

Título do projeto:

Adequação do sistema de espectroscopia LIBS para análise de solos.

Orientadores: Fábio de Oliveira Borges e Alexandre Mello de Paula Silva

1. JUSTIFICATIVA :

Os Laboratório de Laser, Fotônica e Plasma Aplicado (LaPA) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) possuem dentre suas linhas de pesquisa uma que envolve a análise de materiais por Espectroscopia de Plasma Gerado por Laser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS) . Dentro desta atividade se produz a determinação da composição elementar de elementos de uma amostra no estado sólido.

Recentemente o interesse por análise de solos e rochas tem aumentado significativamente. O uso da técnica LIBS na agricultura tem crescido muito nos últimos anos, sendo usada atualmente para determinar a composição elementar de solos e fertilizantes^[1,2], detectar a presença de metais pesados em solos^[3], águas e plantas, no monitoramento da emissão de carbono^[4] entre outros. Esta técnica é considerada bastante promissora na agricultura devido a sua capacidade de detecção elementar rápida, com pouca ou nula necessidade de preparação da amostra e por não gerar resíduos químicos. Apesar disto, apresenta ainda grandes desafios, principalmente em amostras complexas como o solo, devido a efeitos de matriz, por exemplo. Neste cenário, a determinação das características do sistema LIBS mais adequado para a análise de solo é importante, pois isto vai permiti a escolha adequada da configuração a ser usada para se obter resultados de maior acurácia. De tudo expostos, surge a motivação para adequar nosso sistema de espectroscopia LIBS para realizar análise em solos é inserir no Laboratório LaPA uma nova linha de pesquisa. Ao ser concretizado, este trabalho proporcionará a expansão das investigações do nosso Laboratório.

A técnica de análise LIBS é empregada para se determinar a composição elementar de amostras, a partir da análise espectroscópica da luz por elas emitidas, quando se dá a transformação induzida do material do alvo para o estado de plasma, ao qual é induzido pela a ação do pulso laser sobre uma amostra^[5,6]. Muitos pesquisadores consideram LIBS como a maior estrela atual das técnicas espectroscópicas devidos a suas qualidades ímpares como: pode ser aplicada a qualquer estado da matéria; praticamente não requer preparação de amostras; ser rápida (em poucos segundos o espectro é gerado e armazenado); poder ser usada em qualquer tipo de ambiente, incluindo hostis como meios radioativos; oferecer a possibilidade de ser aplicada tanto em condições laboratoriais quando em pesquisas de campo (“*extra ed in situ*”) etc ^[6]. Quando a radiação do feixe laser incidente é intensa (irradiâncias maiores que 10^8 W/cm²) e é apropriadamente focada sobre a amostra, há remoção de parte do material do alvo na região onde o laser foi focado (em torno de 20-200 ng com uma cratera típica de 1-2 μ m de profundidade e 100 μ m de diâmetro). Este material arrancando naturalmente em forma de vapor, e se ioniza pouco depois de deixar a superfície do alvo tornando-se assim um material em estado de plasma. Este processo de formação de plasma é conhecido como “ablação induzida por laser” e, é acompanhado por uma potente emissão espectral que ocorre como resultado da subsequente relaxação das espécies excitadas que constituem a pluma de plasma. O tempo exato da emissão das linhas espectrais varia com o

tipo de amostra, à distância ao centro do plasma e o comprimento de onda da radiação laser incidente, etc. Normalmente, a evolução do plasma e as mudanças na sua composição ocorrem numa escala de tempo de microssegundos, sendo assim, a janela de observação do espectro deve ser da ordem de nanossegundos. Na figura 1 temos um layout típico do aparato utilizado em um experimento LIBS. Os elementos principais são: o Laser pulsado de irradiância entre 10^8 e 10^{11} W/cm² com largura temporal de pulso tipicamente entre 5 a 20 ns, uma amostra (alvo), um espectrômetro de alta resolução do tipo Echelle, óptica de focagem e coleta da radiação e uma ICCD. Uma ICCD é uma câmera CCD intensificada por uma “*microchannel plate*” que permite “gatilhar” temporalmente a CCD com pulsos de até 500 ps.

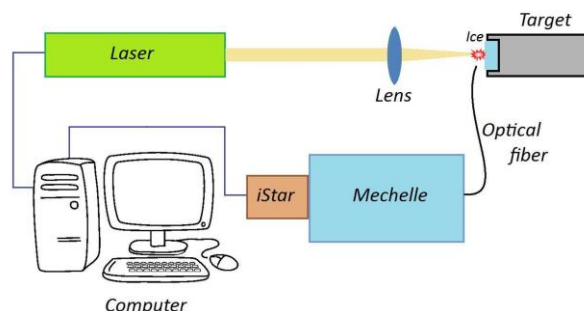


Figura 1: Diagrama experimental básico de um sistema LIBS.

Esta espectroscopia tem se mostrado uma técnica muito eficiente para determinar a composição química elementar de diversos materiais, e por sua versatilidade é uma forte concorrente com as demais técnicas já estabelecidas. Além disso, a espectroscopia LIBS é micro-destrutiva, não requer a preparação da amostra e é rápida na aquisição dos resultados.

2. OBJETIVOS:

Este projeto tem como objetivo adequar o sistema de espectroscopia LIBS e implementar um protocolo para determinar a composição elementar em análise de solos a fim de expandir a linha de pesquisa já existente no Laboratório de Plasma Aplicado, Laser e Fotônica (LaPA) do CBPF.

Objetivos específicos:

- Desenvolver um roteiro para colher, armazenar, manipular e compactar o solo produzindo uma amostra sólida adequada para sofrer uma ablação com laser de alta potência.
- Desenvolver a configuração experimental que viabilize a utilização desta amostra para produzir um plasma repetitivo, onde se possam coletar espectros atômicos similares com pelo menos 100 ablações.
- Comparar os resultados obtidos com análise por Fluorescência de Raio-X (XRF).

3. METODOLOGIA:

- 1 – Realizar pesquisas bibliografias sobre LIBS em solo e as diversas montagens existentes.
- 2 – Estudar a técnica LIBS e suas variantes.
- 3 – Coletar maior variedade de amostras de solo possível.
- 4 – Desenvolver um protocolo para a produção das amostras solidas.
- 5 – Desenvolver uma montagem experimental com motores de passo para que a ablação não seja realizada sempre no mesmo ponto.
- 6 – Obter os primeiros espectros.
- 7 – Realizar uma análise de solo de uma região a ser escolhida.

4. RESULTADOS ESPERADOS:

- Adequar o sistema de espectroscopia LIBS para a análise de solos.
- Produzir um protocolo para fabricação das amostras/alvos com solos coletados.
- Produzir um protocolo para o procedimento de análise do solo: configuração mais adequada, quantos disparos laser por ponto, etc.
- Empregar o sistema de espectroscopia LIBS e o XFR em uma análise de solo e comparar os resultados validando o trabalho realizado.

5. OBSERVAÇÃO

Esse projeto será desenvolvido de forma presencial nos laboratórios do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

6. REFERÊNCIAS:

- [1] W. A. Farooq, F. N. Al-Mutairi, A. E. M. Khater, A. S. Al-Dwayyan, M. S. AlSalhi, and M. Atif, Elemental Analysis of Fertilizer Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Optics and Spectroscopy* 112 (2012) 874-880.
- [2] J. Pareja, S. López, D. Jaramillo, D. W. Hahn, and A. Molina, Laser ablation–laser induced breakdown spectroscopy for the measurement of total elemental concentration in soils, *Applied Optics* 52 (2013) 2470-2477.
- [3] F. Capitelli, F. Colao, M. R. Provenzano, R. Fantoni, G. Brunetti, N. Senesi, Determination of heavy metals in soils by Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Geoderma* 106 (2002) 45-62,
- [4] Z. Zhou, Y. Ge, and Y. Liu, Real-time monitoring of carbon concentration using laser-



induced breakdown spectroscopy and machine learning, *Optics Express* 29 (2021) 39811-39823.

[5] F. O. Borges, J. U. Ospina, G. H. Cavalcanti, E. E. Farias, A. A. Rocha, P. I. L. B. Ferreira, G. C. Gomes and A. Mello, 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* 33 (2018) 629-641.

[6] F. O. Borges, Contribuição para o estudo Teórico-Experimental de sistemas Atômicos Complexos, tese de doutorado, Universidade Federal Fluminense (2007).