesma direção e sentido, incidindo um sobre o outro. O suporte para amostra foi posicionado em uma mesa x-y microcontrolada para uma varredura fácil e rápida do feixe do laser sobre a amostra. Para o controle temporal entre os dois lasers, entre o segundo pulso do laser e o sistema de detecção, e para sincronizar a mesa x-y com estes equipamentos, foi utilizado um gerador de atraso de pulso com oito canais (Quantum Composers – modelo 9618).

Na aquisição dos espectros DP-LIBS, utilizamos os dois feixes de lasers incidindo colinearmente na amostra de solo, com 50 mJ cada laser. Para o sistema LIBS convencional utilizamos um laser 532 nm com energia fixa em 100 mJ de energia. Para cada amostra de pastilha foram realizadas 30 medidas em cada uma das faces, sendo 15 espectros para LIBS convencional e 15 espectros utilizando DP-LIBS. O “off-set” dos espectros LIBS foram corrigidos subtraindo a média da região de ruído perto da linha de emissão elemento. Após a correção do desvio, a relação sinal / ruído foi melhorada por uma média de 15 espectros.

3. Resultados e Discussão

Na literatura é relatada a importância do re-aquecimento utilizando comprimentos de onda maior do que o inicial em sistema DP-LIBS, neste caso o laser em 1064 nm (COONS et al., 2012). A utilização deste laser como segundo pulso foi verificada como mais eficiente também em nosso experimento, porém os resultados não serão apresentados aqui. A partir desse resultado, foi realizado um estudo da variação de porcentagem de energia dos lasers, figura 1a) e do atraso entre os pulsos dos dois lasers, figura 1b), buscando a otimização destes parâmetros para estudar a melhora da sensibilidade.

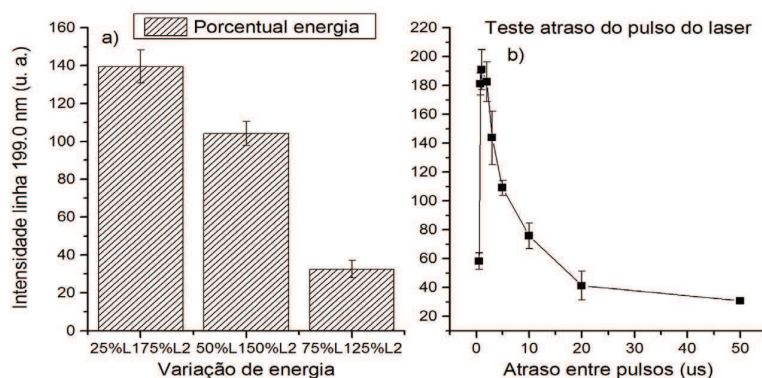


Figura 1. Gráficos da intensidade do sinal LIBS para linha do Al I (199.0 nm) quando variamos o porcentual de energia de cada laser a), e quando variamos o atraso entre os pulsos dos lasers b).

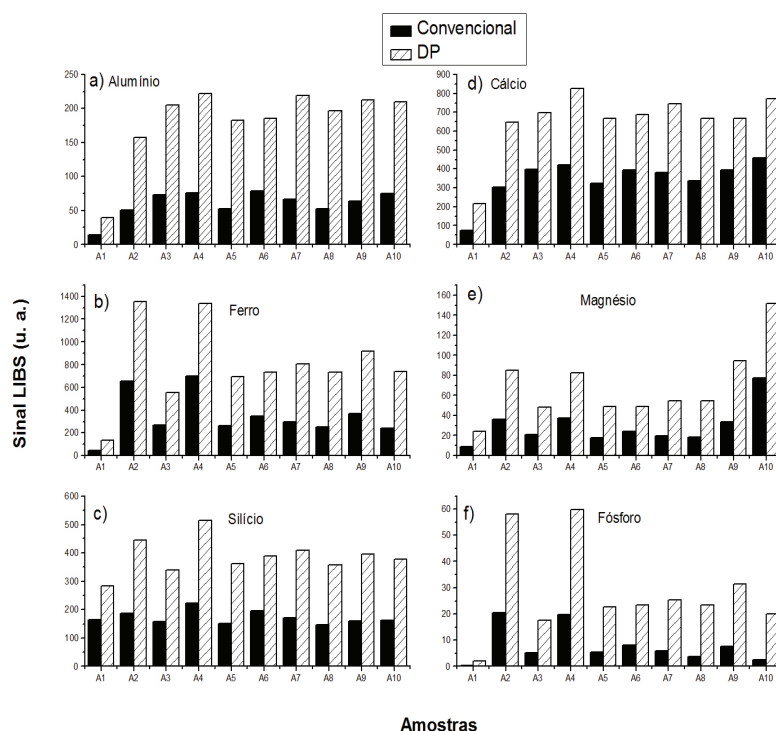


Figura 2. Gráficos de barras comparativos entre um sistema LIBS convencional e um DP-LIBS, analisando a intensidade do sinal LIBS para as linhas de a) Al, b) Fe, c) Si, d) Ca, e) Mg e f) P.

Os resultados das figuras 1a) e 1b) indicam que os melhores parâmetros para uma medida eficiente das linhas de Al, por exemplo foram: utilizar 25% da energia do L1 (532nm) e 75% da energia do L2 (1064 nm) e o atraso entre os lasers ~ 800 ns. Porém, apesar desse resultado preferimos utilizar a mesma energia para cada laser (50% 532nm e 50% 1064nm), pois quando um laser opera perto de sua capacidade mínima de energia (25%) ele é mais instável, flutuando sua energia.

Depois de otimizado o sistema DP-LIBS, realizamos as medidas em diversas amostras de solo e os resultados em comparação com a técnica LIBS convencional são apresentados na Figura 2. Inferimos então um aumento de duas a três vezes da intensidade das linhas (Al, Fe, Ca, Mg, Si e P) quando utilizou-se o sistema DP-LIBS para todos os elementos e amostras estudadas. Isso é devido ao reaquecimento do plasma gerado pelo segundo pulso de laser, levando a uma produção mais eficiente de átomos do analito no estado excitado.

4. Conclusões

O DP-LIBS colinear apresentou melhoria de quase três vezes no sinal LIBS, em amostras de solo, para todas as linhas exploradas (Al, Fe, Ca, Mg, Si e P). Espectro LIBS com sinal de emissão com alta repetibilidade e diminuição do efeito de matriz em que as amostras são esperadas com o sistema de duplo pulso. O próximo passo do projeto é substituir o sistema de detecção por um com alta resolução espacial e temporal, e explorar a configuração ortogonal entre os pulsos.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº Processo: 2012/24349-0 e 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro.

Referências

- COONS, R.W.; HARILAL, S.S.; HASSAN, S.M.; HASSANEIN, A. The importance of longer wavelength reheating in dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl Phys B* v. 107, p. 873–880, 2012
- FERREIRA, E.C.; MILORI, D.M.B.P.; FERREIRA, E.J.; DOS SANTOS, L.M.; MARTIN-NETO, L.; DE A. NOGUEIRA, A. R.. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for multielemental determination in soils under sewage sludge application. *Talanta*, 85 (2011) 435–440.
- GAUTIER, C. ; FICHET, P.; MENUT, D.; LACOUR, J.-L.; L'HERMITE, D.; DUBESSY, J. Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laserinduced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry, *Spectrochim. Acta Part B*, v.60, p. 265–276, 2005.
- HAHN D. W. AND OMENETTO N.. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma–Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community *Applied Spectroscopy*, v. 64, n. 12, p. 335A-366A, 2010.
- HAHN D. W. AND OMENETTO N.. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields *Applied Spectroscopy*, v. 66, n. 4, p. 347-419, 2012.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI B.S.; CABRAL, J.S.; VILLAS-BOAS, P.R.; SENESI, G.S.; DOS SANTOS, C.H.; ROMANO, R.A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C.R.; MILORI, D.M.B.P. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. *Applied Optics*, v.53, n.10, p. 2170-2176, 2014.
- PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L. M. C.; GONZAGA, F. B. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.18, n. 3, p. 463-512, 2007.
- YAMAGCHI, N.; HOTOKEZAKA, H.; NAGASAKI, S.; TANAKA, S. Direct Quantitative Analysis of Particulate Aluminum Suspended in Water Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Soil Science Plant Nutrition*, v. 51, n.6 p. 911-916, 2005.