

ESPECTROSCOPIA DE PLASMA GERADO POR LASER (LIBS) EM AMOSTRAS DE MADEIRAS BRASILEIRAS

Antonio Carlos G. Prianti Junior, Ana Lucia G. G. de Sant'Anna, Luciene Reginato Chagas, Vania Maria de Araújo Giaretta, Wagner Barizon, Ana Paula Legnaro Furcin, Leandro Procópio Alves, e Egberto Munin

¹Universidade do Vale do Paraíba – Univap / Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
Av Shishima Hifumi 2911
12 244-000 São José dos Campos, SP, Brasil
prianti@univap.br, leandro@univap.br, munin@univap.br

Resumo- Neste estudo piloto investigamos as características espectrais obtidas pela técnica LIBS em 12 amostras de madeiras da vegetação brasileira e exótica. Utilizou-se um laser de Nd:YAG com largura de pulso de 9ns para a produção do plasma. A análise espectral revelou os seguintes componentes atômicos C, Ca, K, S, Al e Mg. A Técnica LIBS se apresenta como alternativa para a análise da constituição de madeiras tanto em laboratório como em campo. O procedimento é rápido, de baixo custo operacional e dispensa reagentes químicos.

Palavras-chave: LIBS, madeira, ablação
Área do Conhecimento: III - Engenharias

Introdução

Espectroscopia de plasma gerado por laser, LIBS (do inglês: Laser-induced breakdown spectroscopy), é uma técnica espectro-analítica na qual o feixe de luz proveniente de um laser pulsado é focalizado diretamente na amostra para gerar um microplasma de alta temperatura. A luz emitida por este plasma carrega forte contribuição dos elementos atômicos presentes no mesmo. Um espectrômetro é utilizado para a captura do espectro emitido pelo plasma proveniente da amostra em estudo e, através desta análise espectral, pode-se identificar os elementos constituintes da amostra e determinar suas abundâncias relativas ou absolutas.

O interesse por esta técnica tem aumentado significativamente devido ao desenvolvimento recente de espectrômetros de alta resolução com tamanhos reduzidos que operam em banda espectral ampla, o que permite o monitoramento de quase todos os elementos químicos simultaneamente. A redução em tamanho dos instrumentos, aliada ao significativo aumento em performance, expandiu as possibilidades de uso da LIBS, resultando em uma potencial ferramenta para trabalho de campo.

A possibilidade de análise em campo, sem a necessidade de preparação das amostras torna a ferramenta atrativa para análise de solos, por exemplo. Em consequência, uma variedade de aplicações pode ser antecipada, particularmente em áreas de interesse ecológico e ambiental, como estudo de resíduos e contaminação de solos

provenientes da atividade humana, e ainda, em atividades de grande importância econômica, como em atividades de exploração florestal para produção de papel e celulose. Neste último caso, existe a possibilidade de análise casada da constituição *in loco* do solo e do caule das árvores para rastrear possíveis correlações entre a velocidade de desenvolvimento das plantas com deficiências minerais do solo.

A técnica LIBS tem sido recentemente empregada na classificação de rejeitos de madeira tratada com produtos químicos potencialmente nocivos ao ambiente [1,2,3]. Conservantes de madeira contêm Cu, Cr, B, As, Pb e Hg, fato este que constitui preocupação tanto para a reciclagem como para o descarte de produtos de madeira.

Este trabalho apresenta um estudo piloto para investigar as características espectrais obtidas pela técnica LIBS em amostras de madeiras de diferentes espécies da flora brasileira e exótica.

Materiais e Métodos

A metodologia utilizada foi descritiva, exploratória e de laboratório.

Foi utilizado para a ablação das 12 amostras de madeira (Tabela 1) o laser pulsado de Nd:YAG, com comprimento de onda de 1,06 µm, manufaturado pela Quanta Ray operando em regime de *Q-switch*, com 9 ns de duração de pulso. O feixe foi focalizado com uma lente de 40 cm de distância focal.

A amostra foi posicionada anteriormente ao foco, onde o diâmetro do feixe era de 0,8 mm e a

densidade de energia estimada em aproximadamente 41,8 J/cm²

Um filtro RG – 715 fabricado pela Schott Glass Technologies (3mm de espessura) foi inserido no caminho do feixe óptico, logo na saída do laser de Nd:YAG para evitar que a luz da lâmpada *flash*, utilizada no processo de excitação do cristal de Nd:YAG, fosse capturado pelo espectrômetro.

Uma esfera integradora foi utilizada como compartimento da amostra. Uma fibra óptica com núcleo de 600 µm, Superguide G fiber SFS 600 /660T (*Fiberguide Industries*) foi posicionada em uma das portas da esfera para coletar a luz do plasma gerado. A fibra é especificada pelo fabricante para trabalho na faixa do espectro entre 0,2 µm e 0,7 µm.

A luz coletada foi acoplada a um espectrômetro de ¼ m (Oriel Instruments, modelo MS257), com grade de difração de 600 linhas /mm. Um detector tipo CCD (*Charge Coupled Device*) intensificado com 256 x 1024 pixels foi conectado à saída de detecção do monocromador.

O tempo de integração do sinal foi de 1 µs, tempo este controlado por um gerador de pulsos e atrasos modelo DG535, fabricado pela Stanford Research.

Para a calibração espectral do espectrômetro foram utilizados os comprimentos de onda provenientes de três lasers de He-Ne sendo um vermelho, um verde e um amarelo operando nos comprimentos de onda de 632,8 , 594 e 543,5 nm, respectivamente, um laser adicional em 532 nm, com 4mW de potência e ainda, as linhas do mercúrio provenientes das lâmpadas fluorescentes presentes na iluminação ambiente.

O espectro para cada amostra foi tomado como a soma dos sinais para 5 disparos do laser.

Para realização do experimento foram utilizadas madeiras de espécies brasileiras e exóticas comumente utilizadas em marcenarias (Tabela 1).

Tabela 1- Madeiras utilizadas no presente estudo

Nome popular	Nome científico
Ipê-amarelo	<i>Tabebuia alba</i>
Cedro	<i>Cedrela fissilis</i>
Garapeira	<i>Apuleia leiocarpa</i>
Pinho*	<i>Pinus elliottii</i>
Eucalipto*	<i>Eucalyptus sp</i>
Caxeta	<i>Chrysophyllum gonocarpum</i>
Faveiro	<i>Demopandra mollis</i>
Angelim-rosa	<i>Platycamus regnellii</i>
Jatobá	<i>Hymenaea coubaril</i>
Cedrinho	<i>Erisna uncinatum</i>
Embuia	<i>Ocotea porosa</i>
Angico	<i>Anadenanthera macrocarpa</i>

* Árvores exóticas

Resultados

Na Figura 1 são mostrados os espectros obtidos para as amostras de madeiras estudadas, para a região espectral de 335 à 430 nm. A Figura 1(a) mostra também o espectro obtido para o plasma gerado no ar. Todos os espectros foram normalizados.

A Figura 2 mostra a identificação dos elementos atômicos para os espectros de algumas das madeiras estudadas.

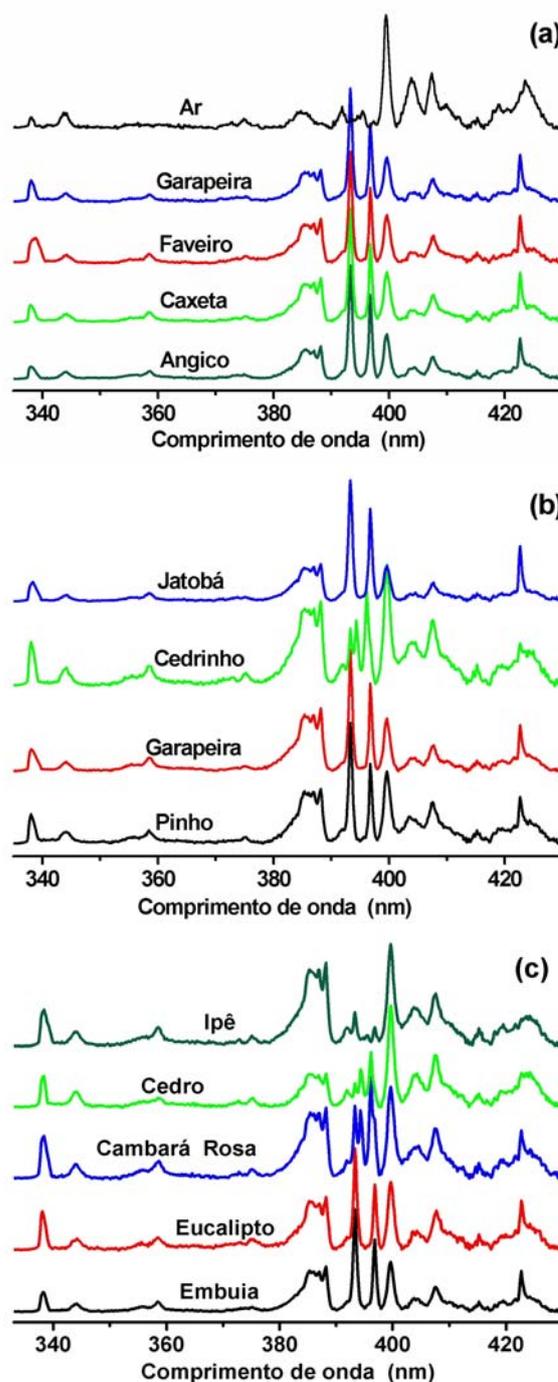


Figura 1- Espectros de plasma induzido por laser nas madeiras estudadas (a), (b) e (c). Em (a), o espectro obtido para o plasma gerado por ruptura dielétrica no ar é também mostrado.

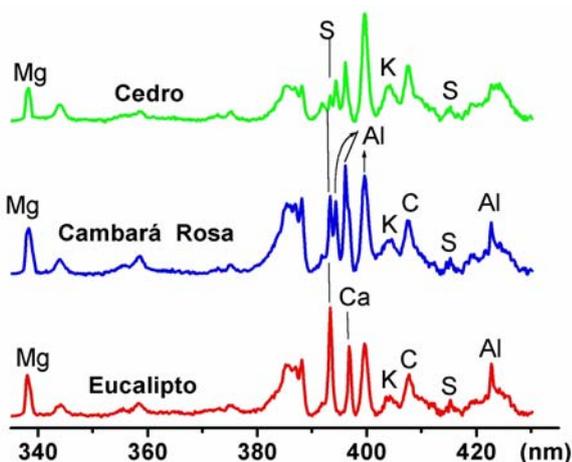


Figura 2. Identificação de algumas linhas espectrais obtidas entre 340 e 420 nm para três das amostras de madeira. A banda espectral entre 380 e 390 nm não foi identificada devido à limitada resolução instrumental.

Discussão

Este trabalho constitui um experimento piloto para investigar a aplicabilidade da técnica conhecida como LIBS na análise de madeiras nobres e de interesse para a indústria de papel e celulose. Foi possível identificar, nas amostras estudadas, a presença de C, Ca, K, S, Al e Mg. Estes constituintes atômicos foram relatados por autores que utilizaram outras técnicas de análise [6,7]. Schauer et al estudaram a composição de poluentes atmosféricos provenientes da combustão da madeira (pinho, carvalho e eucalipto) em lareiras residenciais [6]. Este tipo de poluente se faz presente quando a madeira é utilizada como combustível para aquecimento no ambiente doméstico, bem como fonte combustível para a indústria.

Os espectros foram tomados para comprimentos de onda de até 647 nm. Entretanto, a presença de ar atmosférico no interstício das amostras de madeira, fez com que, para comprimentos de onda acima de 430 nm, as linhas do oxigênio e nitrogênio mascarassem aquelas provenientes das amostras estudadas. A dificuldade de separar as linhas espectrais na região citada foi também decorrente da limitada resolução instrumental.

Esta limitação poderá ser contornada em experimentos futuros utilizando-se porta amostras evacuados ou pressurizados com gases conhecidos, como por exemplo, argônio.

Experimentos futuros poderão ser realizados utilizando-se de um espectrômetro com maior resolução.

Conclusão

A Técnica LIBS se apresenta como excelente alternativa para a análise da constituição de madeiras em diversas situações.

O procedimento é rápido, de baixo custo operacional, dispensa reagentes químicos e permite análises tanto em laboratório como em campo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Fapesp, processo nº 96 / 5590-3.

Referências

- [1] Uhl, A. K. LOEBE, L. KREUCHWIG Fast analysis of wood preservers using laser induced breakdown spectroscopy *Ž. Spectrochimica Acta Part B* 56 2001 795 - 806
- [2] MOSKAL, T.M., HAHN, D.W., 2002. On-line sorting of wood treated with chromated copper arsenate using laser induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 56 (10), 1337–1344.
- [3] SOLO-GABRIELE, H. M., TOWNSEND, T. G., HAHN, D. W., MOSKAL, T. M., HOSEINA, N., JAMBECK, J., JACOBI, G. Evaluation of XRF and LIBS technologies for on-line sorting of CCA-treated wood waste *Waste Management* 24 (2004) 413–424
- [4] READER & CORLISS, In: Atomic, Molecular, and Optical Physics. CRC Handbook of Chemistry and Physics. A ready-reference book of chemical and physical data. 71^a ed. Boca Raton: CRC PRESS, 1990. P1.
- [5] LORENZI, H. Árvores Brasileiras: Manual de Identificação e Cultivo de Plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa – SP. Ed. Plantarum, 1992.
- [6] SCHAUER, J. J., KLEEMAN, M. J., CASS, G. R. AND SIMONEIT, B. R. T. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 Organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35,1716-1728
- [7] RYBAK, M. E.; HATSIS, P.; THURBIDE, K.; SALIN, E., RAPID, D. determination of Cu, Fe, Mg, Mn and Zn in wood pulp by direct sample insertion-inductively coupled plasma-optical emission spectrometry using a pyrolytically coated graphite sample probe *J. Anal. At. Spectrom.* 1999, 14, 1715-1722