

OTIMIZAÇÃO DA PORCENTAGEM DE LIGANTE PARA ANÁLISE DE METAIS POR DP-LIBS DAS AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTO DO PANTANAL MATO-GROSSENSE

Araujo, R. R.^{1,*}, Milori, D. M. B. P.²

¹ Universidade de São Paulo (USP) – Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São-Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, São Paulo

² Embrapa Instrumentação, Rua 15 de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, São Paulo

* Autor correspondente, e-mail: rodrigorossi@usp.br

Resumo: Nesse estudo avaliou-se a influência da porcentagem de um ligante (KBr) no processo de compactação do solo em pastilhas, para análise posterior pela espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser, de pulso duplo (DP-LIBS). Para isso, algumas amostras de solo e sedimento recolhidas da região de Nhecolândia, no Pantanal Mato-Grossense, foram misturadas com diferentes concentrações (20, 25, 30 e 35% da massa total da pastilha) do ligante. Observou-se que as porcentagens de 30 e 35% de KBr apresentaram os maiores valores da relação sinal-ruído (SNR) para os elementos propostos (Ni, Zn, Cr, Cu, Cd, Pb, Mg, Al, Mn, Fe), indicando uma melhora no sinal analítico. Ambas também apresentaram uma maior precisão (desvio padrão relativo – RSD – de 7,04% e 6,74%; respectivamente) comparativamente às outras, provando que uma maior compactação da amostra reduz os efeitos de matriz e as flutuações do plasma.

Palavras-chave: LIBS, ligantes, metais, solo, sedimento.

BINDER PERCENTAGE OPTIMIZATION FOR METALS DP-LIBS ANALYSIS OF SOILS AND SEDIMENTS OF MATO-GROSSO'S PANTANAL

Abstract: This study evaluated the influence of the binder (KBr) percentage in the process of soil compressing into pellets, prior to the analysis by double-pulse laser-induced breakdown spectrometry (DP-LIBS). A few soil and sediment samples collected from the Nhecolândia region, located in the Mato-Grosso's Pantanal, were mixed with various binder concentrations (20, 25, 30 and 35 wt%). The percentages of 30 and 35 wt% presented the higher signal-noise ratio (SNR) for the proposed elements (Ni, Zn, Cr, Cu, Cd, Pb, Mg, Al, Mn, Fe), improving the analytical signal intensity. Both concentrations also presented better precision (relative standard deviation – RSD – of 7,04% and 6,74%; respectively) in comparison with the others, which suggests that a higher sample compaction reduces matrix effects and plasma fluctuations.

Keywords: LIBS, binders, pellets, metals, soil, sediment.

1. Introdução

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS), é uma técnica analítica versátil, rápida, de baixo custo, capaz de detecção simultânea, multielementar e não destrutiva da amostra (sólida, líquida ou gasosa) (AWASTHI et al., 2017).

A técnica consiste no uso de um ou mais *lasers* de alta potência (\pm GW cm⁻²), focalizados por um conjunto de lentes, para a remoção de uma pequena massa de amostra e gerando um microplasma com temperatura de até 10.000 K. Esta temperatura provoca a atomização e ionização das espécies químicas presentes. Ao retornarem para o estado fundamental, emitem uma radiação característica que é capturada por fibras ópticas e separada por um espectrômetro (CREMERS e RADZIEMSKI, 2013; SANTOS JUNIOR et al., 2006).

Algumas das limitações da técnica são providas principalmente devido a flutuações na intensidade do laser e na rugosidade da amostra, que podem alterar o plasma gerado, dificultando a

reprodutibilidade de uma medida e ocasionando desvios na relação entre intensidade de emissão e a concentração (LAWRENCE-SNYDER et al., 2007). Estes “efeitos de matriz”, são mais acentuados em amostras de composição complexa, como solos e sedimentos (FERREIRA et al., 2008).

As amostras normalmente são compactadas na forma de “pastilhas” para as análises, afim de conferir uma maior uniformidade e reduzir os efeitos de matriz. Porém, amostras de perfil mais arenoso muitas vezes possuem baixo potencial de coesão e, para tanto, utiliza-se o auxílio de compostos secundários no processo de compactação, chamados de “ligantes”. A escolha do ligante é relativa, e depende dos elementos de interesse do analista, podendo ser utilizados KBr, Ag, celulose, Poli(vinil álcool), amido, etc. (GONDAL et al., 2007; YAO et al., 2017). Como neste trabalho pretende-se determinar a concentração de metais (Ni, Zn, Cr, Cu, Cd, Pb, Mg, Al, Mn, Fe) e, possivelmente, de carbono (C) o composto mais indicado é o KBr por sua facilidade de uso, comprovada eficácia na melhora de sinal analítico de alguns elementos metálicos e por ser livre de interferentes para linhas de carbono (GONDAL et al., 2007; YAO et al., 2017).

2. Materiais e Métodos

2.1. Delineamento experimental

Inicialmente, as amostras coletadas da região de Nhecolândia (MT) foram liofilizadas e secas por cerca de 72 horas num liofilizador Terroni®, modelo L6000 com uma bomba de vácuo Edwards®, RV5. Em seguida, as amostras foram pulverizadas manualmente utilizando um almofariz e pistilo e o produto foi passado por uma peneira 100 mesh para remoção de impurezas e partículas maiores do que 0,149 μm , garantindo a elas uma maior homogeneidade.

Assim, prosseguiu-se para a etapa de preparo de pastilhas com uso de KBr. Foram testadas 4 porcentagens diferentes, sendo elas 20, 25, 30 e 35% da massa total da pastilha (500 mg). Um total de 7 amostras foram escolhidas de maneira a garantir uma máxima representatividade e heterogeneidade às medidas, sendo uma delas uma amostra certificada (CRM).

O reagente brometo de potássio (CAS 7758-02-3) utilizado é da marca Synth com 99% de pureza e foi misturado com a amostra por cerca de 2 minutos manualmente utilizando um almofariz e pistilo. O produto foi então compactado em pastilhas com 15mm de diâmetro e 3mm de espessura através de uma prensa hidráulica manual, com uma pressão de 5 toneladas, por cerca de 1 minuto.

2.2. Instrumentação DP-LIBS

O sistema DP-LIBS utilizado é composto por dois *lasers* Nd:YAG operando em comprimentos de 1064 nm (Infravermelho) e 532 nm (visível), respectivamente. O primeiro *laser* é um *Q-switched* (Quantel, Ultra) com energia máxima de pulso de 75 mJ, duração de pulso de 6 ns e taxa de repetição de 20 Hz. O segundo corresponde a um *Q-switched* (Quantel, Brillant) acoplado a um segundo gerador harmônico, com duração de pulso de 4 ns, taxa de repetição de 20 Hz e uma energia máxima de pulso de 180 mJ. Um sistema detector com fibras ópticas Aryelle 400-*Butterfly*, da Lasertechnik Berlin (Berlim, Alemanha), foi usado para a identificação e separação dos comprimentos de onda. Tal espectrômetro conta com um dispositivo de carga acoplada intensificada (ICCD) com 1024 x 1024 pixels e utiliza duas bandas espectrais, a primeira de 175 a 330 nm e, a segunda, de 275 a 750 nm, com resoluções de 13 a 24 pm e 29 a 80 pm, respectivamente. Para sincronização do tempo de atraso entre os pulsos e o *delay-time*, foi utilizado um gerador de pulsos com oito canais modelo 9618, da marca Quantum Composers Inc. (Montana, EUA).

Para os experimentos, o número de pulsos utilizado foi de 5, a energia do 1º laser, foi fixada em 65%, enquanto que a energia do segundo laser foi fixada em 100%. O *delay-time* utilizado foi de 500ns e o tempo de atraso de integração em 500ns.

2.3. Escolha das linhas de emissão e resumo dos cálculos

As linhas dos elementos para a avaliação do método proposto foram escolhidas de acordo com as pesquisas feitas na base de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST)

(NIST, 2019). Buscou-se linhas que possuíssem boa intensidade relativa e fossem livre de interferência por sinais próximos de outros elementos, diminuindo a incidência de erro nos cálculos. As linhas escolhidas são mostradas pela Tabela 1.

Tabela 1- Elementos e seus comprimentos de onda correspondentes.

Elemento	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
Linha (nm)	396.1	228.8	520.6	324.7	238.2	518.4	257.6	352.4	405.78	213.8

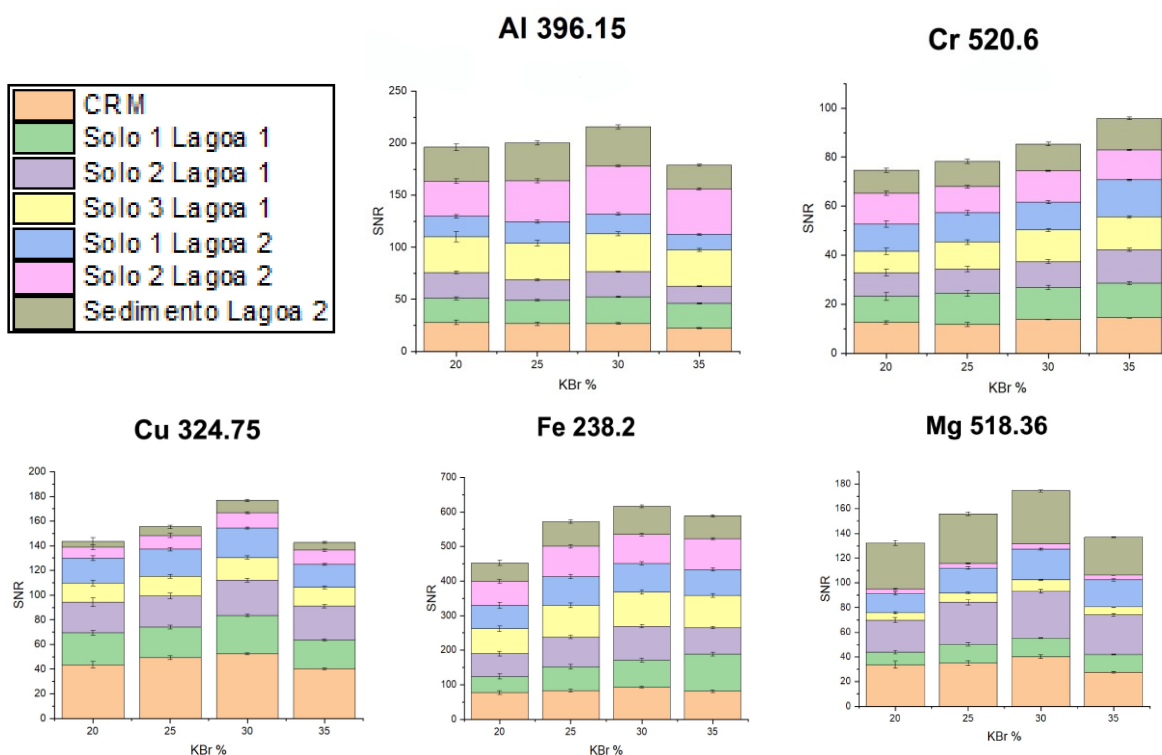
Utilizou-se a relação sinal-ruído (SNR) para a determinação da influência da porcentagem de ligante em cada amostra, que nada mais é do que a intensidade máxima do sinal de interesse ($I_{m\acute{a}x}$) dividida pelo desvio padrão do sinal de fundo (*background noise* – $\sigma_{ru\acute{i}do}$), onde não há presença de elementos (Equação 1). Também estimou-se o erro experimental de cada porcentagem de KBr através do cálculo do desvio padrão relativo (RSD), no qual $\sigma_{amostral}$ é o desvio padrão e \bar{X} é a média amostral (Equação 2).

$$SNR = \frac{I_{m\acute{a}x}}{\sigma_{(ru\acute{i}do)}} \quad (1)$$

$$RSD (\%) = \frac{\sigma_{amostral} * 100}{\bar{X}} \quad (2)$$

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos estão ilustrados nos gráficos da Figura 1. Para cada elemento e cada porcentagem foram plotados os gráficos em barra agrupados, de forma a evidenciar a diferença da relação sinal-ruído dentre elas.



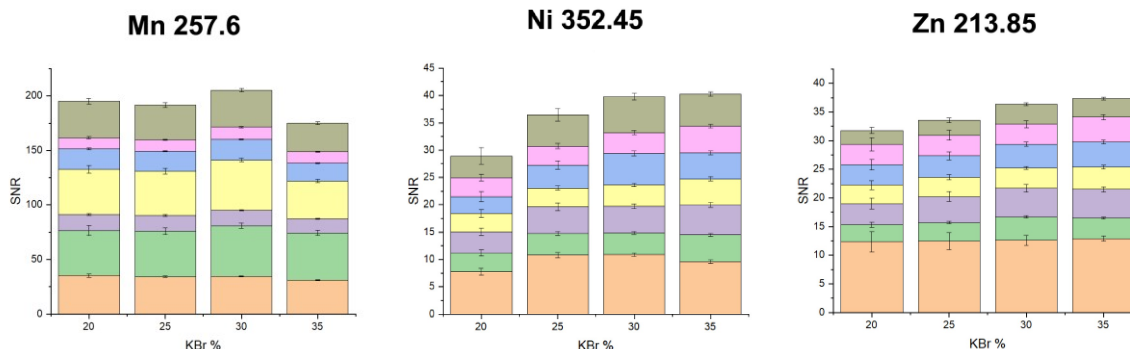


Figura 1. Valores de SNR dos diferentes elementos analisados para cada grupo de %KBr.

Com exceção da amostra certificada (CRM), não foi possível se observar o sinal analítico para cádmio (Cd) e chumbo (Pb) devido à sua pequena concentração no restante das amostras, ficando abaixo do limite de detecção (LOD) instrumental.

Observa-se, pela Figura 1, que a concentração de 30% apresentou os maiores valores de SNR para os elementos Al, Cu, Fe, Mg, Mn e Ni; enquanto que Cr e Zn foram maiores com 35% de KBr. Contudo, para 35%, os valores de SNR caem significativamente para alguns dos elementos mais abundantes, como Al, Cu, Fe, Mg e Mn. Isto pode estar relacionado com flutuações da massa de amostra ablada, durante a geração do plasma, devido à maior coesão da pastilha. Tal fenômeno pode ser observado qualitativamente pela Figura 2, das imagens obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A massa removida está diretamente relacionada com o volume do plasma, pois uma ablação mais eficiente implica numa quantidade maior de elementos sendo vaporizado; e, conseqüentemente, uma intensidade maior de sinal sendo medida (LEME, 2011).

Os valores médios, calculados, de RSD para o grupo de 20, 25, 30 e 35% de KBr foram de 16,36%; 10,08%; 7,04% e 6,74% respectivamente. Nota-se que os menores valores de RSD foram obtidos conforme a concentração de KBr aumentou, indicando que a dispersão do sinal foi menor devido à melhor compactação da amostra. Isto fica mais evidente ao se observar a superfície das pastilhas após a incidência do feixe do laser, na Figura 2.

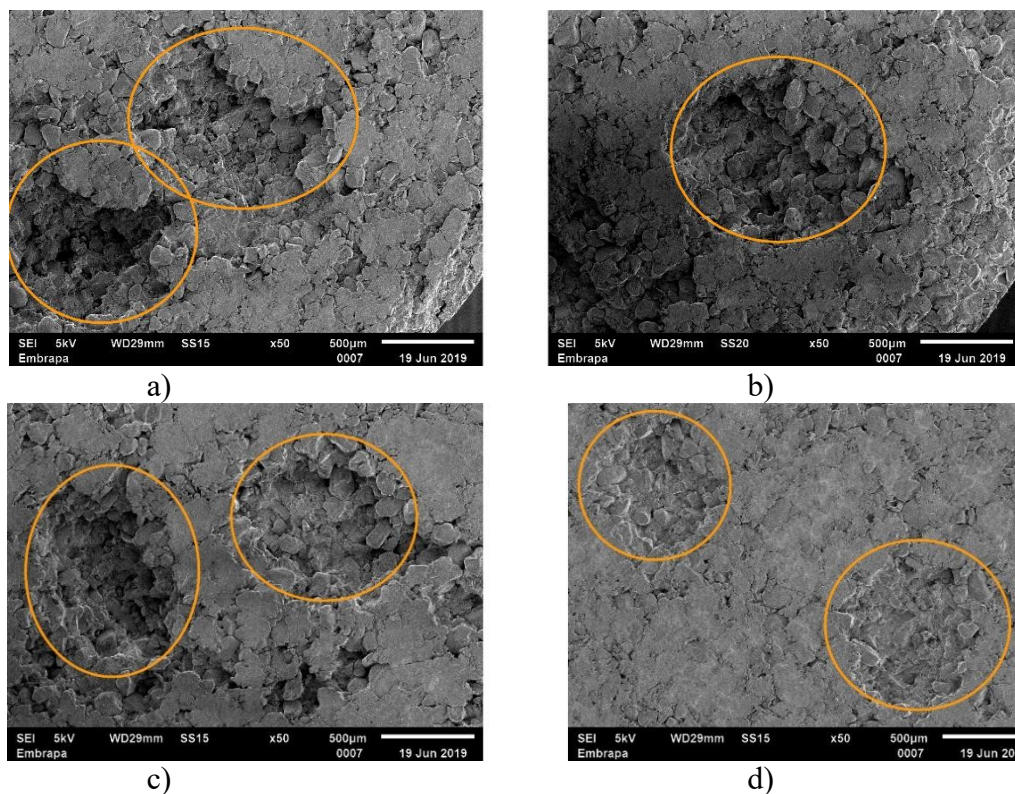


Figura 2. Superfície ampliada 50x, onde a), b), c) e d) correspondem às porcentagens de 20, 25, 30 e 35% KBr.

4. Conclusões

O uso de KBr como ligante para o processo de compactação da amostra em pastilhas mostrou-se efetivo, permitindo a análise por DP-LIBS. Observou-se também que um aumento na concentração (porcentagem) do ligante reduziu o erro experimental significativamente (valor de RSD de 6,74% para 35% de KBr), indicando uma análise mais precisa e com menor dispersão por efeitos de matriz. A melhor relação sinal-ruído, no entanto, foi obtida com 30% KBr, para os elementos estudados; apresentando um RSD equiparável (7,04%) com a porcentagem de 35%.

Agradecimentos

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro nessa pesquisa, à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) pela infraestrutura e a todos os funcionários e colegas do Grupo de Óptica e Fotônica pelo apoio.

Referências

- AWASTHI, S.; KUMAR, R.; DEVANATHAN, A.; ACHARYA, R.; RAI, A. K. Multivariate methods for analysis of environmental reference materials using laser-induced breakdown spectroscopy. **Analytical Chemistry Research**, v. 12, p. 10–16, 2017.
- CRÉMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. **Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 2013. 418 p.
- FERREIRA, E. C.; MILORI, D. M. B. P.; FERREIRA, E. J.; DA SILVA, R. M.; MARTIN NETO, L. Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable Laser Induced Breakdown Spectroscopy system. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 63, n. 10, p. 1216–1220, 2008.
- GONDAL, M. A.; HUSSAIN, T.; YAMANI, Z. H.; BAIG, M. A. The role of various binding materials for trace elemental analysis of powder samples using laser-induced breakdown spectroscopy. **Talanta**, v.72, n. 2, p. 642-649, 2007.
- LAWRENCE-SNYDER, M.; SCAFFIDI, J.; ANGEL, S. M.; MICHEL, A. P. M.; CHAVE, A.D. Sequential-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of high-pressure bulk aqueous solutions. **Applied Spectroscopy**, v. 61, n. 2, p. 171–176, 2007.
- LEME, F. de O. Avaliação da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para a análise de embalagens plásticas. 2011. 105 p. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, CENA-USP, Piracicaba, 2011.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). Disponível em: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html>. Acesso em: 05 set. 2019.
- SANTOS JUNIOR, D.; TARELHO, L. V.; KRUG, F. J.; MILORI, D. M. B. P.; MARTIN NETO, L.; VIEIRA JÚNIOR, N. D. Espectrometria De Emissão Óptica Com Plasma Induzido Por Laser (Libs). **Revista Analytica**, p. 10, 2006.
- YAO, S.; ZHAO, J.; XU, J.; LU, Z.; LU, J. Optimizing the binder percentage to reduce matrix effects for the LIBS analysis of carbon in coal. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, p. 766-772, 2017.