

ANÁLISE DE Ca EM SEDIMENTOS DO RIO PIRACICABA POR LIBSC. F. Silva^{1,*}, C. P. Morais², K. S. G. Silva¹, D. M. B. P. Milori³¹ Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luís, km 235 - SP-310, 13565-905, São Carlos, São Paulo² Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São Carlense, n° 400, 13566-590, São Carlos, São Paulo³ Embrapa Instrumentação, R. 15 de Novembro, n° 1452, 13560-970, São Carlos, São Paulo

* Autor correspondente, e-mail: cferreiraufscar@gmail.com.

Resumo: Os metais caracterizam os elementos mais comumente encontrados em sedimentos de rios urbanos e podem tornar-se tóxicos, uma vez que, não são biodegradáveis e se acumulam no meio ambiente. Apesar de ser benéfico à saúde, o Ca em excesso pode ser prejudicial, por estar associado intimamente com o aumento da dureza e salinidade da água. A utilização da água com alto teor de Ca pode acarretar problemas à saúde, e prejuízos agrícolas e industriais. A análise de sedimentos é uma ferramenta eficiente para avaliar a qualidade dos recursos hídricos, geralmente realizada por técnicas analíticas clássicas, como a titulometria, que gera quantidades consideráveis de resíduos químicos. No entanto, a espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por laser – LIBS, é uma alternativa às desvantagens associadas às técnicas clássicas de determinação de metais e nutrientes em sedimentos. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um método para determinação de Ca em amostras de sedimentos do rio Piracicaba por LIBS, que foi desenvolvido e validado apresentando um coeficiente de Pearson de 0,86 para a linha de emissão de Ca em 422.69 nm e 0,90 para a linha em 393.39 nm, respectivamente.

Palavras-chave: LIBS, Recursos Hídricos.

CALCIUM ANALYSIS IN PIRACICABA RIVER SEDIMENT BY LIBS

Abstract: Metals characterize the elements most commonly found in urban river sediments and can become toxic as they are not biodegradable and accumulate in the environment. Despite being beneficial to health, excess Ca can be harmful because it is closely associated with increased hardness and salinity of water. The use of water with high Ca content can cause health problems, and agricultural and industrial damage. Sediment analysis is an efficient tool for assessing the quality of water resources, usually performed by classical analytical techniques such as titration, which generates considerable amounts of chemical residues. However, laser - induced plasma optical emission spectrometry (LIBS) is an alternative to the disadvantages associated with classical sediment metal and nutrient determination techniques. Thus, the present work aimed to develop a method for the determination of Ca by LIBS for Piracicaba river sediment samples, which was developed and validated with a Pearson coefficient of 0.86 for Ca emission line in 422.69 nm and 0.90 for the 393.39 nm line, respectively.

Keywords: LIBS, Water Resources.

1. Introdução



O cálcio caracteriza um elemento benéfico à saúde, porém, em excesso pode ser prejudicial, uma vez que, associado intimamente com o aumento da dureza da água, junto ao magnésio, ocasiona a salinidade da água e o aumento das concentrações de sódio na solução do solo (LUCAS; FOLEGATTI; DUARTE, 2010). A utilização da água dura em excesso pode acarretar problemas à saúde humana como cálculos renais (STRACI, 2012), além de fomentar prejuízos à agricultores que utilizem esse tipo de água para irrigação, pois provoca a redução generalizada do crescimento das plantas cultivadas (CAVALCANTE et al., 2010).

A análise de sedimentos, uma forma eficiente para avaliar a qualidade dos recursos hídricos e obter informações a respeito das atividades antrópicas, permitindo a tomada de medidas apropriadas para a remediação ambiental.

A titulometria consolida-se em uma das técnicas analíticas clássicas, comumente utilizada para determinar a concentração de metais e nutrientes em sedimentos. Contudo, é uma técnica que gera quantidades consideráveis de resíduos químicos, devido a utilização de volumes elevados de misturas oxidantes. No entanto, a espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS, do inglês – *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*), é uma alternativa às desvantagens associadas ao preparo de amostras, pois propicia a análise direta dispensando o uso de reagentes. Além de apresentar custo relativamente baixo, capacidade de detecção simultânea e multielementar, análise rápida e em tempo real, além da possibilidade de análise *in-situ* (CREMERS; RADZIEMSKI, 2013).

A técnica LIBS utiliza um pulso de laser de alta energia que prepara e excita os átomos da amostra em um único passo. No momento em que o laser incide sobre a amostra, parte de sua superfície é removida, gerando assim um plasma, obtido a partir do superaquecimento dos gases onde as moléculas se rompem e produzem íons e elétrons livres; que, quando perdem energia, emitem uma radiação que é coletada e conduzida à um espectrômetro onde ocorre a separação e detecção dos comprimentos de onda. Após esse processo é possível quantificar grande parte dos elementos da tabela periódica (MIZIOLEK; PALLESCHI; SCHECHTER, 2006). Resultando em uma análise multielementar de diferentes materiais em qualquer estado (NICOLODELLI, 2015). Contudo, a técnica LIBS possui limitações quando comparada às técnicas analíticas clássicas, apresentando menor sensibilidade e complicações na quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras, devidos aos efeitos de matriz que prejudicam a calibração, além de provocarem baixa precisão e conseqüentemente, altos Limites de Detecção (LD) (CREMERS; RADZIEMSKI, 2013). Uma alternativa para correção ou até mesmo prevenção dos efeitos de matriz é a otimização experimental, que avalia parâmetros para aumentar a sensibilidade da técnica, gerando espectros com linhas de emissão mais intensas, permitindo assim, a obtenção de menores valores de LD.

Sendo assim, o presente projeto teve como objetivo o desenvolvimento de um método para determinação do elemento Cálcio em amostras de sedimentos provenientes do rio Piracicaba por LIBS.

2. Materiais e Métodos

2.1. Coleta das amostras

As amostras são provenientes de dois pontos do rio Piracicaba, estações 1 e 2, e obteve-se ao todo 17 amostras, que foram coletadas em um testemunho em até 70 cm de profundidade, e fracionada em subamostras de 2, 5 e 10 cm.

2.2. Preparo das amostras

As amostras foram liofilizadas, moídas e a compactadas em forma de pastilhas para análise, que obtiveram dimensões de 1 centímetro de diâmetro, 2 milímetros de espessura e 0,5 gramas de massa.

2.3. Instrumentação

As medidas foram realizadas em um sistema DP-LIBS com o laser Nd:YAG operando no comprimento de onda em 1064 nm (IR), pulso com energia máxima de 75 mJ e duração do pulso de 6 ns, gerado por um laser de Nd:YAG Q-switch Ultra (Quantel). Para detectar e selecionar os comprimentos de onda é utilizado um sistema de alta resolução com fibras óticas (Aryelle 400-Butterfly). O espectrômetro opera em duas bandas espectrais, 175-330 nm e 275-750 nm, com uma resolução espectral de 13-24 pm e 29-80 pm, respectivamente, e um dispositivo de carga acoplada intensificada (ICCD) com 1024×1024 pixels. A amostra foi colocada em um suporte micro controlado com movimentos nas direções X-Y tendo um varrimento rápido e fácil do feixe de laser que incide sobre ela. Um gerador de pulsos com oito canais (Quantum Composers Manufacturer, model 9618) foi usado para sincronizar o tempo de atraso entre os pulsos e a detecção durante os experimentos.

2.4. Tratamento de Dados com o Software LIBSsa

O tratamento dos dados das 17 amostras de sedimentos do rio Piracicaba foi realizado no software LIBSsa - *Laser Induced Breakdown Spectroscopy spectra analyser* (STENIO et al., 2018).

As amostras foram importadas para o programa, e tratadas conjuntamente. Outliers (medidas fora do padrão) foram removidos através da ferramenta produto escalar do programa. Foi construído o espectro de correlação com base nos valores de referência de determinação de Ca com a técnica de análise Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP OES.

Em seguida foi realizado o isolamento das linhas de emissão em 422.69 e 393.39 nm, linhas correspondentes a Ca atômico e iônico respectivamente. A linha de base desses picos foi corrigida por um ajuste linear, e o pico resultante foi normalizado pela área desse ajuste (MARANGONI et al., 2016). Finalmente, utilizou-se um ajuste Lorentziano assimétrico para a obtenção da área das linhas de emissão.

Posteriormente, os dados resultantes da análise no programa LIBSsa foram exportados para o software OriginPro 8.5 para construção de uma curva de calibração. Foram gerados gráficos para as áreas das linhas de emissão de Ca obtidas por LIBS em função da concentração de Ca medida pela técnica de referência. A faixa linear de trabalho foi de 600 a 2200 ppm.

3. Resultados e Discussão

No software OriginPro primeiramente foi plotado os dados das áreas dos picos de Ca correspondente as duas linhas que foram trabalhadas, 422.69 e 393.39 nm, e obteve-se como resultado o gráfico disposto na Figura 1.

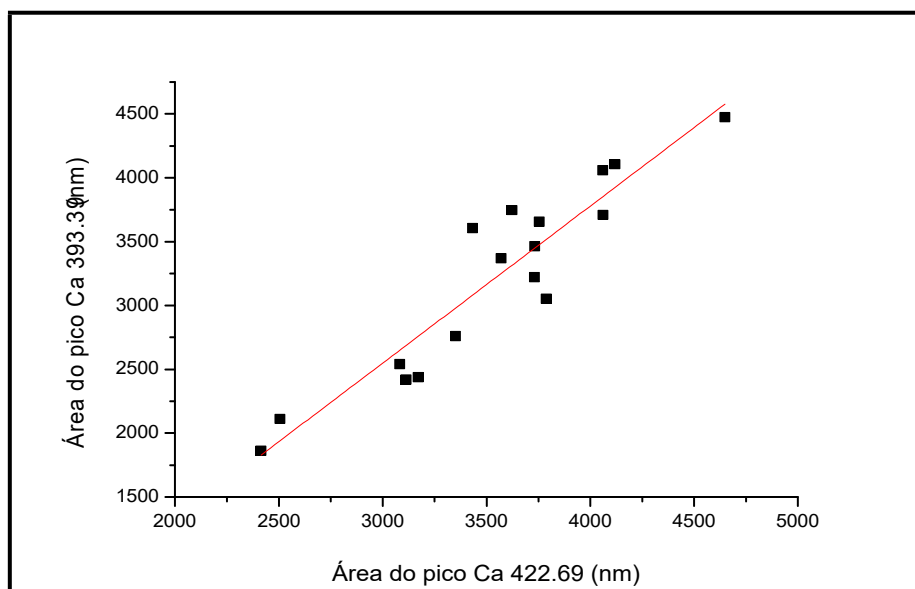


Figura 1. Gráfico de correlação entre as linhas de Ca 422.69 e 393.39 nm.

É possível observar no gráfico acima que as duas linhas de Ca selecionadas, apresentam uma boa correlação linear, com um coeficiente de Pearson (p) de 0,93, evidenciando que ambas as linhas são boas escolhas para se trabalhar, além disso, o alto valor obtido de p também confirma que ambas as linhas são realmente correspondentes ao elemento em questão, e não estão interferidas por outros elementos.

A correlação entre os valores referentes ao pico de Ca correspondente a linha com o comprimento de onda de 422.69 nm obtidos da análise por LIBS e os valores obtidos na técnica de referência ICP OES apresentaram um coeficiente de 0,86, sendo assim uma boa correlação linear (Figura 2).

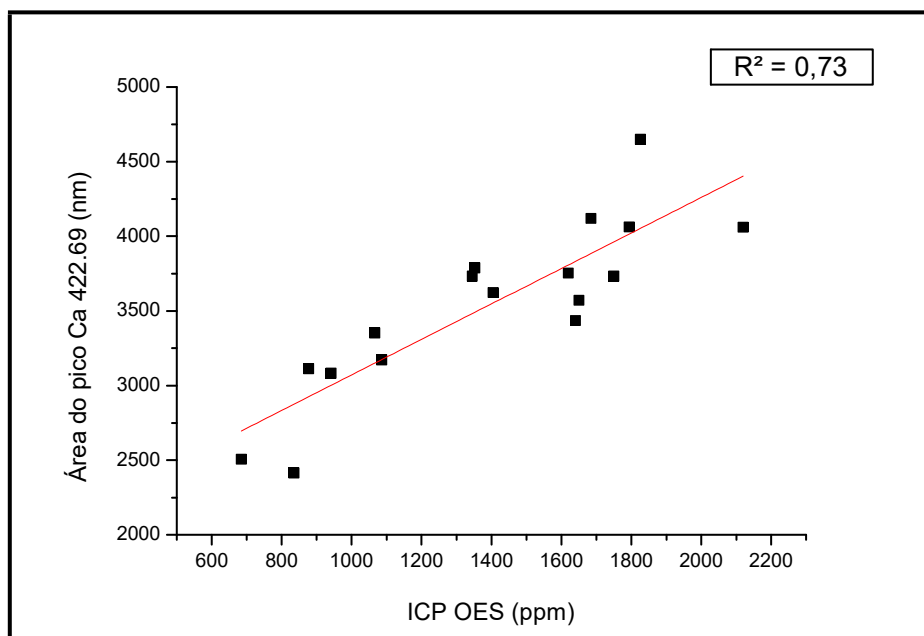


Figura 2. Gráfico de correlação entre a linha de Ca 422.69 nm e a técnica de referência ICP OES.

Os valores referentes ao pico de Ca 393.39 nm obtidos da análise por LIBS e os valores obtidos na técnica de referência ICP OES apresentaram um p de 090, sendo assim, uma boa correlação linear (Figura 3).

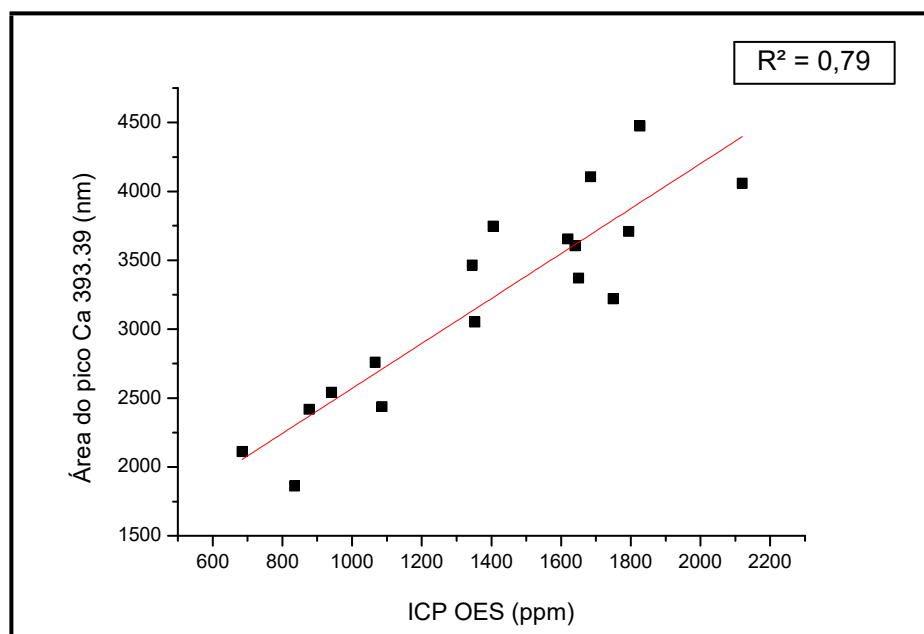


Figura 3. Gráfico de correlação entre a linha da Ca 393.39 nm e a técnica de referência ICP OES.



A validação cruzada é uma ferramenta de verificação de dados, através da qual o método utilizado foi validado, cruzando diversas combinações possíveis, entre os dados obtidos por LIBS com os dados de referência obtidos por ICP OES.

Além de um valor de p alto, as curvas de calibrações apresentaram um coeficiente angular de 1,63mg kg⁻¹ para a linha 393.39 e de 1,18mg kg⁻¹ para a linha 422.69 nm, o que demonstra a boa sensibilidade do modelo. Obteve-se também um valor de erro percentual médio absoluto de 6,22 para o Ca atômico e 7,42 para o Ca iônico, que expressa o quanto aproximadamente o valor predito pela equação do modelo erra em relação aos valores de referência.

4. Conclusões

O método para determinação de Ca em sedimentos provenientes do rio Piracicaba, foi desenvolvido, apresentando coeficientes de Pearson altos, para ambas as linhas correspondentes ao elemento, evidenciando assim que o objetivo do projeto foi atingido e que a técnica *LIBS*, de acordo com o presente projeto, apresenta-se como uma alternativa sustentável e confiável para determinação de Ca em sedimentos.

O método apresentou um coeficiente de correlação de 0,86 para o Ca 422.69 e 0,90 para o Ca 393.39 nm, valores que evidenciam uma boa correlação dos resultados obtidos com a técnica de referência ICP OES.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo auxílio financeiro ao projeto de nº 125069/2018-9. À Embrapa Instrumentação pela concessão das instalações para realização do projeto, à Universidade Federal de São Carlos, e ao departamento de Ciências Ambientais – DCAM UFSCar.

5. Referências Bibliográficas

- CAVALCANTE, L. F.; CORDEIRO, J. C.; NASCIMENTO, J. A. M.; CAVALCANTE, I. H. L.; DIAS, T. J. Fontes e níveis da salinidade da água na formação de mudas de mamoeiro cv. sunrise solo. *Semina: Ciências Agrárias*. Londrina, v. 31, p. 1281- 1290, 2010.
- CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Wiley. 2013. 302 p.
- LUCAS, A. A. T.; FOLEGATTI, M. V.; DUARTE, S. N. Qualidade da Água em uma Microbacia Hidrográfica do Rio Piracicaba - SP. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. Campina Grande, v. 14, n. 9, p. 937-943, 2010.
- MIZIOLEK, A. W.; PALLESECHI, V.; SCHECHTER, I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamental and Applications*. 1ª ed. New York: Cambridge University Press, 2006. 640 p.
- MARANGONI, B. S.; SILVA, K. S. G.; NICOLODELLI, G.; SENESI, G. S.; CABRAL, J. S.; VILLAS-BOAS, P. R.; SILVA, C. S.; TEIXEIRA, P. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; BENITES, V. M.; MILORI, D. M. B. P. Phosphorus quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a methodology of analysis to correct physical matrix effects. *Analytical Methods*, v. 8, p. 78-82, 2016.
- NICOLODELLI, G. et al. Signal enhancement in collinear double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy applied to different soils. *Spectrochimica Acta Part B*, p. 23-29, 2015.
- STRACI, L. Água dura e seus riscos. *Agsolve*. 2012. Disponível em: <<https://www.agsolve.com.br/noticias/6523/agua-dura-e-seus-riscos>>. Acesso em: setembro de 2019.
- STÊNIO, K.; VILLAS-BOAS, P. R.; MILORI, D. M. B. P. Desenvolvimento de software para análise de espectros LIBS. In: 6º Simpósio de Biotecnologia da UFSCar (VI SBU). Anais do VI Simpósio de Biotecnologia da UFSCar. São Carlos. 2018.