

ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) - FUNDAMENTOS, APLICAÇÕES E PERSPECTIVAS

Resumo

Uma breve revisão é apresentada sobre a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser, conhecida no inglês como “*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*” com acrônimo LIBS. Essa técnica vem sendo considerada uma ferramenta analítica muito promissora para análises químicas qualitativas ou quantitativas de materiais sólidos *in situ*. Entretanto, existe uma carência de métodos de análise bem estabelecidos com esta técnica, comparativamente aos métodos de espectrometria atômica como FAAS, GFAAS, ICP-MS e ICP-OES. A técnica LIBS fundamenta-se na amostragem e subsequente excitação dos átomos e moléculas. A energia de um laser pulsado é focalizada na superfície da amostra e induz a formação de um plasma, promovendo uma microamostragem e excitação de átomos neutros, íons e/ou moléculas dos analitos. A radiação emitida é focalizada na entrada de um espectrômetro equipado com CCD ou ICCD para detecção simultânea. Nesta revisão, são apresentadas as principais expectativas do uso da técnica LIBS, como a possibilidade de análises rápidas e diretas em diferentes amostras.

Palavras-chave: LIBS, laser, espectrometria de emissão óptica

Summary

A brief review dealing with laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a powerful tool for analytical chemistry is presented. In the past years LIBS has been considered a very promising technique, ideally for *in situ* qualitative and/or quantitative chemical analysis. In spite of the growing interest on LIBS, there is still a lack of analytical information when compared to well established atomic spectrometric methods, such as FAAS, GFAAS, ICPOES and ICP-MS. LIBS promotes both sampling and excitation of atoms and molecules. The energy of an appropriate pulsed laser induces formation of small plasma on the sample surface, so that the excited species in the ablated sampled material will produce atomic, ionic and molecular emission allowing the identification and quantification of the analytes. The radiation emitted is focused in the entrance slit of a suitable spectrometer furnished with a CCD or ICCD for simultaneous detection. The main expectation by employing LIBS, such as rapid and direct sample analysis, is herein demonstrated.

Keywords: LIBS, laser, optical emission spectrometry

Introdução

A evolução de técnicas instrumentais como a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem permitido a determinação quantitativa de

elementos químicos com muito sucesso, seja pela simplicidade e baixo custo (FAAS), por possibilitar determinações simultâneas (ICPOES e ICP-MS), por permitir acoplamentos com técnicas de separação empregando sistemas de injeção em fluxo (FIA), ou especiação química (HPLC), e cobrir uma ampla faixa de concentrações e limites de detecção da ordem de $\mu\text{g/L}$ a pg/L .

Dário Santos Junior^{*1,2},
Luiz Vicente Gomes Tarelho¹,
Francisco José Krug²,
Débora M. B. Pereira Milor³,
Ladislau Martin Neto³,
Nilson Dias Vieira Junior¹

¹ Centro de Lasers e Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CLA-IPEN)
Av. Prof. Lineu Prestes, 2248
CEP: 05508-000.
São Paulo. SP

² Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo (CENA-USP)

³ Centro Nacional de Pesquisas e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária (CNPDIA-EMBRAPA)

*Autor para correspondência:
Av. Prof. Lineu Prestes, 2248
CEP: 05508-000.
São Paulo. SP
E-mail: dario@cena.usp.br

Esses avanços da espectrometria atômica foram decisivos para significativos avanços da ciência, possibilitando, por exemplo, a caracterização e o desenvolvimento de novos materiais, e aplicações nas áreas de toxicologia, agricultura, meio ambiente, medicina e química forense. Geralmente, essas técnicas envolvem a introdução do analito em solução, mas essa característica originou uma das ironias da espectrometria analítica moderna, pois embora seja possível a determinação simultânea com excelente sensibilidade em tempos inferiores a 1 min, a conversão da amostra sólida em uma solução representativa pode levar de 5 min a 48 h ou mais, dependendo da complexidade da matriz. O preparo da amostras pode envolver uma transformação substancial da espécie química de interesse para uma forma apropriada ao método de determinação escolhido, e depende da natureza da amostra, do elemento a ser determinado e sua concentração, da precisão e exatidão desejadas, dos custos envolvidos, da possibilidade ou não de geração de resíduos. As amostras são preparadas, predominantemente, na forma de soluções, utilizando-se procedimentos de decomposição por via úmida com ácidos, por exemplo, os quais podem resultar na dissolução incompleta do material.

De um modo geral, após duas décadas de intensas pesquisas e avanços na instrumentação comercial, existe um consenso que o tratamento da amostra previamente à análise é a etapa de maior custo e de maior fonte de erros, dificultando também o desenvolvimento de métodos de análise *in situ*. Neste sentido, duas linhas de pesquisas foram intensificadas: uma delas consiste na busca por métodos de preparação de amostras cada vez mais rápidos e versáteis, e a outra por métodos de análise direta sem nenhum ou com mínimo pré-tratamento da amostra.

No Brasil, um considerável nível de conhecimento sobre preparo de amostras em espectrometria analítica foi gerado e repassado para a sociedade nos últimos dez anos. Por outro lado, pouco conhecimento foi gerado para métodos de análise direta de amostras utilizando-se amostragem e excitação dos analitos por laser.

A instrumentação analítica assistida por lasers foi primeiramente considerada como uma tecnologia exótica que estava longe de alcançar a maioria dos cientistas, mas vem se tornando, gradativamente, parte integrante de muitos laboratórios modernos. Embora os lasers tenham sido mais difundidos nesta área durante a década de oitenta, só recentemente é que os avanços da indústria eletrônica permitiram que equipamentos mais compactos, de maior potência e de menor custo se tornassem, definitivamente, um grande atrativo para as técnicas óptico-analíticas (1). O mercado global de equipamentos analíticos assistidos por lasers movimentou cerca de três bilhões de dólares em 2002 e a estimativa de crescimento até 2006 é de 13%. Esses dados evidenciam a importância estratégica de pesquisas na área de aplicações analíticas de lasers (*Market Analysis and Perspectives, Global Assessment Report: Analytical Instrument Industry*) [apud referência 1].

O interesse pela aplicação do laser em metodologias analíticas, talvez date desde o início da década de 1960, quando logo

após a construção do primeiro laser de rubi, não se tinha idéia do grande potencial de suas aplicações. Nas palavras do físico norte-americano Charles Townes, um dos criadores do laser, o objetivo da comunidade científica mundial, naquele momento, era apenas “entender, explorar e criar” (2). Em 1962, o laser de rubi foi usado por Brech (3) para produzir vapores na superfície de materiais metálicos e não metálicos. Os vapores foram excitados por uma fonte de energia auxiliar para formar um microplasma com objetivo de detectar seu espectro de emissão. Esse experimento é considerado como o nascimento de uma das primeiras técnicas analíticas a utilizar o laser como fonte de energia, a qual é denominada *Laser Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS* (4). Em 1964, Runge *et al* (5) usaram um plasma induzido por laser não apenas como uma ferramenta para a ablação (processo inerente de microamostragem), mas também como uma fonte de excitação atômica (apud referência 4). Nesse experimento, foram construídas curvas analíticas baseadas nas emissões de linhas atômicas e/ou iônicas de crômio e níquel, detectadas diretamente no plasma induzido na superfície de amostras de aço. Naquele momento, LIBS tornou-se uma técnica espectrométrica para a análise direta de amostras.

Após alguns anos de estudos sobre modelagem dos fenômenos físicos envolvidos na formação de plasmas induzidos por laser, alguns equipamentos comerciais explorando a técnica LIBS foram disponibilizados no mercado pelas empresas Jarrell-Ash Corporation e VEB Carl Zeiss na década de 1970. Frente a uma fase inicial de entusiasmo, o interesse pela técnica LIBS entrou em declínio devido ao alto custo da instrumentação e baixo desempenho, quando comparada com GFAAS e ICPOES (4).

O renascimento pelo interesse em LIBS aconteceu nos meados dos anos 80, após o desenvolvimento de lasers de alta potência, mais rápidos e de menor custo. No entanto, essa técnica ganhou maior evidência a partir de 1995, após a publicação de diversos artigos científicos. Em consulta realizada na página do *Institute for Scientific Information (Webofscience.com)* é possível observar o crescimento do número de trabalhos sobre LIBS nos últimos 10 anos (Figura 1).

O desenvolvimento dos detectores ICCD (*intensified charge-coupled device*), que possibilitam melhor resolução temporal nas medidas espectroscópicas e melhor discriminação entre o espectro de emissão dos analitos e o espectro de fundo devido à emissão do continuum do plasma, também contribuiu para o renascimento da técnica. A partir desse período, a capacidade do LIBS para análise multielementar de forma rápida e direta em qualquer tipo de amostra, assim como seu renovado caráter de portabilidade, possibilitou o desenvolvimento de procedimentos de análises *in situ* ou com amostragem entre 15 e 90 m de distância do operador (6,7). Neste aspecto, especial atenção também deve ser dada à evolução contínua da técnica conhecida como *Light Detection and Ranging*, com acrônimo LIDAR. Uma de suas técnicas correlatas, conhecida como *Differential Absorption LIDAR*, vem sendo utilizada há mais de duas décadas para determinação de várias espécies químicas na atmosfera, de alguns metros a quilômetros de distância do analista (8,9,10).

Os novos desenvolvimentos tecnológicos, aliados à possibilidade da técnica LIBS ser acoplada a outra técnica analítica como Raman (11) em um único equipamento, despertou o interesse dos cientistas nos âmbitos acadêmico, industrial e das forças armadas. Recentemente, a técnica LIBS estendeu seu campo de aplicações para estudos voltados à identificação de bactérias e proteínas (12) e para discriminação de tumores cancerígenos (13).

A espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser - LIBS

LIBS é uma técnica espectroanalítica que emprega a microamostragem por ablação com laser e subsequente excitação das espécies presentes no microplasma durante e/ou imediatamente (e.g. nanosegundos) após a ablação. O acrônimo LIBS pode ser considerado como uma forma reduzida do acrônimo LIBOES, *Laser Induced Breakdown Optical Emission Spectrometry*. O termo “breakdown” refere-se a um fenômeno coletivo relacionado à ruptura dielétrica das ligações moleculares do material que ocorre anteriormente à formação do plasma e envolve propriedades da amostra, tais como elasticidade e compressibilidade. As propriedades da amostra também determinam os mecanismos de deposição e dissipação de energia em que ocorre o processo de ablação, formação do plasma, excitação, emissão atômica e/ou molecular.

A Figura 2 apresenta um esquema típico de um espectrômetro LIBS constituído por um laser, um conjunto óptico,

uma unidade de detecção e um computador para controle e processamento de dados. Neste sistema, quando a lente convergente focaliza um pulso de laser na amostra, as moléculas componentes do material são dissociadas tanto em seus constituintes atômicos, devido à ruptura das ligações moleculares, quanto em íons e elétrons devido à ruptura das ligações eletrônicas no ponto focal da lente (14). Essa ruptura (breakdown) é promovida pelo gradiente de campo elétrico intenso do laser que acompanha a focalização. A distância focal do laser incidente na amostra pode variar de poucos centímetros, em versões portáteis, a dezenas de metros em versões utilizando telescópios.

O processo de início do plasma pode ser chamado de ignição, havendo um razoável consenso de que este ocorre por emissão termo-iônica ou ionização multifotônica, dependendo da intensidade do laser ou da energia do fóton (termo-iônica no infravermelho próximo e ionização multifotônica no ultravioleta). Esse processo é seguido por uma avalanche eletrônica provocada por colisões entre os elétrons livres acelerados e elétrons ligados aos átomos (15). Apesar de esses processos serem aceitos desde 1960, atualmente existe uma controvérsia quanto ao processo de ionização multifotônica, discutindo-se também a possibilidade de ocorrência de ionização por impacto Zener (16). Posteriormente à avalanche, o plasma sofre um aquecimento promovido pela absorção do laser pelos componentes do plasma e se expande de forma adiabática. O plasma formado é denominado quasi-neutro (17) devido à anulação da carga eletrônica total em função

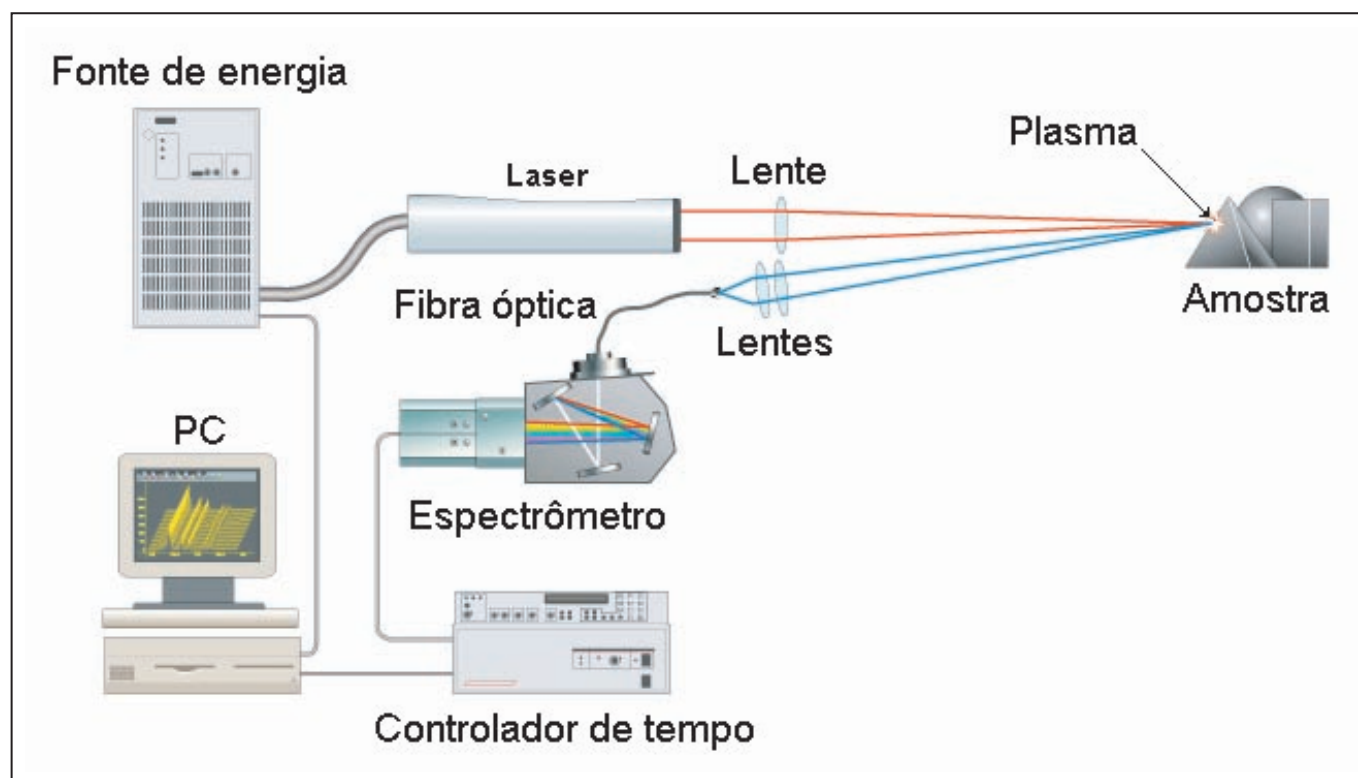


Figura 1. Esquema de um espectrômetro LIBS (Figura adaptada de www.appliedphotonics.co.uk)



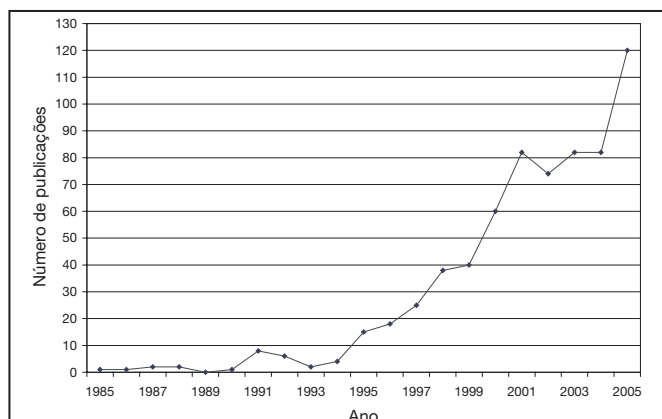


Figura 2. Número de trabalhos sobre espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por lasers entre 1985 e 2005

da distribuição local entre cargas elétricas dentro do plasma, blindando-o de interferências externas e criando uma nuvem denominada pluma.

O fenômeno de blindagem ocorre devido ao equilíbrio das cargas elétricas do plasma, o qual proporciona uma força restauradora atuante entre íons e elétrons, de maneira que, ao ser submetido à ação de campos eletromagnéticos, o sistema apresente comportamento coletivo ao voltar ao estado de equilíbrio, dando origem às oscilações harmônicas denominadas plasmons (18). A blindagem do plasma dá origem a um fenômeno interessante no tocante à penetração de ondas eletromagnéticas (19). Para feixes de laser com pulsos longos ($\tau > 1$ ns) não há transmissão de ondas eletromagnéticas através do plasma, pois as mesmas sofrem um amortecimento e a sua penetração não acompanha a velocidade de expansão do plasma. No entanto, para pulsos curtos ($\tau < 10$ ps) o feixe é transmitido, pois não há blindagem do plasma (20). Assim a energia cedida pelo feixe ao plasma é maior neste regime. Neste sentido, a observação da dinâmica espacial da expansão do plasma é interessante, comparando-se, principalmente, plasmas obtidos em regimes temporais de ns, onde ocorre ionização térmica e fenômenos de blindagem, com plasmas obtidos em regime de femtosegundos onde ocorre ionização multifotônica e transmissão.

Em geral, a técnica LIBS emprega um feixe de laser pulsado com alta irradiância, da ordem de GW cm^{-2} , que é focalizado sobre a superfície da amostra, promovendo a formação de um plasma de alta temperatura (e.g. 10000 a 20000 K). Durante a relaxação, os átomos, íons e fragmentos de moléculas excitados no plasma emitem um espectro de emissão característico do material volatilizado da amostra. Geralmente, esse espectro é analisado nas regiões UV-VIS, mas vale ressaltar que emissões de raios-X também são possíveis, dependendo das características do laser incidente na amostra (21,22).

Para análise espectral nas regiões UV-VIS o conjunto óptico pode ser um monocromador convencional (Czerny-Tur-

ner, por exemplo) com resolução óptica $< 0,1$ nm, ou espectrômetro com arranjo óptico tipo Echelle. A evolução dos componentes eletrônicos tem permitido o desenvolvimento de espectrômetros com dimensões reduzidas (e.g. $15\text{cm} \times 10\text{cm} \times 4\text{cm}$) equipados com detectores CCD (Charge Coupled Device) com até 3648 elementos. Esses equipamentos possibilitam o uso de versões portáteis para uso em campo com resolução de $0,02$ nm na região espectral próxima a 200 nm. O uso de espectrômetros portáteis tipo Echelle equipados com detectores ICCD permite resolução de aproximadamente $0,003$ nm na região próxima a 190 nm, o que é recomendável quando se requer maior seletividade espectral.

A técnica LIBS tem sido empregada com certa facilidade em análises qualitativas, mas requer esforço considerável em análises quantitativas, face às dificuldades de calibração. Quando comparada a técnicas espectroanalíticas bem estabelecidas, como FAAS e ICP-OES, a técnica LIBS é muito versátil e apresenta as seguintes características:

- (I) permite análises rápidas ($0,5$ min) e diretas *in situ*;
- (II) massas amostradas entre $0,1$ e 100 μg ;
- (III) pode dispensar totalmente ou simplificar o preparo da amostra;
- (IV) aplicável para análise de gases, líquidos e sólidos (condutores e não condutores) e
- (V) possibilidade de análise direta de materiais de difícil dissolução.

Outra característica atraente da técnica LIBS é a possibilidade de fazer medidas a distância, possibilitando maior segurança ao analista em ambientes de alta periculosidade e em locais inaccessíveis a outras técnicas analíticas. Em setembro de 2004, o *National Institute of Standards and Technology* (EUA), em seu programa de tecnologia avançada em parceria com indústrias americanas, aprovou um projeto de cerca de US\$ 2,4 milhões para implementação da técnica LIBS em indústrias siderúrgicas combinando-a com a técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, com projeção também para indústria de vidros. O projeto visa à monitoração contínua da composição química da liga metálica durante o processo de fundição dentro do próprio forno, de tal forma que a correção da carga possa ser feita em tempo real. O impacto positivo do projeto estimado pelas indústrias é US\$ 6 bilhões anuais (23). As características da técnica LIBS também têm sido exploradas para identificação de explosivos, assim como compostos químicos e biológicos perigosos pelas forças armadas dos Estados Unidos (24). Vale também ressaltar a possibilidade de análises individuais de partículas com massas menores que 1 μg , e determinação de elementos que não podem ser detectados por outras técnicas com equipamentos portáteis, como a fluorescência de raios-X (25).

Os limites de detecção relativos obtidos com as técnicas espectroanalíticas já consagradas como ICPOES e ICP-MS são reconhecidamente muito melhores que os obtidos com LIBS. Entretanto, esta figura de mérito deve ser reavaliada,

quando se consideram os limites de detecção absolutos (<1 fg) nas massas amostradas. Atualmente, embora existam métodos utilizando-se a técnica LIBS com laser de ArF (193 nm) com limites de detecção de $14,2 \text{ ng g}^{-1}$ Pb (26) e abaixo de 10 ng g^{-1} para Ca, Na e Ba (27), existe também um consenso mundial que limites de detecção competitivos serão obtidos somente após estudos fundamentais envolvendo a física de plasmas induzidos com lasers de diferentes potências de pico e duração dos pulsos.

Esses estudos envolvem a física de plasmas induzidos com lasers de diferentes potências de pico e duração dos pulsos. Outro fator importante para melhoria da sensibilidade da técnica LIBS é o desenvolvimento de equipamentos ópticos portáteis com excelente resolução espectral. Nesse contexto, já é possível encontrar no mercado espectrômetros com montagem óptica *Echelle* com distância focal de 25 cm, resolução espectral ($\lambda/\Delta\lambda$ FWHM) de 30000 e dispersão linear por *pixel* ($24 \mu\text{m}$) de $0,0027 \text{ nm}$ em 190 nm e $0,0051 \text{ nm}$ em 350 nm (28). Esses espectrômetros podem ser atraentes para essa técnica, minimizando-se os riscos de possíveis interferências espectrais, e proporcionando melhor discriminação dos sinais de fundo. Outro avanço tecnológico, a favor do desenvolvimento da técnica LIBS e da melhoria dos limites de detecção, é o constante aperfeiçoamento da performance dos detectores ICCD (*intensified charge-coupled device*).

A maioria das aplicações de LIBS está direcionada para a análise de ligas metálicas, análises de materiais geológicos, monitoramento ambiental, aplicações biomédicas, análises de objetos de arte e peritagem criminal. Aparentemente, a partir desta simples descrição, LIBS poderia ser considerada apenas como mais uma técnica espectroanalítica para competir com outras técnicas já consolidadas. Contudo, conforme foi ressaltado, a técnica LIBS possui características únicas em condições consideradas impeditivas ou proibitivas para FAAS, ICP-OES ou mesmo XRF. É conveniente ressaltar que existem fornecedores de espectrômetros LIBS no mercado internacional, mas a técnica ainda é pouco conhecida e raramente utilizada. O principal motivo apontado nas revisões mais recentes (4, 29 – 33) é a ausência de métodos bem estabelecidos, em comparação ao que já se observa com ICPOES (bem estabelecida a partir de 1977) e ICP-MS (a partir de 1990).

Os desafios da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser

Os resultados apresentados na literatura destacam grandes avanços da técnica LIBS e suas potencialidades como uma técnica promissora, principalmente, para análises diretas e *in situ*. Entretanto, trabalhos de revisão publicados nos últimos anos têm demonstrado que ainda são necessários estudos fundamentais em física de plasmas induzidos por lasers pulsados para melhor o entendimento da discriminação espacial e temporal dos fenômenos físicos envolvidos na interação

laser-amostra. Além disso, o desenvolvimento de métodos analíticos quantitativos de análise para diferentes tipos de amostras ainda é necessário. Os principais desafios para consolidação da técnica LIBS são listados a seguir.

Caracterização dos fenômenos envolvidos na geração do plasma induzido por laser

A unidade mais crítica do LIBS é o laser, uma vez que suas características determinam a interação da energia radiante com o material da amostra e afetam diretamente o comportamento do plasma resultante. Embora a fluência do laser (J cm^{-2}) seja algumas vezes utilizada para determinar a partir de que limite ocorre a ruptura (*breakdown*) do meio a ser analisado, esta situação torna-se muito complexa com o início da formação do plasma. Neste caso, o limite depende tanto do pulso de energia como da sua duração. De fato, o limite para a ruptura, definido como a mínima irradiância (W cm^{-2}) necessária para produzir um dado número de elétrons no final de cada pulso, varia de acordo com o principal mecanismo para produção dos elétrons. No caso da ruptura ser dominada pelo processo de ionização por multifótons, o número de elétrons produzidos para uma dada fluência do laser depende de $[(\tau_p)^{m-1}]^{-1}$, onde τ_p é duração do pulso do laser e m é o número de fótons absorvidos simultaneamente que causam a ionização (4).

O efeito da energia do laser e a duração do pulso próximo do limite de ruptura foram estudados por Rieger *et al* (34) a partir da emissão de microplasmas induzidos em alvos de Al e Si por pulsos de laser de KrF (248 nm) com duração de 50 ps e 10 ns e energias de 0,1 a 100 μJ . O tempo de emissão dos microplasmas (10 - 100 ns) foi muito menor que aquele de plasmas induzidos por lasers convencionais com pulsos de 10 a 100 ns de energia (10 a 100 μs). Demonstrou-se que, para energias maiores que 3 μJ (e um pouco acima do limite de ruptura para o Al e o Si), o efeito da duração do pulso (50 ps ou 10 ns) na emissão do plasma foi mínimo, tanto em termos da intensidade de emissão das linhas como da duração dos pulsos de emissão. No regime de energia $> 3 \mu\text{J}$, a energia total depositada (igual para pulsos de 50 ps e 10 ns) foi mais importante que a taxa de deposição de energia (diferente para os pulsos de 50 ps e 10 ns). Em geral, a massa do material que é amostrada pelo laser e a taxa de ablação aumentam com o aumento da irradiância até um certo ponto. Após este limite, com densidades de potência maiores, o efeito de barreira causado pelo próprio plasma, leva a um estado de saturação na massa de amostra que é removida a uma taxa constante de ablação. Além disso, com irradiâncias mais altas são formados plasmas com maior temperatura, concorrendo para um maior grau de dissociação e de excitação, assim como o aumento da sensibilidade analítica.

O comprimento de onda do laser também afeta significativamente a formação do plasma, tanto com respeito à criação dos elétrons iniciais como à interação plasma-laser (4). Quanto à iniciação do plasma, para lasers com pulsos de duração

temporal de nanosegundos, somente lasers de comprimentos de onda da região ultravioleta (UV) produzem ionização multifotônica. Por outro lado, lasers da região do infravermelho próximo (NIR) favorecem o efeito de termoionização, sendo que os dois efeitos são seguidos por um processo de avalanche de elétrons em cascata (o limite para o efeito de ruptura em cascata varia com o inverso do quadrado do comprimento de onda, λ^{-2}). Para lasers com pulsos de duração temporal inferiores (e.g. picosegundos e femtosegundos), o processo de ionização multifotônica é o maior responsável pela ignição do plasma independente do comprimento de onda. Efeitos de fracionamento (aumento ou depressão de espécies elementares na fase vapor com respeito ao conteúdo na fase sólida) foram estudados por Motelica-Heino (35) para lasers de 1064 e 266 nm. Observou-se que fragmentos de 1 a 10 μm de diâmetro foram característicos de ablação-NIR de elementos refratários (Ca e Al), ao passo que somente partículas submicrométricas eram características da ablação-UV. Para elementos voláteis (Pb, As, B, Cs) o fracionamento foi significativo para ambos os comprimentos de onda.

Os plasmas gerados por pulsos laser de diferentes durações temporais apresentam regimes diferentes de ignição e comportamento. Em geral, as temperaturas envolvidas nos plasmas gerados por pulsos de femtosegundos estão, no mínimo, uma ordem de grandeza acima daqueles gerados por pulsos de nanosegundos. Neste sentido, muita atenção tem sido dada ao efeito da duração do pulso em relação à interação laser-amostra. Em contraste com a interação com lasers de nanosegundo (ns), o qual é o regime temporal mais utilizado, a interação com lasers de femtosegundo (fs) é de natureza não térmica.

Para os metais, a interação laser-amostra possui três limites interessantes, dependendo da razão entre o tempo de esfriamento dos elétrons (τ_e) e íons (τ_i) e a duração do pulso do laser (τ_p). Na ablação com duração de fs, no limite $\tau_p < \tau_e < \tau_i$, os elétrons não estão em equilíbrio térmico com o retículo cristalino no final do pulso do laser. A energia depositada no retículo excede a temperatura termodinâmica crítica, resultando na evaporação instantânea sem passar pela fase de fusão do material. Essa característica de ablação não térmica é particularmente interessante para os estudos de análise *in vivo*. Para pulsos da ordem de ps, quando $\tau_e < \tau_p < \tau_i$, os elétrons entram em equilíbrio térmico com o retículo cristalino durante o pulso do laser, e a morfologia da superfície que sofreu ablação é determinada pela fusão, vaporização e solidificação. Para pulsos de ns, quando $\tau_e < \tau_i < \tau_p$, o material é ejetado na fase líquida e na fase gasosa.

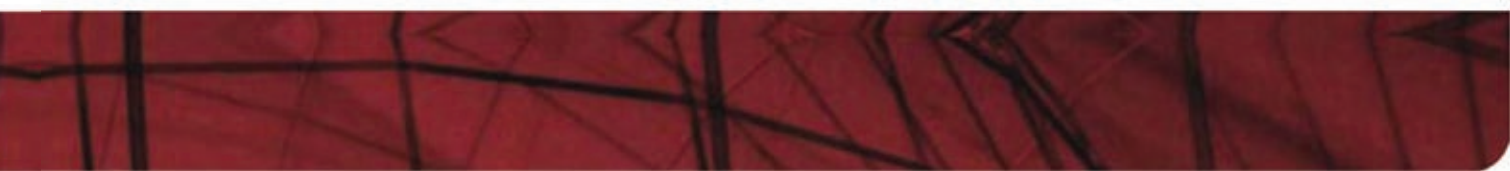
Outra característica recentemente evidenciada para técnica LIBS com regime de pulsos de fs é a eliminação quase completa dos intensos sinais de fundo (continuum) quando comparado ao uso da técnica com lasers de ns. A avaliação desses efeitos de interação laser-amostra com pulsos ultracurtos é importante para obtenção de melhor discriminação espectral da técnica LIBS, objetivando-se o melhoramento de seus limites de detecção.

Caracterização de interferências espectroscópicas e matriciais no desenvolvimento de métodos quantitativos de análise

A técnica LIBS vem conquistando espaço nos últimos anos como uma ferramenta qualitativa na identificação de compostos químicos. Entretanto, a consolidação, ou não, da técnica depende do desenvolvimento e a avaliação de métodos quantitativos de análise. O desenvolvimento desses métodos depende da instrumentação analítica (laser, espectrômetro e detector), assim como das propriedades das amostras. Características como o tamanho das partículas em amostras de solos, a umidade da amostra e a micro-homogeneidade na distribuição do analito, afetam fortemente a precisão e exatidão das medidas analíticas.

Um fator importante para o desenvolvimento de métodos na técnica LIBS é o estudo dos arranjos experimentais tais como configuração do sistema e dos parâmetros dos lasers empregados. Na técnica LIBS convencional, um único pulso laser é utilizado para os processos de ablação, formação do plasma e excitação dos átomos e fragmentos moleculares. Nesses procedimentos, as propriedades da amostra são também determinantes e, dependendo do comprimento de onda e do tempo de duração do pulso (ns a fs), grande parte da energia do laser pode ser perdida no processo de ablação. Nos últimos anos, alguns trabalhos têm demonstrado os benefícios atribuídos à utilização da técnica LIBS com múltiplos pulsos e alta taxa de repetição (36,37). Em geral, a eficiência de amostragem aumenta consideravelmente, elevando-se a taxa de repetição do laser durante a ablação. Além disso, quando o tempo de separação entre os pulsos é menor que o tempo de vida do plasma em regimes de múltiplos pulsos, uma melhoria na sensibilidade pode ser obtida devido aos processos de excitação múltipla. Neste caso, o segundo pulso e os pulsos subsequentes do laser auxiliam o processo de ionização iniciado pelo primeiro pulso. St-Onge *et al* (36) demonstraram que houve um considerável aumento na intensidade das linhas de emissão de Al em ligas metálicas utilizando LIBS com duplo pulso, comparativamente a um único pulso. Lapczyny *et al* (37) demonstraram que o uso de pulsos de 1,2 ps, com taxa de repetição de 133 MHz (separação entre os pulsos de 7,5 ns), pode diminuir os efeitos térmicos observados para pulsos de ps na configuração de pulso único. Essas estratégias devem ser avaliadas com os objetivos de minimização dos problemas relacionados à interferência de matriz e à micro-homogeneidade da amostra.

Para LIBS é recomendável que sejam utilizados materiais de referência para obtenção das curvas analíticas de calibração. Apesar de existir uma gama considerável de materiais de ligas metálicas com propriedades certificadas para elementos que ocorrem em diferentes concentrações, o mesmo não ocorre para solos, sedimentos, dentes



e polímeros. Os poucos materiais de referência disponíveis no mercado têm suas propriedades certificadas para massas geralmente maiores que 50 mg, dificultando a calibração quando são amostradas massas de 0,1 a 100 µg.

Desenvolvimento de equipamentos LIBS portáteis dedicados à análise de amostras in situ

Uma das características mais atraentes da técnica LIBS é a capacidade de análise *in situ* ou à distância utilizando-se as propriedades dos lasers. Neste sentido, grandes esforços têm sido feitos para melhor aproveitamento dessas características com o desenvolvimento de equipamentos portáteis. O primeiro espectrômetro realmente portátil foi desenvolvido no Laboratório Nacional de Los Alamos (EUA) em 1996 (38) [apud referência 39]. Posteriormente, outros autores também desenvolveram equipamentos portáteis (40, 41) e algumas versões comerciais já estão disponíveis (42). Em geral, esses equipamentos apresentam resolução espectral (0,1 nm em 200 nm) adequada para a análise de compostos orgânicos para detecção de sinais de emissão molecular, mas inadequada para a necessária seletividade espectral em emissão atômica. Além disso, são raros os trabalhos científicos que destacam o uso desses equipamentos em análises de campo.

Uma dos usos mais interessantes com espectrômetros LIBS portáteis é o mapeamento de áreas contaminadas com poluentes orgânicos através de sinais de emissão molecular. Dentre os diversos contaminantes, os compostos orgânicos carcinogênicos e mutagênicos derivados de atividades industriais são os que mais afetam o meio ambiente. Compostos como os hidrocarbonetos aromáticos (e.g. antraceno e benzopireno) e aromáticos clorados (e.g. dioxinas e policlorodibenzofuranos) possuem alta toxicidade e alta estabilidade no ambiente (43,44). A técnica LIBS tem sido utilizada para identificação de alguns compostos orgânicos (45), mas este potencial ainda não foi devidamente explorado para aplicações *in situ* em sistemas ambientais. O plasma para esta aplicação é gerado pelo segundo (532 nm) ou quarto (266 nm) harmônicos de um laser de Nd:YAG pulsado. Os espectros característicos dos PHCs aromáticos ou nitroaromáticos originados pelo processo vêm sendo pesquisados (45) e podem servir de referência para identificação destes compostos no solo e em sistemas aquáticos.

Outra aplicação dos espectrômetros portáteis é o mapeamento de solos para avaliar a presença de elementos químicos visando ao controle de contaminação ambiental (46,47). Entretanto, parâmetros como resolução do monocromador, atraso entre a ablação da amostras e excitação e emissão dos analitos, comprimento de onda de excitação e interferências espectrais, por exemplo, não estão bem estabelecidos.

A avaliação do teor de carbono em solos também se

constitui em uma aplicação interessante da técnica LIBS. Neste aspecto, deve-se lembrar que os solos representam um importante componente no ciclo biogeoquímico do carbono, armazenando cerca de quatro vezes mais carbono que a biomassa vegetal e quase três vezes mais que a atmosfera (48). A determinação do teor de carbono do solo utilizando LIBS tem sido pesquisada por vários grupos (49 – 52). Entretanto, não existe um método bem estabelecido para a utilização desta técnica com este propósito. Inicialmente, adotou-se a linha 247,8 nm de emissão do carbono tomando-se como parâmetro de normalização as linhas do silício (49-51). Mais recentemente, Ebinger *et al* (52) constataram que esta linha sofria interferência espectral da linha Fe(I) 248,3 nm, e recomendaram a linha 193,09 nm para a determinação de carbono no solo. Neste trabalho os autores adotaram como parâmetro de normalização a soma das intensidades dos picos a 199 e 212 nm relativos ao alumínio e ao silício, que é outra variação na metodologia.

Considerações Finais

Em princípio, não há dúvidas de que LIBS já ocupa um lugar de destaque na literatura especializada. Após seu renascimento em 1995, que coincide com o desenvolvimento de detectores de imagem de alta resolução e com maior eficiência quântica, LIBS é uma técnica que vem merecendo atenção de alguns fabricantes de espectrômetros ópticos. Mesmo assim, a maioria das pesquisas com LIBS ainda é feita com montagens de componentes (laser, câmara de ablação, monocromador e detector) de diferentes fabricantes. Até onde vai nosso conhecimento, a venda de sistemas LIBS completos é ainda incipiente, mas existe grande expectativa sobre um futuro promissor em análises de campo, voltadas para o meio ambiente e agricultura, além de controle de processos industriais, e química forense. Deve-se ter em mente que os avanços mais significativos são relativamente recentes e 95% dos trabalhos foram publicados nos últimos 10 anos.

A literatura sobre LIBS deverá crescer substancialmente nos próximos anos, esperando-se que o interesse por essa técnica possa ganhar novos adeptos, ultrapassando as fronteiras dos Estados Unidos, Alemanha, França, Itália, Espanha e Canadá, países responsáveis por grande parte do seu desenvolvimento. A implementação de LIBS no Brasil é recente, mas face às suas características exclusivas, é de se esperar que a técnica LIBS ocupe um lugar de destaque nos laboratórios de desenvolvimento de materiais, de processos tecnológicos, nos laboratórios móveis para monitoramento ambiental *in situ*, entre tantas outras aplicações.

Agradecimentos

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

Referências

1. Market Profile: Laser-Based Analytical Technologies, **Spectroscopy**, v.18 (4), p.12, 2003.
2. CRUZ, CHB. **Revista Fapesp**, v.10 (Encarte Especial Premio Conrado Wessel), p.12, 2004.
3. BRECH, F & CROSS, L. **Appl. Spectrosc.**, v.16, p.59, 1962.
4. WINEFORDNER, JD; GORNUSHKIN, IB; CORRELL, T; GIBB, E; SMITH, BW & OMENETTO, N. **J. Anal. At. Spectrom.**, v.19, p.1061, 2004.
5. RUNGE, EF; MINCK, RW. & BRYAN, FR. **Spectrochim. Acta B**, v.20, p.733, 1964.
6. LIBSCAN, disponível em <http://www.appliedphotonics.co.uk/>, acessado em 21/12/04.
7. STELMASZCZYK, K; ROHWETTER, P; MÉJEAN, G; YU, J; SALMON, E; KASPARIAN, J; ACKERMANN, R; WOLF, JP. & WÖSTE, L. **Appl. Phys. Lett.**, v.85, p.3977, 2004.
8. SNOOK, R. **Chem. Soc. Rev.**, v.26, p.319, 1997.
9. WEIBRING, P; EDNER, H. & SVANBERG, S. **Appl. Opt.**, v.42, p.3583, 2003.
10. SJÖHOLM, M; WEIBRING, P; EDNER, H. & SVANBERG, S. **Opt. Express**, v.12, p.551, 2004.
11. MARTIN, MZ; WULLSCHLEGER, SD; GARTEN, CT; PALUMBO, AV. & SMITH, J G. **J. Disp. Sci. Tech.**, v.25, p.687, 2004.
12. SAMUELS, AC; DELUCIA, FC; MCNESBY, KL. & MIZIOLEK, AW. **Appl. Opt.**, v.42, p.6205, 2003.
13. KUMAR, A; YUEH, F; SINGH, JP. & BURGESS, S. **Appl. Opt.**, v.43, p.5399, 2004.
14. SACCHI, CA. **J. Opt. Soc. Am. B**, v.8, p.337, 1991.
15. MARKOLF, HN. **Laser-Tissue Interactions**, 1a ed, Berlin: Springer, 1999.
16. JOGLEKAR, AP; LIU, H; SPOONER, GJ; MEYHÖFER, E; MOUROU, G. & HUNT, A J. **Appl. Phys. B**, v.77, p.25, 2003.
17. JACKSON, JD. **Eletrodinâmica Clássica**, 2a ed, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983.
18. REITZ JR; MILFORD, F; CHRISTY, RW. & SANDERS, RB. **Fundamentos da teoria eletromagnética**, 3a ed, Rio de Janeiro: Campus, 1982.
19. ASHCROFT, NW. & MERMIN, DN. **Solid State Physics**, Philadelphia: WB Saunders, 1976.
20. MOMMA, C; CHICHKOV, BN; NOLTE, S; ALVENSLEBEN, F; TÜNNERMANN, A; WELLING, H. & WELLEGEHAUSEN, B. **Opt. Comm.**, v.129, p.134, 1996.
21. SCHWENKE, H; KNOTH, J; BEAVEN, PA; KIEHN, R. & BUHRZ, J. **Spectrochim. Acta B**, v.59, p.1159, 2004.
22. HATANAKA, K; MIURA, T. & FUKUMURA, H. **Chem. Phys.**, v.299, p.265, 2004.
23. New Advanced Technology Program (ATP) Awards Announced in 2004, **Project: Optoelectronic Sensing of Liquid Metal Composition**, disponível em <http://jazz.nist.gov/atpcf/prjbriefs/prjbrief.cfm?ProjectNumber=00-00-6355/>, acessado em 22/12/2004.
24. Laser Induced Breakdown Spectroscopy: A New Chemical Sensor Technology, disponível em <http://www.arl.army.mil/wmrd/LIBS/>, acessado em 22/12/2004.
25. WAINNER, RT; HARMON, RS; MIZIOLEK, AW; MCNESBY, KL. & FRENCH, PD. **Spectrochim. Acta B**, v.56, p.777, 2001.
26. PU, XY; MA, WY. & CHEUNG, NH. **Appl. Phys. Lett.**, v.83, p.3416, 2003.
27. LO, KM. & CHEUNG, NH. **Appl. Spectrosc.**, v.56, p.682, 2002.
28. Echelle Spectra Analyzer, disponível em <http://www.lla.de/english/>, acessado em 22/12/04.
29. RADZIEMSKI, LJ. **Spectrochim. Acta B**, v.57, p.1109, 2002.
30. SONG, K; LEE, Y. & SNEDDON, J. **Appl. Spectrosc. Rev.**, v.37, p.89, 2002.
31. TOGNONI, E; PALLESCHI, V; CORSI, M. & CRISTOFORETTI, G. **Spectrochim. Acta B**, v.57, p.1115, 2002.
32. CAPITELLI, M; CASAVOLA, A; COLONIA, G. & GIACOMO, A. **Spectrochim. Acta B**, v.59, p.271, 2004.
33. LEE, WB; WU, J; LEE, Y. & SNEDDON, J. **Appl. Spectrosc. Rev.**, v.39, p.27, 2004.
34. RIEGER, GW; TASCHUK, M; TSUI, YY. & FEDOSEJEVS, R. **Spectrochim. Acta B**, v.58, p.497, 2003.
35. MOTELICA-HEINO, M; LE COUSTOMER, P. & DONARD, OF. **J. Anal. At. Spectrom.** v.16, p.542, 2001.
36. ST; ONGE, LM; SABSABI & CIELO, P. **Spectrochim. Acta B**, v.53, p.407, 1998.
37. LAPCZYNA, M; CHEN, KP; HERMAN, PR; TAN, HW. & MARJORIBANKS, RS. **Appl. Phys. A**, v.69, p.5883, 1999.
38. YAMAMOTO, KY; CREMERS, DA; FERRIS, M. & FOSTER, LE. **Appl. Spectrosc.**, v.50, p.222, 1996.
39. SNEDDON, J; LEE, Y-I. & SONG, K. *Laser-induced breakdown spectrometry: potential in biological and clinical samples*. In: Sneddon, J., (Ed). **Advances in Atomic Spectroscopy**, The Netherlands: Elsevier Science, v.7, cap.6, p.319, 2002.
40. Castle, BC; Knight, AK; Visser, K; Smith, BW. & Winefordner, JD. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, v.13, p.589, 1998.
41. Rosenwasser, S; Asimellis, G; Bromley, B; Hazlett, R; Martin, J; Pearce, T. & Ziegler, A. **Spectrochim. Acta B**, v.56, p.707, 2001.
42. PORTA-LIBS-2000, disponível em <http://www.stellamet-inc.com/>, acessado em 22/12/2004.
43. Durand, C; Ruban, V; Ambles, A. & Outdot, J. **Environ. Pollution**, v.132, p.375, 2004.
44. Low, G. K-C. & Duffy, GJ. **Trends Anal. Chem.**, v.14, p.218, 1995.
45. PORTINOV, A; ROSENWAKS, S. & BAR, I. **J. Luminescence**, v.102-103, p. 408, 2003.
46. HILBK-KORTENBRUCK, F; NOLL, R; WINTJENS, P; FALK, H. & BECKER, C. **Spectrochim. Acta B**, v.56, p.933, 2001.
47. CAPITELLI, F; COLAO, F; PROVENZANO, MR; FANTONI, R; BRUNETTI, G. & SENESI, N. **Geoderma**, v.106, p.45, 2002.
48. Climate Change 2001: The Scientific Basis, (Intergovernmental Panel Climate Change, 2001), disponível em http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/wg1/index.htm, acessado em 22/12/2004.
49. CREMERS, DA; EBINGER, MH; BRESHEARS, DD; UNKEFER, PJ; KAMMERDIENER, AS; FERRIS, MJ; CATLETT, KM. & BROWN, J. **J. Environ. Qual.**, v.30, p.2202, 2001.
50. BUBLITZ, J; DÖLLE, C; SCHADE, W; HARTMANN, A. & HORN, R., **Eur. J. Soil Sci.**, v.52, p.305, 2001.
51. MARTIN, MZ; WULLSCHLEGER, SD; GARTEN JR. CT; PALUMBO, A. **Appl. Opt.**, v.42, p.2072, 2003.
52. EBINGER, MH; NORFLEET, ML; BRESHEARS, DD; CREMERS, DA; FERRIS, M. J; UNKEFER, PJ; LAMB, ML; GODDARD, KL. & MEYER, CW. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.67, p.1616, 2003.