UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA LIBS-LIF

André Fragalli

São Carlos
2017

André Fragalli

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA LIBS-LIF

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Ciências, Programa de Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Dinâmica de Máquinas e Sistemas.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Varela Magalhães

Coorientador: Prof. Dr. Paulino Ribeiro Villas Boas

São Carlos

2017

ESTE EXEMPLAR TRATA-SE DA VERSÃO
CORRIGIDA.
A VERSÃO ORIGINAL ENCONTRA-SE DISPONÍVEL
JUNTO AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
MECANICA DA EESC-USP.

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE
ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Fragalli, André

F811d DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA LIBS-LIF / André Fragalli;
orientador Daniel Varela Magalhães; coorientador
Paulino Ribeiro Villas Boas. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em
Dinâmica de Máquinas e Sistemas -- Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2017.

1. LIBS-LIF. 2. Espectroscopia. 3. Instrumentação.
4. Laser de Diodo de Cavidade Estendida. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **ANDRÉ FRAGALLI**.

Título da dissertação: "Desenvolvimento de sistema *LIBS-LIF*".

Data da defesa: 07/11/2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Daniel Varela Magalhães**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Dr. **Sergio Ricardo Muniz**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovado

Prof. Dr. **André Camona Hernandez**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:
Prof. Associado **Gherhardt Ribatski**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

RESUMO

FRAGALLI, ANDRÉ. (2017). **Desenvolvimento de sistema LIBS-LIF**. Tese de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

A espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido por laser (LIBS, do inglês Laser Induced Breakdown Spectroscopy) é uma técnica multi-elementar que tem ganhado destaque recentemente devido à sua facilidade de uso em diversas aplicações. Entretanto, o limite de detecção da técnica é alto para alguns elementos se comparada com outras técnicas (e.g. ICP). Assim, o objetivo deste trabalho é aperfeiçoar a sensibilidade de um sistema LIBS na configuração de pulso único, através da integração com a técnica de fluorescência induzida por laser (LIF). Isso é feito por meio da inserção de um laser com um comprimento de onda em uma transição ressonante do elemento cuja intensidade de emissão deseja-se ter elevada, visando a redução dos efeitos de matriz das amostras. Para este fim, foram desenvolvidos um laser de diodo contínuo de cavidade estendida e sua eletrônica de controle, almejando um sistema robusto, estável em frequência, com baixo ruído espectral e resistente a estresses mecânicos, elétricos e térmicos. Os mesmos foram integrados a um sistema LIBS para ser feita a comprovação da eficiência da técnica LIBS-LIF.

Palavras-chave: LIBS-LIF. Espectroscopia. Instrumentação. Laser de Diodo de Cavidade Estendida.

ABSTRACT

FRAGALLI, ANDRÉ. (2017). **Development of a LIBS-LIF system**. Master's Thesis – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

The laser-induced breakdown plasma spectroscopy (LIBS) is a multi-elemental technique that has been gaining prominence recently due to its easy usability in various applications. However, the limit of detection of this technique is high for some elements compared to other techniques (e.g. ICP). Thus, the objective of this work is to improve the sensitivity of LIBS on the single pulse configuration, through integration with the laser-induced fluorescence (LIF) technique. This is done adding a laser with a wavelength in a resonant transition of the element whose emission intensity needs to be improved, focusing on reducing the matrix effects of samples. To achieve this purpose, a continuous external cavity diode laser was developed and its control driver, aiming to create a robust system, stable in frequency, with low spectral noise and resistant to adverse mechanical, electrical and thermal stresses. Both were integrated with a LIBS system for the evaluation of the LIBS-LIF technique efficiency.

Keywords: LIBS-LIF. Spectroscopy. Instrumentation. Extended Cavity Diode Laser.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Espectro típico emitido por um equipamento LIBS com identificação de alguns elementos, no caso Al (alumínio), C (carbono) e Si (Silício).	22
Figura 2: Exemplo de setup para Espectroscopia LIBS. E = Espelho, L = Lente convergente, J1 = Janela de entrada do pulso de laser, C = Câmara de análise, P = Plasma, A = Amostra, J2 = Janela de observação da luz do plasma (Pode conter lentes convergentes), FO = Fibra Óptica, D = Detectores.	23
Figura 3: Exemplo de setup para Espectroscopia LIBS-LIF. E = Espelho, P = Plasma, F = Fotodetector, A = Amostra, Po = Óptica de acoplamento na fibra, FO = Fibra Óptica, D = Detectores.	26
Figura 4: Exemplo de emissão espontânea e estimulada. A emissão estimulada é a base do funcionamento de um laser de diodo.	27
Figura 5: Representação de uma forma genérica de um laser. O espelho de reflexão parcial em conjunto com o espelho de alta reflexão formam uma cavidade óptica ressonante, a qual induz a emissão estimulada.	28
Figura 6: Exemplo de uma cavidade externa na configuração de Litrow, a qual gera a diminuição do ruído espectral, redução a largura de linha e permite a sintonia fina do comprimento de onda.	30
Figura 7: Diagrama de blocos referente ao sistema do laser de diodo. O amplificador Lock-in não foi incluído na montagem ainda.....	33
Figura 8: Foto do painel frontal do controlador do laser de diodo. Por meio dele podem ser configurados todos os parâmetros de acordo com a necessidade do usuário e do laser de diodo a ser utilizado.....	33
Figura 9: Gráfico de desempenho do laser de diodo L405P150. Como pode ser visto, ao trabalharmos com valores de corrente em torno de 100 mA, teremos uma potência de saída estimada em torno de 100 mW. Como pode ser observado no gráfico, o diodo entra no modo laser a partir de aproximadamente 35 mA.....	34
Figura 10: Diagrama de blocos do circuito eletrônico de controle de corrente. Os valores desejados de corrente de operação e corrente máxima podem ser configurados pelo usuário até o valor máximo de 200 mA. O sinal de correção vem do circuito de travamento.	35
Figura 11: Diagrama de blocos do circuito de controle de temperatura. A partir dos potenciômetros presentes no painel do drive de controle, o usuário ajusta o ponto de operação. Os ganhos dos blocos proporcional, integral e derivativo também podem ser alterados pelos potenciômetros presentes na placa do circuito.	36

Figura 12: Diagrama de blocos do circuito de travamento. As frequências de modulação dependem do amplificador lock-in a ser utilizado.	38
Figura 13: Diagrama de blocos do amplificador de alta tensão.	39
Figura 14: Foto da caixa aberta da fonte de alta tensão externa, a qual é responsável pela alimentação do amplificador de alta tensão que controla o PZT na caixa do laser de diodo. O operador pode realizar um ajuste fino na tensão de saída a partir do potenciômetro na placa.	40
Figura 15: Diagrama de blocos da fonte de alta tensão externa.	40
Figura 16: Circuito eletrônico do amplificador de transimpedância. A tensão de saída corresponde ao valor de corrente I , no caso a corrente que passa pelo fotodetector, amplificada pelo valor de resistência da realimentação.	41
Figura 17: Representação 3d da tampa do laser de diodo. O laser de diodo é encaixado junto a seu soquete na região central. Há um furo na parte superior que não está visível na figura para o acoplamento do termistor. As quatro roscas em torno do laser são para fixar o suporte com a lente de colimação e as duas roscas laterais são para a fixação no suporte do laser, no qual a tampa fica em contato direto com o peltier.	42
Figura 18: Foto da caixa do laser, na qual pode-se visualizar a construção da cavidade estendida na configuração Littrow. O furo na parte superior da tampa no qual foi alocado um termistor está representado pela letra T, a lente de colimação e seu suporte correspondem estão representados por LC, PZT mostra o local onde foi posicionada a cerâmica piezoelétrica para o ajuste fino da grade, GD é a grade de difração, C é o circuito de controle de temperatura da caixa, E é o espelho de saída e S é a janela de saída do laser.	43
Figura 19: Foto do setup experimental do sistema DP-LIBS em conjunto com o sistema desenvolvido neste trabalho, constituindo o sistema LIBS-LIF. A sigla LD representa a caixa do laser de diodo, B representa o laser Q-switch de Nd:YAG Brillant, o qual é utilizado para a ablação em todas as configurações. U representa o laser Q-switch de Nd:YAG Ultra, o qual é utilizado para re-excitação no caso da configuração DP-LIBS, GA representa o gerador de atraso e E representa o espectrômetro ARYELLE 400-Butterfly.	46
Figura 20: Espectro referente ao laser de diodo L405P150 trabalhando em diferentes temperaturas. Como pode-se observar a largura de linha é de aproximadamente 1 nm.	47
Figura 21: Espectro obtido referente ao laser emitido pelo laser de diodo L405P150 operando em cavidade estendida. Pode-se observar que o laser possui componentes entre 405,75 a 405,85 nm, o que resulta em uma largura de linha menor que 0,1 nm.	48
Figura 22: Foto da câmara de ablação utilizada. A Sigla J1 representa a janela utilizada para o laser de ablação, J2 representa a janela para o laser de excitação (laser de diodo de cavidade estendida), Po representa a óptica de acoplamento na fibra e A representa a amostra de solo utilizada.	49

Figura 23: Espectro obtido referente à configuração LIBS pulso único (SP). A intensidade luminosa da linha do íon Pb I em 405,78 nm foi de aproximadamente 9000.	50
Figura 24: Espectro obtido referente à configuração DP-LIBS (DP). A intensidade luminosa da linha do íon Pb I em 405,78 nm foi de aproximadamente 20000.....	50
Figura 25: Espectro obtido referente à configuração LIBS-LIF com pulso único de ablação (SP ressonante). A intensidade luminosa da linha do íon Pb I em 405,78 nm foi de aproximadamente 35000.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das linhas em 404,65 do íon de Hg, em 404,78 do íon de K e em 405,78 nm do íon de Pb I.....	31
Tabela 2: Fatores de proporcionalidade de Ziegler-Nichols a partir dos quais foram determinados os valores iniciais de capacitores e resistores dos controladores proporcional, integral e derivativo. Para então ser feito o ajuste fino do controlador PID a partir dos potenciômetros presentes na placa, que regulam o ganho de cada controlador.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	-	<i>Atomic absorption spectroscopy</i>
ICP-OES	-	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
LASER	-	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LED	-	<i>Light Emitting Diode</i>
LIBS	-	<i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>
LIF	-	<i>Laser Induced Fluorescence</i>
NIST	-	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
OPO	-	<i>Optical Parametric Oscillator</i>
PID	-	Proporcional, Integral e Derivativo
PZT	-	<i>Piezoelectric Transducer</i>
SIACESP São Paulo	-	Sindicato da Indústria de Adubos e Corretivos Agrícolas, no Estado de

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Motivação.....	17
1.2 Objetivos.....	18
1.2.1 Objetivos específicos.....	18
1.3 Organização da dissertação.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido por laser (LIBS).....	21
2.1.1 Instrumentação de um sistema LIBS.....	22
2.1.2 Aplicações dos sistemas LIBS.....	23
2.1.3 Sensibilidade dos sistemas LIBS.....	24
2.2 Espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido por laser combinada a fluorescência induzida por laser (LIBS-LIF).....	25
2.2.1 Instrumentação de um sistema LIBS-LIF.....	25
2.3 Laser de diodo.....	26
2.3.1 Princípio de funcionamento.....	27
2.3.2 Largura de linha.....	29
3 PROJETO DO SISTEMA LIBS-LIF.....	31
3.1 Definição do laser de diodo.....	31
3.2 Controlador.....	32
3.2.1 Controle de corrente.....	34
3.2.2 Controle de temperatura.....	35
3.2.3 Circuito de travamento.....	37
3.2.4 Amplificador de alta tensão.....	38
3.2.5 Fonte de alta tensão externa	39
3.2.6 Amplificador de transimpedância com ajuste de offset.....	41
3.3 Caixa do laser de diodo.....	41
4 TESTES DO EQUIPAMENTO LIBS-LIF.....	45
4.1 Descrição do sistema LIBS.....	45
4.2 Estimação da largura de linha do laser de diodo.....	46
4.3 Testes experimentais.....	48
5 CONCLUSÕES.....	53

REFERÊNCIAS.....	55
APÊNDICE A – Circuito – Controle de corrente.....	59
APÊNDICE B – Circuito – Controle de temperatura.....	61
APÊNDICE C – Circuito – Travamento.....	63
APÊNDICE D – Circuito – Amplificador de alta tensão.....	65
APÊNDICE E – Circuito – Fonte de alta tensão.....	67
APÊNDICE F – Circuito – Amplificador de transimpedância com ajuste de offset.....	69

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

O Brasil é uma potência agrícola mundial e vem apresentando um aumento da produtividade de sua agroindústria, em grande parte proporcionado pelo uso de fertilizantes. No entanto, segundo o Sindicato da Indústria de Adubos e Corretivos Agrícolas, no Estado de São Paulo – SIACESP (2017), cerca de 70% dos fertilizantes consumidos no país foram importados nos últimos quatro anos. Tal consumo pode ser reduzido se for considerada previamente a distribuição espacial de nutrientes existentes no solo, permitindo assim um uso racional dos fertilizantes.

Atualmente, a quantidade de fertilizantes a ser aplicada, é determinada a partir de médias de nutrientes de algumas amostras coletadas em uma região. Esta metodologia pode resultar em uma aplicação exagerada em algumas áreas e deficiente em outras, caso a amostragem da análise feita não possua uma resolução satisfatória. Além disso, quando a quantidade de amostras se torna muito elevada, o custo e o tempo requeridos para a realização da análise dos nutrientes aumentam consideravelmente, pesando na escolha do método a ser utilizado. Os métodos existentes para se analisar os nutrientes no solo são baseados em técnicas químicas e fotônicas.

As técnicas químicas para a caracterização elementar costumam ser dispendiosas, demoradas e geradoras de resíduos, além de não são serem aplicáveis em larga escala. Em contrapartida, a técnica fotônica de Espectroscopia de Emissão Atômica de Plasma Induzido por Laser (LIBS, do inglês Laser Induced Breakdown Spectroscopy), é capaz de identificar os elementos químicos de maneira mais rápida, barata, não destrutiva e necessitando de pouca, ou nenhuma preparação das amostras.

A técnica LIBS também possui uma grande versatilidade e apresenta forte interdisciplinaridade, abrangendo desde a ciência básica até áreas industriais, por ser capaz de obter simultaneamente o espectro de uma gama enorme de elementos. As aplicações também se estendem por vários ramos do conhecimento, que vão desde a identificação de materiais até a quantificação de elementos químicos em amostras de solos, rochas e de contaminantes em água (Ayyalasomayajula et al. 2012).

Contudo, um dos empecilhos desta técnica é a sensibilidade para quantificação elementar, que em comparação com algumas técnicas analíticas, pode chegar a ser de duas a três ordens de grandeza menor (Miziolek et al. 2006). Para contornar esse problema, foram

sugeridas algumas técnicas auxiliares, como o uso do LIBS duplo pulso (Hahn et al. 2012), laser com diferentes durações do pulso (Konjevic et al. 2010), entre outras técnicas. Dentre elas, a proposta neste trabalho, denominada LIBS-LIF, que se baseia na inserção de um laser em uma transição ressonante de um determinado elemento no sistema, com a finalidade de elevar a intensidade de emissão, denominada LIBS-LIF. Assim, a grande motivação deste trabalho é aperfeiçoar a técnica LIBS, visando aumentar sua sensibilidade na detecção de elementos de difícil detecção presentes em amostras.

Apesar de atualmente haver no mercado uma grande quantidade de sistemas de laser de diodo, dificilmente encontramos algum que atenda exatamente aos requisitos do sistema que desejamos, em relação à largura de linha, robustez mecânica, banda de modulação do laser e, no caso deste trabalho, que possibilite a troca do laser de diodo no mesmo conjunto com poucas modificações, além de um controlador adaptável para tal finalidade. Por essas razões, decidimos desenvolver um sistema de laser de diodo contínuo com cavidade estendida, que atendesse às nossas necessidades, sendo este sistema a ênfase deste trabalho.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é a montagem e realização de testes de um sistema LIBS-LIF para quantificação de amostras sintéticas, a partir da confecção de um sistema de laser de diodo contínuo de cavidade estendida, que será acoplado a um sistema LIBS na configuração de pulso único.

1.2.1 Objetivos específicos

- Desenvolvimento do controlador, constituído de controle de corrente e temperatura, circuito de travamento, amplificador de alta tensão, amplificador de transimpedância, e fonte de alta tensão externa.
- Elaboração do sistema óptico do laser de diodo, constando da óptica para a cavidade estendida.
- Montagem do sistema LIBS-LIF a partir do acoplamento do sistema de laser de diodo contínuo de cavidade estendida a um sistema LIBS de pulso único.
- Testes do sistema LIBS-LIF com amostras sintéticas e comparação dos resultados obtidos com as técnicas LIBS com pulso único e com duplo pulso.

1.3 Organização da dissertação

Será apresentado no próximo capítulo uma revisão bibliográfica dos temas pertinentes a este projeto, com relação ao estado da arte da espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido por laser (LIBS), da espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido por laser combinada a fluorescência induzida por laser (LIBS-LIF) e dos lasers de diodo de cavidade estendida. No Capítulo 3, será apresentada uma descrição mais aprofundada sobre o projeto do sistema LIBS-LIF, descrevendo cada componente utilizado no laser de diodo de cavidade estendida e seu respectivo controlador. Os testes com o equipamento LIBS-LIF serão apresentados no Capítulo 4 e por fim, no Capítulo 5 serão apresentadas as conclusões obtidas e perspectivas futuras de trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido por laser (LIBS)

A técnica LIBS é um método espectral analítico que utiliza um plasma gerado por um pulso de laser de alta potência ($\sim \text{GW}/\text{cm}^2$) para preparar a amostra e excitar os analitos em um único passo. Na fase inicial ocorre a interação do pulso de laser com a matéria, por meio da absorção do mesmo pela superfície da amostra. Isso produz um aquecimento dos elétrons da superfície a uma temperatura da ordem de 10.000 K em aproximadamente 10^{-13} s, gerando a partir da ablação de uma pequena porção da matéria (nanogramas), um plasma induzido por laser (Falkovsky et al. 1999). Os processos físico químicos decorrentes deste aquecimento rápido da superfície são designados como ablação induzida por laser.

O plasma induzido por laser é um forte fenômeno de transição com um tempo de duração típica de 0,1 a 100 microssegundos, dependendo das condições experimentais (Galbács G. 2015). Assim que formado, o plasma é composto basicamente por átomos e íons em estado excitado, elétrons e fótons com altas energias. Uma emissão de luz branca (contínuo) é característica desta fase (Russo et al. 2013). Após algumas centenas de nanossegundos, ocorre um processo de expansão supersônica e adiabática, resfriando o plasma. Neste momento, alguns elétrons começam a se recombinar com íons, gerando espécies atômicas em estado excitado. Depois de alguns microssegundos após o laser atingir a amostra, o plasma começa a resfriar. Nesta situação, a emissão de luz branca (contínua) diminui consideravelmente e os elétrons em estados excitados das espécies atômicas e iônicas começam a retornar aos seus estados fundamentais, liberando a energia absorvida na forma de radiação eletromagnética, cujas frequências são características de cada espécie excitada. A partir desta radiação emitida pelo plasma é possível, então, identificar os elementos presentes na amostra e quantificá-los (Figura 1).

Figura 1: Espectro típico emitido por um equipamento LIBS com identificação de alguns elementos, no caso Al (alumínio), C (carbono) e Si (Silício).

Fonte: O espectro foi obtido nos laboratórios da Embrapa Instrumentação São Carlos.

2.1.1 Instrumentação de um sistema LIBS

Um sistema LIBS típico é composto basicamente de um laser de emissão pulsada para a geração do plasma, um sistema óptico para focalizar o feixe do laser na superfície da amostra e outro voltado para a coleta da emissão do plasma, um instrumento de análise espectral com detector de emissão, e uma unidade de controle para a sincronização do laser com o detector, armazenamento e gravação dos dados.

Na configuração óptica mais simples e popular do sistema LIBS, o pulso de laser é direcionado perpendicularmente a amostra por espelhos e lentes convergentes (Figura 2), sendo a posição focal ótima entre 2 a 6 μm abaixo da superfície (Cremers et al. 2013). A luz emitida pelo plasma é coletada e transmitida até o espectrômetro através de uma fibra óptica, para então ser dividida angularmente de acordo com suas componentes espectrais, e captadas por sensores fotovoltaicos. A partir deste método, obtêm-se a intensidade luminosa de cada comprimento de onda que existe na composição da luz emitida pelo plasma.

Figura 2: Exemplo de setup para Espectroscopia LIBS. E = Espelho, L = Lente convergente, J1 = Janela de entrada do pulso de laser, C = Câmara de análise, P = Plasma, A = Amostra, J2 = Janela de observação da luz do plasma (Pode conter lentes convergentes), FO = Fibra Óptica, D = Detectores.

Fonte: Adaptada de Noll, R. 2012.

2.1.2 Aplicações dos sistemas LIBS

Sistemas LIBS oferecem uma série de vantagens devido às suas características analíticas e técnicas. É uma técnica versátil, que não exige contato, capaz de fornecer a composição química de praticamente qualquer amostra de maneira minimamente destrutiva, necessitando de pouca ou nenhuma preparação das mesmas e resultando em análises rápidas. A instrumentação necessária é consideravelmente simples, robusta e possível de ser compactada, permitindo seu uso em equipamentos portáteis (Silva et al. 2014).

Desta forma, a técnica LIBS tem se mostrado eficiente para diversas finalidades, como na análise da autenticidade de joias e minerais (Alvey et al., 2010), detecção de aerossol (Hahn et al., 2000), aplicações biomédicas (Ferioli et al., 2003), monitoramento de material nuclear (Singh et al., 1999), área forense (Deconinck et al., 2006), área militar (Gottfried et al., 2009), e em aplicações agroambientais (Pontes et al., 2009), motivadoras deste trabalho.

2.1.3 Sensibilidade dos sistemas LIBS

Apesar de todas as suas vantagens, a técnica LIBS apresenta atualmente duas grandes limitações: sua sensibilidade para quantificação elementar e reprodutibilidade, quando comparada a outros métodos analíticos mais estabelecidos, como a espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES) e a espectrometria de absorção atômica (AAS) (Miziolek et al., 2006).

A sensibilidade de um sistema LIBS pode ser estudada a partir da correlação com os limites de detecção (c_{min}) dos componentes do sistema. Considerando um ambiente em equilíbrio termodinâmico e supondo um plasma pontual, a partir do número de analitos na amostra (N_a), da temperatura (T), da função de partição do sistema (Z), os quais são funções do tempo (t), da constante de Boltzmann (k), do coeficiente de Einstein de emissão espontânea de luz (A), do peso estatístico do estado energético atual (g), da energia do nível eletrônico superior (E), e da eficiência na coleta da emissão (F), podemos determinar, de forma geral, os limites de detecção de um sistema LIBS a partir da Equação 1 (Zorov et al., 2015), na qual a intensidade da linha observada experimentalmente é o resultado da integral do instante em que a coleta da radiação se inicia (τ), até o instante final da mesma ($\tau + \delta \tau$), e s_d e s_p são desvios padrão do sinal causados pelo detector e pelas características intrínsecas do plasma.

$$c_{min} = \frac{\sqrt[3]{s_d^2 + s_p^2}}{F * A * g} \left[\int_{\tau}^{\tau + \delta \tau} \frac{N_a(t)}{Z(t)} * e^{\left(-\frac{E}{k * T(t)}\right)} * dt \right]^{-1} \quad (1)$$

Através da Equação 1, podemos concluir algumas maneiras para reduzir c_{min} , como:

- Coletar o máximo de radiação possível, maximizando o parâmetro F ;
- Escolher linhas de transição com o máximo produto $A * g$;
- Diminuir o ruído do detector (s_d);
- Otimizar o tempo de amostragem espectral para reduzir s_p ;
- Aumentar o número de espécies emissoras através de uma ablação mais eficiente, ou por meio de uma excitação adicional dos analitos;
- Aumentar o tempo de vida do plasma.

É notório que o desenvolvimento da técnica LIBS esteja intimamente ligado ao avanço de seus equipamentos, com destaque aos lasers, instrumentos espectrais e detectores (Rakovsky et al. 2014). Desta forma, buscando contornar o problema da sensibilidade, foram sugeridas algumas técnicas auxiliares, como o uso do LIBS duplo pulso (Hahn et al. 2012), laser com diferentes durações do pulso (Konjevic et al. 2010), entre outras técnicas. Dentre elas, a proposta neste trabalho, denominada LIBS-LIF, a qual se baseia na inserção de um laser em uma transição ressonante de um determinado elemento no sistema, com a finalidade de elevar a intensidade de emissão, por meio de uma excitação adicional dos analitos, tendo-se em vista que os demais fatores de redução do limite de detecção mencionados já alcançaram um patamar de difícil aprimoramento.

2.2 Espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido por laser combinada a fluorescência induzida por laser (LIBS-LIF)

O número de espécies excitadas de um elemento a ser analisado no plasma pode ser aumentado através de uma segunda fonte de radiação para que, quando os elétrons excitados decaírem para níveis menos energéticos, a intensidade de radiação emitida seja maior. Desta forma, faz-se a excitação ressonante do analito de interesse por meio de um segundo laser com um comprimento de onda específico. Em seguida sua fluorescência é adquirida simultaneamente à emissão do espectro do plasma, ocorrendo assim a união da técnica de fluorescência induzida por laser (LIF) à técnica LIBS, constituindo a técnica LIBS-LIF.

Apesar da aparente desvantagem de ser uma análise focada em apenas um único elemento, conforme comprovado por Smith et al (1999), através da técnica LIBS-LIF foi possível a detecção de urânio 235 em amostras com 0.204 % do mesmo, com um erro de apenas 9% do valor real.

2.2.1 Instrumentação de um sistema LIBS-LIF

A instrumentação básica de um sistema LIBS-LIF parte da inserção de um laser com o comprimento de onda em uma transição ressonante do elemento, cuja intensidade de emissão deseja-se ter elevada, a um sistema LIBS padrão conforme ilustrado na Figura 3. Diferentemente da maioria dos trabalhos na área (e.g. Shen et al., 2009), nos quais são utilizados lasers e sistemas que permitem gerar diferentes comprimentos de onda (OPO - *optical*

parametric oscillator) como luz de excitação, neste trabalho será construído e utilizado um sistema de laser de frequência simples. Tal escolha permite uma melhor interface do laser com o plasma e que o custo deste sistema seja consideravelmente reduzido, dado o interesse num elemento específico.

Figura 3: Exemplo de setup para Espectroscopia LIBS-LIF. E = Espelho, P = Plasma, F = Fotodetector, A = Amostra, Po = Óptica de acoplamento na fibra, FO = Fibra Óptica, D = Detectores.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3 Laser de diodo

Lasers de diodo são componentes que produzem luz consideravelmente monocromática e coerente. O comprimento de onda (cor) da luz de um laser é extremamente puro quando comparado a outras fontes de luz usuais (lâmpadas e LEDs), e praticamente todos os fótons (energia) que compõem o feixe do laser possuem uma relação fixa de fase (coerência) entre si. A luz de um laser pode ser colimada para viajar longas distâncias, ou ser focalizada em um pequeno ponto, concentrando neste, toda a energia.

Estas propriedades, associadas ao tamanho reduzido, fazem os lasers de diodo serem dispositivos de extrema importância em inúmeras aplicações práticas, como em leitores ópticos, na área médica em tratamentos não invasivos, em sistemas de comunicação por fibra óptica, dentre outras (Davidovich, D., 2015), sendo neste trabalho, utilizado para interação com a matéria, na área de espectroscopia.

2.3.1 Princípio de funcionamento

Em geral, quando um elétron está em um estado excitado, ele irá eventualmente decair para um estado menos energético, emitindo um fóton de radiação. Este fenômeno é chamado de emissão espontânea, e o fóton é emitido em uma direção aleatória e com uma fase aleatória.

Por outro lado, se um elétron estiver em um estado excitado E_2 , com possibilidade de decair para E_1 mas, antes disso ocorrer espontaneamente, um fóton de energia $E_2 - E_1$ passar muito próximo ao mesmo, há uma grande probabilidade que este fóton induza o elétron a decair. Isso ocorre de tal maneira que o fóton a ser emitido tenha o mesmo comprimento de onda, a mesma direção e a mesma fase que o fóton excitador. Este processo é chamado de emissão estimulada e é a base para o funcionamento de um laser de diodo. Tais fenômenos estão ilustrados na Figura 4.

Figura 4: Exemplo de emissão espontânea e estimulada. A emissão estimulada é a base do funcionamento de um laser de diodo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A palavra laser é um acrônimo para *light amplification by stimulated emission of radiation*, expressão que traduzida significa amplificação de luz pela emissão estimulada de radiação. Inicialmente, para que ocorra a ação laser é necessária a inversão de população no meio ativo, ou junção p-n no caso de um laser de semiconductor, a qual normalmente é encontrada no estado fundamental. Esta inversão pode ser conseguida através da injeção de corrente elétrica na região ativa do laser, fazendo com que a população no estado excitado se torne maior que a população no estado fundamental.

No entanto, apenas com a inversão da população, a maioria dos átomos excitados irá realizar apenas emissão espontânea. Para transformar este sistema em um laser, é necessário um mecanismo de realimentação que faça com que a maioria dos átomos da população do meio ativo, contribuam de forma construtiva com a saída, a partir da emissão estimulada. Esta realimentação do sistema é realizada a partir da cavidade óptica ressonante interna do laser de diodo, a qual é formada por dois espelhos nas faces do material semiconductor, paralelos entre si, separados pela região ativa. Os espelhos deste sistema refletem os fótons desejados de volta para a população excitada do meio ativo, amplificando a emissão estimulada de radiação, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5: Representação de uma forma genérica de um laser. O espelho de reflexão parcial em conjunto com o espelho de alta reflexão formam uma cavidade óptica ressonante, a qual induz a emissão estimulada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como lasers de diodo podem ser operados com correntes elétricas elevadas e possuem queda de tensão considerável no sentido direto, eles correm um grande risco de se danificarem devido ao aquecimento que sofrem no processo. Tal característica, reforça a necessidade de um controle adequado de corrente e temperatura para o funcionamento de um laser de diodo com as características que desejamos.

2.3.2 Largura de linha

O espectro completo de uma determinada fonte de luz consiste no conjunto de todas as frequências que a mesma emite. No caso de um laser, o intervalo de frequência, que abrange a sua luz emitida, constitui a largura espectral ou largura de linha do laser. Sua sintonia é bem específica e próxima de uma frequência única. Desta forma, a largura de linha de um laser é uma característica de extrema importância, pois está diretamente ligada à relação sinal-ruído e, por consequência, à qualidade da radiação de luz laser do sistema (De Martin Junior, J., 2013). Sobretudo no caso dos lasers de diodo, que quando comparados aos outros tipos de lasers (gás e estado sólido), apresentam uma largura de linha maior devido, principalmente, ao tamanho de sua cavidade óptica (Mooradian, 1985).

Para amenizar esse problema, estendesse a cavidade óptica do laser de diodo a partir de uma configuração com cavidade óptica externa. Nesta configuração, o diodo é acoplado a uma cavidade externa associada a uma grade de difração como elemento de seleção de comprimento de onda. A grade fornece uma realimentação óptica ao laser de diodo de acordo com o comprimento de onda selecionado, estendendo a cavidade óptica do laser de diodo desde a face de saída do mesmo até a grade de difração. O aumento de comprimento da cavidade faz com que o laser tenha uma largura de linha menor.

Dentre as configurações existentes a de Littrow é a mais popular, por oferecer a vantagem de alta eficiência e uma saída com pouca redução de potência. Ela, porém, possui como desvantagem o desalinhamento do feixe de saída conforme são feitos ajustes da grade de difração (Hong, W., 2004). Nesta configuração, o comprimento de onda do laser é dependente do ângulo de incidência com a grade de difração, alinhada de forma precisa para que a difração de primeira ordem retorne ao laser de diodo, enquanto a reflexão é usada como saída do sistema, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6: Exemplo de uma cavidade externa na configuração de Litrow, a qual gera a diminuição do ruído espectral, redução a largura de linha e permite a sintonia fina do comprimento de onda.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3 PROJETO DO SISTEMA LIBS-LIF

Neste capítulo serão abordadas as características e a construção dos elementos constituintes do controle e do sistema óptico do laser de diodo.

3.1 Definição do laser de diodo

Por já termos amostras disponíveis, o elemento químico escolhido inicialmente com o objetivo de testar a sensibilidade de detecção através da técnica LIBS-LIF foi o chumbo (Pb). O chumbo é um dos metais pesados mais utilizados industrialmente e muito prejudicial para a saúde mesmo em doses muito baixas (Klein, F. C. et al, 2014). Nesse sentido, é uma vantagem muito grande poder avaliar em tempo real, solos, água, tinta e até mesmo produto contaminados pelo mesmo.

A partir dos dados obtidos do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) para o chumbo, o comprimento de onda do laser deverá ser de 405,78 nm, o qual corresponde a uma linha do íon Pb I de alta intensidade (Tabela 1). Contudo, o equipamento LIBS-LIF pode ser facilmente adaptado para trabalhar em outros comprimentos de onda central na faixa de 400 a 410 nm, ou adaptado para funcionar com outros lasers de diodo em outros comprimentos de onda devido a construção da caixa do mesmo e da eletrônica de controle, permitindo que também sejam feitas análises com amostras de mercúrio (Hg) e potássio (K), o qual é um macro nutriente muito importante.

Tabela 1: Características das linhas em 404,65 do íon de Hg, em 404,78 do íon de K e em 405,78 nm do íon de Pb I.

Íon	Comprimento de onda	Intensidade Relativa	Varição de energia entre os níveis energéticos (eV)
Hg I	404,65650	12000	3.0630721
K I	404,7808	17	3.0625810
Pb I	405,78067	95000	3.05458594

Fonte: Dados obtidos do *NIST Atomic Spectra Database Lines Data*, 2017.

Desta forma, o laser de diodo escolhido para ser utilizado inicialmente no sistema foi o de modelo L405P150 (Thorlabs, 2017), o qual possui comprimento de onda central típico em

405 nm (400 – 410 nm), potência máxima de 200 mW, corrente máxima de operação de 170 mA e 3.8 mm de diâmetro no encapsulamento.

3.2 Controladores

Para o controle de cada componente do sistema de laser de diodo com cavidade estendida, foram elaborados circuitos eletrônicos de forma a garantir a sintonia, estabilidade e correções da frequência de interesse com a menor largura de linha possível. A frequência da luz gerada por um laser de diodo é extremamente dependente da temperatura e da corrente de injeção no mesmo, ou seja, se um desses parâmetros oscilar, a frequência do laser emitido se tornará instável. Devido a esta característica, além dos controles principais, que são os controladores de corrente e temperatura, foi elaborado um sistema de travamento.

O sistema de travamento funciona da seguinte forma: A luz gerada pelo laser de diodo passa por um discriminador de frequência e é detectada por um fotodetector, o qual converte o sinal luminoso em sinal elétrico. Este sinal passa então pelo amplificador de transimpedância, que converte e amplifica o sinal de corrente do fotodetector em um sinal de tensão, o qual é enviado para o amplificador Lock-in. Este demodula o sinal e gera um sinal de erro para a correção do sistema, o qual é enviado ao circuito de travamento, que fornece um sinal de atuação para o circuito de controle de corrente e para o amplificador de alta tensão, os quais atuarão na corrente do laser de diodo e na cerâmica piezoelétrica (PZT), que sustenta a grade de difração na caixa do laser de diodo, respectivamente.

Neste projeto, o amplificador Lock-in não foi desenvolvido dentro do drive de controle, pois pretendíamos utilizar um já construído em nosso laboratório se fosse o caso. O desenvolvimento do mesmo, ficou como um trabalho futuro.

A representação do sistema de laser de diodo em diagrama de blocos é mostrada na Figura 7 e a Figura 8 mostra o painel frontal do controlador após finalizado. O funcionamento de cada controlador será melhor discutido nos tópicos seguintes.

Figura 7: Diagrama de blocos referente ao sistema do laser de diodo. O amplificador Lock-in não foi incluído na montagem ainda.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8: Foto do painel frontal do controlador do laser de diodo. Por meio dele podem ser configurados todos os parâmetros de acordo com a necessidade do usuário e do laser de diodo a ser utilizado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.1 Controle de corrente

A fonte de corrente do laser de diodo deverá fornecer uma corrente elétrica suficiente para a operação no modo laser em condições estáveis, a qual não obrigatoriamente corresponde ao valor máximo suportado pelo diodo. O valor máximo de corrente para o laser de diodo escolhido (modelo L405P150) é de 170 mA, porém trabalharemos com valores de corrente em torno de 100 mA. O gráfico de desempenho do laser de diodo pode ser visto na Figura 9.

Figura 9: Gráfico de desempenho do laser de diodo L405P150. Como pode ser visto, ao trabalharmos com valores de corrente em torno de 100 mA, teremos uma potência de saída estimada em torno de 100 mW. Como pode ser observado no gráfico, o diodo entra no modo laser a partir de aproximadamente 35 mA.

Fonte: Adaptada do datasheet do fabricante (Thorlabs, 2017).

O controle de corrente é obtido a partir de uma referência de tensão, que mantém um valor estável para o ajuste de offset. Há então, dois ajustes manuais (grosso e fino) no painel do drive de controle, resultando no valor de referência para a corrente do laser de diodo. Para que este valor não ultrapasse uma corrente máxima desejada, há um limitador de corrente, cujo valor pode ser ajustado pelo usuário. O diagrama de blocos do controle de corrente pode ser visto na Figura 10 e o circuito eletrônico é mostrado no Apêndice A.

Figura 10: Diagrama de blocos do circuito eletrônico de controle de corrente. Os valores desejados de corrente de operação e corrente máxima podem ser configurados pelo usuário até o valor máximo de 200 mA. O sinal de correção vem do circuito de travamento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A medida de estabilidade do controle de corrente foi feita a partir da medição do sinal de erro em um intervalo de tempo com o sistema completo em funcionamento durante aproximadamente 10 minutos. As medidas revelaram uma oscilação na amplitude em torno de 1,8 mA com a fonte de corrente fornecendo 96 mA ao laser de diodo.

3.2.2 Controle de temperatura

A função do controlador de temperatura é de atuar na estabilidade e permitir o ajuste fino da frequência de emissão do laser, para que se possa obter o comprimento de onda adequado para a linha de transição desejada. Este controlador é de grande importância para o sistema, pois variações de temperatura interferem diretamente na estabilidade do laser de diodo, podendo causar, inclusive, saltos de modo. Desta forma, para garantir a estabilidade de temperatura, foi elaborado um controlador PID utilizando como técnica de sintonia inicial, a regra de Ziegler-Nichols baseada no ganho crítico e no período crítico (Ogata, 1998). Tendo como elemento sensor um termistor, modelo TH10K (Thorlabs, 2017), e como atuador, um peltier de modelo TEC1.4-6 (Thorlabs, 2017).

Visando o condicionamento do sinal de temperatura do laser de diodo medido pelo termistor associado ao laser de diodo, foi feito o acoplamento do mesmo a uma ponte de Wheatstone, através da qual é obtido o sinal de erro e feita a calibração do ponto de operação, a partir dos potenciômetros presentes no painel do drive de controle. Em seguida, este sinal de erro é condicionado por um amplificador de instrumentação para ser enviado ao controlador

PID, o qual agirá no controle de temperatura do laser por meio do amplificador push-pull que alimenta um peltier responsável por regular a temperatura do laser de diodo. A Figura 11 ilustra a malha de controle deste sistema e o Apêndice B apresenta o circuito eletrônico do controlador de temperatura.

Figura 11: Diagrama de blocos do circuito de controle de temperatura. A partir dos potenciômetros presentes no painel do drive de controle, o usuário ajusta o ponto de operação. Os ganhos dos blocos proporcional, integral e derivativo também podem ser alterados pelos potenciômetros presentes na placa do circuito.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A regra de sintonia de Ziegler-Nichols baseada no ganho crítico (K_{cr}) e no período crítico (P_{cr}) é muito utilizada como ponto de partida para sintonizar controladores PID em sistemas de controle. Especialmente nos casos em que se desconhece a dinâmica precisa do processo a controlar (Ogata, 1998), pois permite a estimativa dos parâmetros K_p , T_i e T_d , responsáveis pela resposta do controlador PID, a partir dos parâmetros experimentais K_{cr} e P_{cr} . A Equação 2 descreve a resposta de um controlador PID, onde K_p é o ganho proporcional, T_i é a constante de tempo para o integrador e T_d é a constante de tempo para o derivador.

$$G(s) = K_p * \left(1 + \frac{1}{T_i * s} + T_d * s \right) \quad (2)$$

Para se obter os parâmetros do controlador PID a partir desta técnica, utiliza-se somente a ação do controle proporcional. Aumenta-se o valor de K_p de zero a um valor de ganho crítico (K_{cr}) para o qual o sinal de saída apresente oscilações mantidas com um dado período (P_{cr}). A

partir destes valores, pode-se obter os termos da Equação 2 do controlador PID por meio das regras de proporção presentes na Tabela 2. Contudo, vale ressaltar que esta técnica é apenas um ponto de partida para a sintonização do controle PID, o qual ainda pode ser melhorado a partir de um ajuste fino dos ganhos de cada controlador.

Tabela 2: Fatores de proporcionalidade de Ziegler-Nichols a partir dos quais foram determinados os valores iniciais de capacitores e resistores dos controladores proporcional, integral e derivativo. Para então ser feito o ajuste fino do controlador PID a partir dos potenciômetros presentes na placa, que regulam o ganho de cada controlador.

Tipo de controlador	K_p	T_i	T_d
P	$0,5 * K_{cr}$	∞	0
PI	$0,45 * K_{cr}$	$\frac{1}{1,2} * P_{cr}$	0
PID	$0,6 * K_{cr}$	$0,5 * P_{cr}$	$0,125 * P_{cr}$

Fonte: Dados obtidos de Ogata, p547, 2000.

A medida de estabilidade do controle de temperatura foi feita a partir da medição do sinal de erro da ponte de Wheatstone em um intervalo de tempo com o sistema completo em funcionamento durante aproximadamente 10 minutos. As medidas de tensões foram utilizadas para a determinação da resistência do termistor e convertidas para valores de temperatura a partir da linearização da curva do mesmo fornecida pelo fabricante. Os resultados revelaram uma oscilação em torno de $0,16^{\circ}\text{C}$ com o laser de diodo funcionando em torno de $22,5^{\circ}\text{C}$.

3.2.3 Circuito de travamento

O circuito de travamento tem como objetivo ser um complemento ao sistema, visando manter a frequência do laser estável, tendo como referência, por exemplo, uma linha de transição atômica. Por meio de atuação na corrente do laser de diodo e no ajuste de comprimento da cavidade estendida pelo pzt acoplado na grade de difração, pode-se travar a frequência de saída do laser.

O sinal de erro proveniente do amplificador lock-in é filtrado por um filtro passa-baixa passivo para eliminar influências indesejadas abaixo da frequência de modulação utilizada. Em seguida, o sinal é enviado para um amplificador integrador que permite habilitar ou não o circuito de travamento a partir de uma chave no painel do drive de controle. Este sinal é então somado ao sinal de modulação da corrente (acima de 80 kHz), resultando no sinal de correção a ser enviado ao circuito de controle de corrente. O sinal de saída do amplificador integrador é

integrado novamente para gerar o sinal de correção do PZT, o qual é adicionado ao sinal de modulação do PZT (em torno de 30 Hz) e transmitido ao circuito de amplificação de alta tensão. A Figura 12 ilustra o diagrama de blocos desse circuito e o Apêndice C representa o circuito eletrônico do circuito de travamento.

Esse circuito está disponível, mas ainda não foi utilizado nos testes práticos devido à ausência de uma referência externa de discriminação de frequência (célula de vapor ou cavidade óptica passiva).

Figura 12: Diagrama de blocos do circuito de travamento. As frequências de modulação dependem do amplificador lock-in a ser utilizado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.4 Amplificador de alta tensão

O amplificador de alta tensão foi elaborado com a finalidade de fazer um ajuste fino do posicionamento da grade de difração a partir de um tubo piezoelétrico (PZT) de modelo PA4JEW (Thorlabs, 2017), permitindo um melhor ajuste de frequência do laser de diodo pela cavidade estendida.

Através da tensão gerada pelo regulador de tensão, o usuário é capaz de ajustar o posicionamento da grade de difração por meio do potenciômetro presente no painel do drive de controle. Este sinal é então somado ao sinal de correção, caso esteja presente, e transmitido ao amplificador operacional de alta tensão de modelo PA88 (Apex Microtechnology, 2013), o qual alimenta o PZT que atua na movimentação da grade de difração na cavidade estendida. O

amplificador de alta tensão é alimentado pela fonte de alta tensão externa, a qual foi desenvolvida neste projeto para fornecer 150V, permitindo que a saída do amplificador de alta tensão possa variar de 0 a 150 V. A Figura 13 representa o diagrama de blocos deste circuito e o Apêndice D mostra o circuito eletrônico do amplificador de alta tensão.

Figura 13: Diagrama de blocos do amplificador de alta tensão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.5 Fonte de alta tensão externa

A fonte de alta tensão foi elaborada em uma caixa externa ao drive de controle por questões de isolamento elétrico. A mesma foi projetada para operar em 150 V, porém com baixa potência (cerca de 15W), mas mais do que suficiente para as nossas necessidades. A Figura 14 mostra uma foto da caixa da fonte de alta tensão aberta.

Figura 14: Foto da caixa aberta da fonte de alta tensão externa, a qual é responsável pela alimentação do amplificador de alta tensão que controla o PZT na caixa do laser de diodo. O operador pode realizar um ajuste fino na tensão de saída a partir do potenciômetro na placa.

Fonte: Feita pelo autor.

Por meio do sinal senoidal com frequência de 60 Hz gerado por um oscilador ponte de Wien, o usuário pode realizar um ajuste fino da amplitude do sinal de saída a partir de um potenciômetro localizado na placa do circuito. Este sinal é transmitido para um amplificador push-pull que alimenta um transformador operando de 15 V para 150V. A tensão gerada no secundário deste transformador é então retificada e estabilizada por um regulador de tensão, tendo como saída a tensão de 150 V, necessária para a alimentação do amplificador de alta tensão. A Figura 15 ilustra o diagrama de blocos deste circuito e o Apêndice E representa o circuito eletrônico da fonte de alta tensão.

Figura 15: Diagrama de blocos da fonte de alta tensão externa.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.6 Amplificador de transimpedância com ajuste de offset

A função do amplificador de transimpedância neste sistema é a de converter o valor de corrente do fotodetector utilizado, modelo SM05PD2A (Tholabs, 2017), para um valor de tensão. Na saída do amplificador de transimpedância foi adicionado um amplificador de diferença para o condicionamento do sinal a partir da subtração de um valor de tensão selecionável pelo usuário através de um potenciômetro, presente no painel do drive de controle. A Figura 16 ilustra o circuito eletrônico de um amplificador de transimpedância e o Apêndice F mostra o circuito eletrônico do amplificador de impedância com ajuste de offset.

Figura 16: Circuito eletrônico do amplificador de transimpedância. A tensão de saída corresponde ao valor de corrente I , no caso a corrente que passa pelo fotodetector, amplificada pelo valor de resistência da realimentação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 Caixa do laser de diodo

A caixa foi elaborada tendo como objetivo a construção de um sistema compacto, robusto e adaptável a possíveis trocas do laser de diodo, facilitando a locomoção e testes em diferentes configurações e com outros elementos químicos. Desta forma, a caixa do laser de diodo foi feita de alumínio, devido às suas características de condutividade térmica e peso serem adequadas para estes objetivos.

O suporte do laser foi elaborado para permitir a troca do laser de diodo de forma prática se necessário. Bastando remover e trocar a tampa de alumínio no qual o mesmo fica fixo ao suporte do peltier. Esta tampa é feita de acordo com as dimensões do laser de diodo a ser usado e no caso do laser de diodo em questão, foi feita com um encaixe para o laser e seu conector, um furo na parte superior para alocar o termistor e roscas na parte frontal para o acoplamento

da lente de colimação. O modelo 3d utilizado para o projeto da tampa está ilustrado na Figura 17.

Figura 17: Representação 3d da tampa do laser de diodo. O laser de diodo é encaixado junto a seu soquete na região central. Há um furo na parte superior que não está visível na figura para o acoplamento do termistor. As quatro roscas em torno do laser são para fixar o suporte com a lente de colimação e as duas roscas laterais são para a fixação no suporte do laser, no qual a tampa fica em contato direto com o peltier.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido a configuração de cavidade estendida, a caixa conta com um controle de temperatura, para que o tamanho da cavidade não se altere enquanto é feito o travamento do laser de diodo. Também visando melhorar o ajuste da cavidade externa, além do possível ajuste manual do posicionamento da grade através do suporte da mesma, foi instalado um PZT em um dos parafusos de ajuste, o qual é controlado pelo amplificador de alta tensão presente no drive de controle, com o objetivo de garantir um ajuste fino, caso necessário. A Figura 18 mostra a caixa montada.

Figura 18: Foto da caixa do laser, na qual pode-se visualizar a construção da cavidade estendida na configuração Littrow. O furo na parte superior da tampa no qual foi alocado um termistor está representado pela letra T, a lente de colimação e seu suporte correspondem estão representados por LC, PZT mostra o local onde foi posicionada a cerâmica piezoelétrica para o ajuste fino da grade, GD é a grade de difração, C é o circuito de controle de temperatura da caixa, E é o espelho de saída e S é a janela de saída do laser.

Fonte: Feita pelo autor.

4 TESTES DO EQUIPAMENTO LIBS-LIF

Neste capítulo serão abordados o sistema LIBS duplo pulso (DP-LIBS) utilizado para configuração do sistema LIBS-LIF, a estimação da largura de linha e os testes experimentais realizados com amostras sintéticas de chumbo.

4.1 Descrição do sistema LIBS

Para a montagem da configuração LIBS-LIF e realização de testes, foi utilizado o sistema DP-LIBS da Embrapa Instrumentação de São Carlos, no qual foram inseridos a caixa do laser de diodo e o drive de controle elaborados neste projeto.

O sistema DP-LIBS utilizado é composto por dois lasers com diferentes comprimentos de onda, uma no infravermelho (1064 nm) e outra no verde (532 nm). O pulso de 1064 nm possui energia máxima de 75 mJ, largura de 6 ns e é gerado pelo laser Q-switch de Nd:YAG Ultra, da fabricante Quantel. Já o pulso de 532 nm possui energia máxima de 180 mJ, largura de 4 ns e é gerado pelo laser Q-switch de Nd:YAG Brillant, da fabricante Quantel acoplado a um módulo de geração de segundo harmônico.

Para a detecção do espectro da amostra utilizamos o sistema ARYELLE 400-Butterfly. Esse espectrômetro opera em duas faixas espectrais de 175-330/275-750 nm, com resolução espectral de 13-24/29-80 pm, respectivamente, e possui uma CCD intensificada (ICCD) com 1024 x 1024 pixels.

Alguns componentes secundários também foram necessários para aquisição dos espectros. Os feixes provenientes dos dois lasers e o laser de diodo foram direcionados ao alvo (amostra) através de espelhos dielétricos para comprimentos de onda apropriados (405, 532 e 1064 nm). Utilizamos lentes (distância focal de 100 mm) com filmes antirreflexos (532 e 1064 nm), para o melhor aproveitamento óptico da energia dos lasers de ablação. Estas lentes são utilizadas para focalizar o feixe dos lasers de ablação sobre a superfície da amostra. Nessa nova montagem, duas lentes de sílica fundida foram posicionadas entre a amostra e a ponta da fibra para uma coleta eficiente do plasma emitido. O suporte para amostra (pastilha) foi posicionado em uma mesa x-y microcontrolada para uma fácil e rápida varredura do feixe do laser sobre ela.

A sincronização temporal do experimento (tempo de atraso entre pulsos e atraso da detecção) foi feita utilizando um gerador de atraso de pulso com oito canais do fabricante Quantum Composers, modelo 9618. Com esse gerador de atraso, ajustamos o tempo entre os

pulsos lasers (interpulso) quando ambos foram utilizados (configuração DP-LIBS), e o acionamento do espectrômetro para aquisição dos espectros. Toda a parte de sincronização foi realizada através do software Labview. A Figura 19 mostra o sistema DP-LIBS como um todo, em conjunto com a caixa do laser de diodo e seu drive de controle, já com o sistema LIBS-LIF montado.

Figura 19: Foto do setup experimental do sistema DP-LIBS em conjunto com o sistema desenvolvido neste trabalho, constituindo o sistema LIBS-LIF. A sigla LD representa a caixa do laser de diodo, B representa o laser Q-switch de Nd:YAG Brilliant, o qual é utilizado para a ablação em todas as configurações. U representa o laser Q-switch de Nd:YAG Ultra, o qual é utilizado para re-excitação no caso da configuração DP-LIBS, GA representa o gerador de atraso e E representa o espectrômetro ARYELLE 400-Butterfly.

Fonte: Feita pelo autor.

4.2 Estimação da largura de linha do laser de diodo

A largura de linha de um laser está relacionada aos ruídos que perturbam a característica perfeitamente senoidal do campo magnético. Tal perturbação pode ser causada, por exemplo,

pela emissão espontânea na região ativa do laser, ruídos provenientes dos circuitos de controle e vibrações na mecânica da cavidade.

Segundo os dados do fabricante, a largura de linha natural do laser de diodo é de aproximadamente 1 nm, como pode ser observado na Figura 20, na qual temos o espectro do laser de diodo de acordo com a temperatura do mesmo.

Figura 20: Espectro referente ao laser de diodo L405P150 trabalhando em diferentes temperaturas. Como pode-se observar a largura de linha é de aproximadamente 1 nm.

Fonte: Adaptada do datasheet do fabricante (Thorlabs, 2017).

Para fazer a estimativa da largura de linha obtida, usamos o espectrômetro ARYELLE 400-Butterfly mencionado anteriormente com o sistema de laser de diodo contínuo em funcionamento, fazendo com que parte do laser fosse refletido ao espectrômetro para a medição. O espectro obtido pode ser visualizado na Figura 21, no qual foi constatada uma largura de linha menor que 0,1 nm. Comprovando a eficácia da utilização da cavidade estendida.

Figura 21: Espectro obtido referente ao laser emitido pelo laser de diodo L405P150 operando em cavidade estendida. Pode-se observar que o laser possui componentes entre 405,75 a 405,85 nm, o que resulta em uma largura de linha menor que 0,1 nm.

Fonte: Obtida e adaptada pelo autor.

4.3 Testes experimentais

Para a realização dos testes experimentais do sistema LIBS-LIF, o laser foi travado com a frequência central em 405,78 nm trabalhando de forma contínua, a qual é a frequência de linha do íon Pb I que desejamos avaliar, a partir dos controladores de corrente, temperatura e

pelo amplificador de alta tensão atuando na grade de difração da cavidade estendida pelo PZT. Nestes testes o sistema de travamento não foi utilizado.

A amostra utilizada foi uma pastilha de solo com concentração de 1% de Pb, a qual foi posicionada dentro da câmara de ablação, de forma que o laser gerado pelo laser de diodo passasse superficialmente pela mesma, de forma a excitar o plasma após ser gerado pelo laser de ablação (Q-switch de Nd:YAG Brillant), como pode ser visto na Figura 22.

Figura 22: Foto da câmara de ablação utilizada. A Sigla J1 representa a janela utilizada para o laser de ablação, J2 representa a janela para o laser de excitação (laser de diodo de cavidade estendida), Po representa a óptica de acoplamento na fibra e A representa a amostra de solo utilizada.

Fonte: Feita pelo autor.

Foram realizadas várias medidas nas configurações LIBS pulso único (SP), DP-LIBS (DP) e LIBS-LIF com pulso único de ablação (SP ressonante). Os espectros obtidos destas configurações podem ser vistos nas Figuras 23, 24 e 25, respectivamente.

Figura 23: Espectro obtido referente à configuração LIBS pulso único (SP). A intensidade luminosa da linha do íon Pb I em 405,78 nm foi de aproximadamente 9000.

Fonte: Obtida pelo autor.

Figura 24: Espectro obtido referente à configuração DP-LIBS (DP). A intensidade luminosa da linha do íon Pb I em 405,78 nm foi de aproximadamente 20000.

Fonte: Obtida pelo autor.

Figura 25: Espectro obtido referente à configuração LIBS-LIF com pulso único de ablação (SP ressonante). A intensidade luminosa da linha do íon Pb I em 405,78 nm foi de aproximadamente 35000.

Fonte: Obtida pelo autor.

A partir dos espectros obtidos, pode-se observar que a configuração LIBS-LIF permitiu que a intensidade luminosa da linha do íon Pb I em 405,78 nm atingisse um valor de aproximadamente 35000, valor muito superior às outras configurações analisadas com a mesma amostra. Contudo, este ainda é um resultado inicial obtido após várias tentativas e ainda possui potencial para ser aperfeiçoado e elevar ainda mais a intensidade do analito de interesse. Desta forma, futuramente serão feitos alguns ajustes e melhorias no sistema, os quais serão discutidos nas conclusões.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema completo de laser de diodo de cavidade estendida, desde a circuitaria de controle até o sistema optomecânico voltados para o acoplamento a um sistema LIBS, constituindo um sistema LIBS-LIF.

Os resultados com os controladores desenvolvidos foram satisfatórios durante a realização dos testes práticos, porém ainda podem ser melhorados a partir de aperfeiçoamentos nos circuitos e da utilização de componentes discretos com menor ruído.

A largura de linha do laser de diodo e seu travamento também podem ser melhorados a partir da utilização do circuito de travamento, o qual não foi utilizado nos testes devido à ausência de uma referência externa de discriminação de frequência (célula de vapor ou cavidade óptica passiva), sendo este um objetivo de trabalho futuro.

Contudo, o sistema LIBS-LIF desenvolvido neste projeto foi capaz de apresentar resultados muito satisfatórios, sendo capaz de obter uma intensidade luminosa para a linha do íon Pb I em 405,78 nm muito maior que na configuração LIBS de pulso único e até mesmo que na configuração DP-LIBS, sendo que este resultado ainda pode ser aperfeiçoado a partir de melhorias no sistema de travamento do laser de diodo e principalmente do aumento da potência luminosa que chega no plasma, a qual nos testes iniciais desenvolvidos acreditamos ter sido abaixo do valor ideal para a plena ocorrência do fenômeno da fluorescência. Sendo este, outro objetivo de trabalho futuro.

A principal desvantagem deste sistema se comparado a sistemas que permitem gerar diferentes comprimentos de onda, está na eventual necessidade da troca do laser de diodo para se trabalhar com outros comprimentos de onda. No entanto, esta troca foi facilitada neste sistema, ao necessitar apenas da substituição da tampa do laser de diodo, conforme explicado anteriormente.

Outro fator importante é que o sistema completo de laser de diodo de cavidade estendida desenvolvido neste projeto opera em modo contínuo, permitindo uma melhor interação com o plasma se comparado aos sistemas pulsados pois interage com o mesmo durante toda a sua vida útil. Além disso, o sistema pôde ser montado tendo como custo total de seus componentes um valor abaixo de três mil reais (Cotação feita em 21/07/2017), o que revela um grande potencial de mercado.

Um dos grandes problemas em relação à compactação do controlador do laser de diodo de cavidade estendida está relacionado aos controles manuais em sua face, referente aos seus

controles manuais, potenciômetros, chaves e monitores, os quais limitam o tamanho do mesmo. Desta forma, outro objetivo de trabalho futuro, está na utilização de um sistema microcontrolado para o ajuste de cada placa eletrônica e da utilização de potenciômetros digitais, facilitando o ajuste pelo operador e permitindo uma miniaturização do sistema de controle.

REFERÊNCIAS

Alvey, D. C.; Morton, K.; Harmon, R. S.; Gottfried, J. L.; Remus, J. J.; Collins, L. M.; Wise M. A. Appl. Opt. 49, C168, 2010.

Ayyalasomayajula KK, Yu-Yueh F, Singh JP, McIntyre DL, Jain J. Appl Opt. 51(7):B149-54, 2012.

Cremers, D.; Radziemski, L. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. 2nd Ed, Wiley, 2013.

Davidovich, D. Os quanta de luz e a ótica quântica. Revista Brasileira de Ensino de Física. Vol 37, no.4, 2015.

De Martin Junior, J. Sistema de laser de diodo de cavidade estendida para padrões de frequência. Tese (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Deconinck, I; Latkoczy, C; Günther, D; Govaert, F; Vanhaecke, F. Capabilities of laser ablation: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for (trace) Element Analysis of Car Paints for Forensic Purposes. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 21, 279-287, 2006. Falkovsky, L. A.; Mishchenko, E. G. J. Exp. Theor. Phys. 88, 84, 1999.

Feroli, F.; Puzinauskas, P. V.; Buckley, S. G. Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line engine equivalence ratio measurements. Appl. Spectrosc. 57, 1183–1189, 2003.

Galbács, G. A critical review of recent progress in analytical laser-induced breakdown spectroscopy. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 407, 7537-7562, 2015.

Gottfried, J. L.; De Lucia, F. C.; Munson Jr., C.A.; Miziolek, A. W. Laser-induced breakdown spectroscopy for explosive residue detection: a review of the challenges, recent advances, and future prospects, Anal. Bioanal. Chem. 395, 283, 2009.

Hahn, D. W.; Lunden, M. M. Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy. Aerosol Sci. Technol. 33, 30–48, 2000.

Hahn, D. W.; Omenetto, N. Appl. Spectrosc. 66, 347-419, 2012.

Hong, W. Design and Characterization of a Littrow Configuration External Cavity Diode Laser. California Institute of Technology, 2004.

Klein, F. C.; Hoehne, L. Determinação de Chumbo em Solo de uma Antiga Fábrica de Acumuladores Elétricos e Proposta de Remediação. Revista Destaques Acadêmicos, vol. 6, n. 4, 2014.

Konjevic, N.; Ivkovic, M.; Jovicevic, S. Spectrochim. Acta, Part B, 65, 593-602, 2010.
Miziolek, A. W.; Palleschi, V.; Schechter, I. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Cambridge University Press: Cambridge, 2006.

Mooradian, A. Laser linewidth. Phys. Today, pp. 42-49. E.U.A, 1985.

Noll, R. Laser- Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications. 1st Ed, Springer, 2012.

Ogata, K. Engenharia de Controle Moderno, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, terceira edição, 2000.

Pontes, M. J. C.; Cortez, J.; Galvão, R. K. H.; Pasquini, C.; Araújo, M. C. U.; Coelho, R. M.; Chiba, M. K.; de Abreu, M. F.; Madari, B. E. Classification of brazilian soils by using libs and variable selection in the wavelet domain. Analytica Chimica Acta, vol. 642, no. 1, pp. 12–18, 2009.

Rakovsky, J.; Cermvk, P.; Musset, O.; Veis, P. Spectrochim. Acta, Part B, 101, 269, 2014.
Russo, R. E.; Mao, X.; Gonzalez, J. J.; Zorba, V. J Yoo Anal. Chem. 85, 6162, 2013.
Shen, X. K.; Ling, H.; Lu Y. F. Laser-induced Breakdown Spectroscopy with High Detection Sensitivity. Department of Electrical Engineering, University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, 2009.

Silva, K.S.G.; Fragalli, A.; Campos, M.; Villas Boas, P. R.; Milori, D. M. B. P. Desenvolvimento de Sistema para Controle Remoto de um LIBS Portátil. In: SIAGRO - Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária, São Carlos, 2014.

Singh, J. P. Yueh, F. Y.; Zhang, H.; Karney, K. P. A preliminary study of the determination of uranium, plutonium, and neptunium by laser induced breakdown spectroscopy. Rec. Res. Dev. Appl. Spectrosc. 2, 59–67, 1999.

Zorov, N. B.; Popov, A. M.; Zaytsev S. M.; Labutin T. A. Qualitative and quantitative analysis of environmental samples by laser-induced breakdown spectrometry. Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 2015.

Apêndice A

Circuito – Controle de corrente

Apêndice B

Circuito – Controle de temperatura

Apêndice C

Circuito – Travamento

Apêndice D

Circuito – Amplificador de alta tensão

Apêndice E

Circuito – Fonte de alta tensão

Apêndice F

Circuito – Amplificador de transimpedância com ajuste de offset

Amp_trans_offset

26/07/2017 12:10:38

Sheet: 1/1