

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA A QUANTIFICAÇÃO DE POTÁSSIO EM AMOSTRAS DE SOLO SOB APLICAÇÃO DE SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO LIBS**A. A. P. Xavier<sup>1,2,\*</sup>, J. E. Corá<sup>3</sup>, D. M. B. P. Milori<sup>1</sup><sup>1</sup> *Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP*<sup>2</sup> *IQSC-USP, Av. Trab. São Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP*<sup>3</sup> *Universidade Estadual Paulista, Via de acesso Prof. Paulo Donato Castellane, s/n, 14884-900, Jaboticabal, SP**\* Autor correspondente, e-mail: alfredoapxavier@gmail.com*

**Resumo:** A Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser (em inglês, LIBS) é uma técnica instrumental que vem ganhando destaque devido as vantagens de medidas rápidas, baixo custo e reduzida geração de resíduos em relação a técnicas tradicionais como ICP-OES e AAS. O objetivo desse trabalho foi a construção de modelos de quantificação para potássio em amostras de solo tratadas com resíduos do processamento de cana-de-açúcar. Utilizou-se a AAS com técnica de referência. Para as medidas LIBS, utilizou-se um sistema LIBS-DP, composto por dois lasers pulsados em conformação colinear (Nd:YAG 1064nm (50mJ) e 532 nm (180mJ)). O sistema utiliza um espectrômetro “echelle” para a detecção. Através do gráfico de correlação, ficou evidente a queda de correlação conforme se aproxima do ápice do pico, nos dando indicativos de reabsorção. Para contornar essa situação trabalhou-se com a integral parcial do pico até o ponto em que o coeficiente de correlação apresentou tendência de aumento. As áreas parciais foram então correlacionadas aos valores obtidos pela técnica de referência, o que gerou as curvas de calibração com R em torno de 0,7. Para a validação foram utilizadas amostras externas ao grupo de calibração, resultando erro médio de predição de 25%.

**Palavras-chave:** Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser; Espectroscopia de Absorção Atômica; Cana-de-açúcar; Indústria Sucroalcooleira; Solo.

**DEVELOPMENT OF METHODS FOR POTASSIUM QUANTIFICATION IN SOIL SAMPLES UNDER APPLICATION OF SUGARCANE BYPRODUCT PROCESSING USING LIBS**

**Abstract:** Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is an instrumental technique that has been expanded through to the advantages such as fast measurement, low cost and reduced waste generation over traditional techniques such as ICP-OES and AAS. The aim of this study was to develop a method to quantification for potassium in soil samples with application of sugarcane processing byproducts. AAS was used with reference technique. For LIBS measurements, it was used a LIBS-DP system, consisting of two collinearly pulsed lasers (Nd: YAG 1064nm (50mJ) and 532 nm (180mJ)), were used for detection. The system uses an “echelle” spectrometer for detection. Through the correlation graph, it was evident the decrease in correlation when approaching the apex of the peak, generating the hypothesis of resorption. To avoid this situation, we worked with the partial integral of the peak to the point where the correlation coefficient showed rising trend. The partial areas were correlated to the values obtained by the reference technique, which generated the calibration curves with R around 0.7. For validation, samples outside the calibration group were used, resulting in a mean prediction error of 25%.

**Keywords:** Laser Induced Breakdown Spectroscopy; Atomic Absorption Spectroscopy; Sugarcane processing; Soil.

**1. Introdução**

Atualmente existem técnicas bem estabelecidas para quantificações de nutrientes em solos, tais como a espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente, ICP-OES e a espectroscopia de absorção atômica, AAS (BINGS, BOGAERTS *et al.*, 2010). Porém, existem desvantagens nessas determinações por demandarem muito tempo e gastos, principalmente na etapa de preparo da amostra, onde são utilizadas misturas de ácidos fortes, contribuindo assim para uma maior geração de resíduos (PENG, LIU *et al.*, 2016).

A Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS) é uma técnica espectroanalítica relativamente nova que emprega pulsos de laser de alta energia para preparar a amostra e excitar os analitos em um único passo. Essa técnica tem possibilitado medidas qualitativas e quantitativas de praticamente todos os elementos da tabela periódica em qualquer tipo de material, independentemente de seu estado físico. Aliada à “Química Verde”, filosofia esta que combate o uso excessivo de reagentes químicos e geração de resíduos, a técnica LIBS vem sendo fortemente defendida no meio da pesquisa no emprego de amostras de solos inteiros, ou seja, sem a necessidade da realização de extração e/ou fracionamento químico do solo, dispensando praticamente toda a parte de preparo de amostras, onde as medidas são baratas e rápidas com a disponibilidade de se realizar medidas *in situ* (SEGNINI, XAVIER *et al.*, 2014).

Abrangendo as novidades sobre a instrumentação da técnica LIBS, também podemos citar os desenvolvimentos sobre sistemas duplo-pulso, (LIBS-DP) onde após o primeiro laser ( $P_1$ ) atingir a superfície da amostra, outro laser envia um segundo pulso ( $P_2$ ) com certo tempo de atraso em relação ao primeiro ( $\Delta t$ ), com o objetivo de atingir a amostra e re-excitar a região onde o plasma foi formado a partir do primeiro pulso. Tal pulso é reabsorvido pelo plasma e faz com que o sinal de emissão seja intensificado e o sinal é coletado num determinado tempo de aquisição ( $t_g$  ou *gate width*). Esse tempo de atraso pode ser chamado de *delay interpulse* (NICOLODELLI, MARANGONI *et al.*, 2014).

O presente trabalho levou como objetivo desenvolver métodos limpos, utilizando a técnica LIBS-DP para quantificação de potássio em amostras de solo inteiro tratados com resíduos da indústria sucroalcooleira. Para a construção do modelo, utilizou-se a AAS como técnica de referência para a caracterização prévia das amostras.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Descrição e preparo das amostras

Foram utilizadas amostras de um único tipo de solo, Latossolo Vermelho Eutrófico – LVE, sob a aplicação de subprodutos do processamento de cana-de-açúcar, tais como torta de filtro (TF) e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e seus compostos a um único tipo de solo em uma dose única proporcional a 40 Mg ha<sup>-1</sup>, totalizando 84 amostras. O solo foi seco ao ar e à temperatura ambiente e o preparo das amostras consistiu na moagem com a utilização de almofariz e pistilo, e o peneiramento do solo em peneiras de 0,150 mm (100 mesh). Para as medidas espectroscópicas de LIBS, as amostras de solos previamente moídas foram prensadas em pastilhas de 500 mg. Para as determinações de AAS, utilizou-se o método de digestão ácida baseado no USEPA 3050B, realizado em bloco digestor aberto.

### 2.1. Descrição do aparato

As amostras foram submetidas à análise em um sistema LIBS-DP constituído por dois lasers na conformação colinear, ambos de Nd:YAG pulsados, “Q-switched”, um Quantel – Ultra 50 com comprimento de onda centrado em 1064 nm, energia máxima por pulso 50 mJ, duração de pulso 8 ns e o outro Quantel – Brilliant com comprimento de onda centrado em 532 nm, energia máxima por pulso 180 mJ. Para a detecção e seleção de comprimentos de onda o sistema conta com espectrômetro ARYELLE 400-Butterfly, do tipo “echelle” operando em duas faixas espectrais de 190 a 330 nm e de 275 a 750 nm (), com resolução espectral de 13-24/29-80 pm, respectivamente. Para o controle temporal entre os dois lasers, entre o segundo pulso do laser e o sistema de

detecção, utiliza-se um gerador de atraso de pulso com 8 canais.

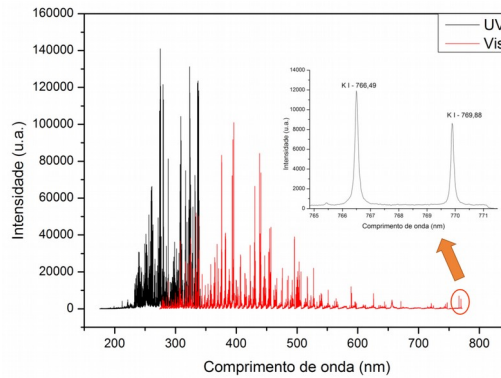


Figura 1. Espectros típico de LIBS DP para solos

Foram adquiridos 30 espectros para cada amostra a partir 5 pulsos acumulados. Trabalhou-se com a potência do laser 1 (532 nm) de 65%, cerca de 80 mJ e a do laser 2 (1064 nm) de 85%, cerca de 43 mJ. Definiu-se ao valor de 1500 ns de *delay* entre pulsos e o *delay* do espectrômetro utilizamos 500 ns.

### 3. Resultados e Discussão

A região espectral estudada compreendeu duplete de potássio em 766,49 e 769,88 nm (Figura 1, lado direito), por conta da ausência de interferências e aceitável relação sinal/ruído. Contudo, essas linhas são referentes a transições para o estado fundamental, portanto, muito intensas e sujeitas a reabsorção.

Através de um histograma foi possível verificar que os valores de referência estão contidos em um intervalo admissível para a construção da calibração de aproximadamente 150 a 800 mg/kg, com maior densidade de amostras de 300 a 400 mg/kg.

Para a construção dos modelos, a primeira investida foi a mais simples, regressões lineares e univariados utilizando todas as 84 amostras correlacionando informações do pico, tais como intensidade, área e largura à meia altura (FWHM) com os valores de referência. Porém, ficou notável a baixa correlação entre as informações obtidas por LIBS e as concentrações de referência. Como anteriormente citado, essas transições são referentes a transições para o estado fundamental, sujeito a ocorrência de efeito de reabsorção.

Logo, visando o melhor entendimento de como essa faixa espectral de interesse se correlaciona com os valores de concentração de referência, foi analisado o gráfico de correlação, onde os valores de referência foram correlacionados ponto a ponto com toda faixa espectral (Figura 2a).

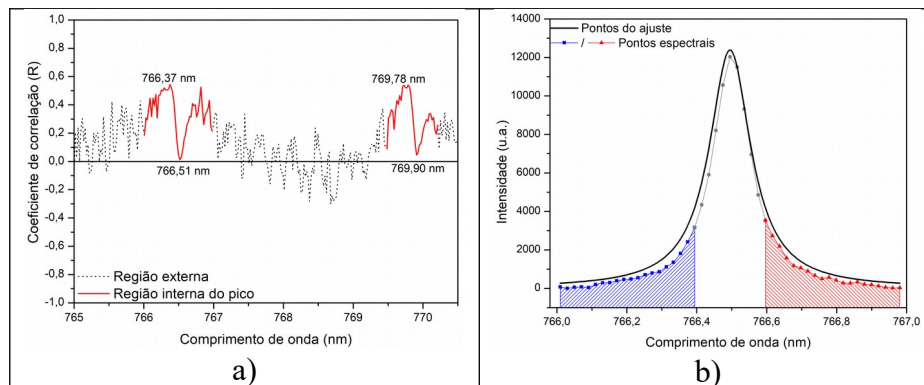


Figura 2 – a) Gráfico de correlação (R) da região dos picos de potássio; b) Integrais parciais do pico

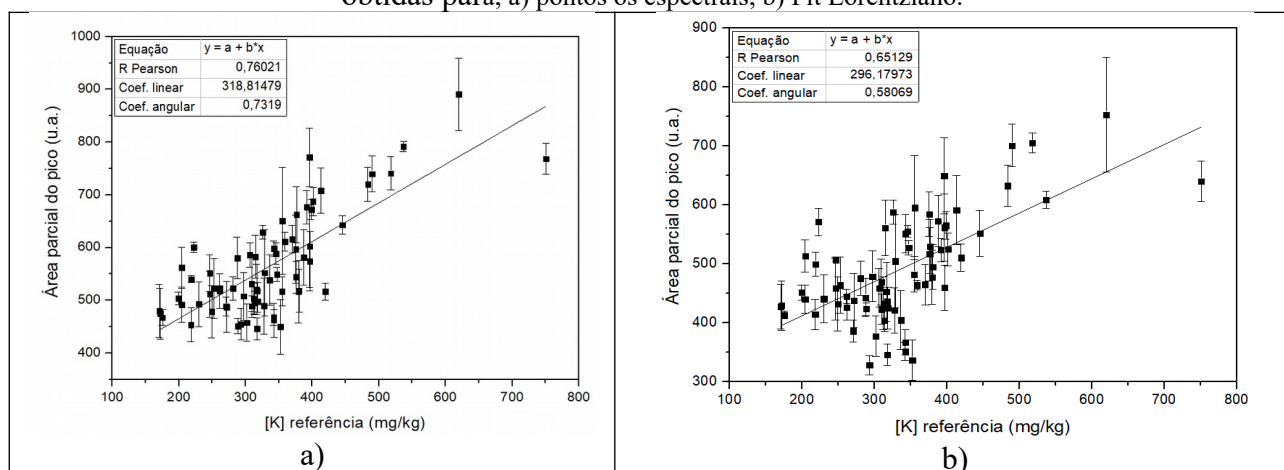
O resultado mostrou uma tendência de queda de correlação, chegando a zero, ao passo que

se aproxima do topo dos dois picos em questão. A hipótese formulada para essa tendência é de que pode estar ocorrendo realmente reabsorção a qual se torna mais pronunciada nos pontos centrais do pico.

Para contorno de tal hipótese, buscou-se trabalhar e correlacionar as áreas laterais do pico (ou “asas do pico”) com os valores de referência até o ponto em que a correlação aumentou, ou seja, por volta de 766,0 a 766,37 nm (Figura 2b). Para tal investigação, foram estudadas as duas laterais do pico, tanto a integral ponto a ponto na faixa espectral (pontos espectrais), quanto a integral do melhor ajuste para o pico (Fit Lorentziano) (Figura 2b). Os melhores resultados foram obtidos para a lateral do lado esquerdo do pico (hachurado azul) o qual apresentou os maiores coeficientes de correlação, demonstrando assim uma possível assimetria do pico.

Em seguida, o conjunto amostral foi separado em dois grupos: o primeiro formado por 69 amostras (~90% do conjunto amostral) destinadas à construção da curva de calibração e o segundo grupo sendo formado por 9 amostras (~10% do conjunto amostral) destinadas à validação da curva. São mostradas a seguir as curvas de calibração utilizando tanto os pontos espectrais (Figura 3a), quanto o ajuste Lorentziano (Figura 3b).

Figura 3 - Curvas de calibração para potássio utilizando as integrais parciais da linha 766,49nm obtidas para; a) pontos os espectrais, b) Fit Lorentziano.



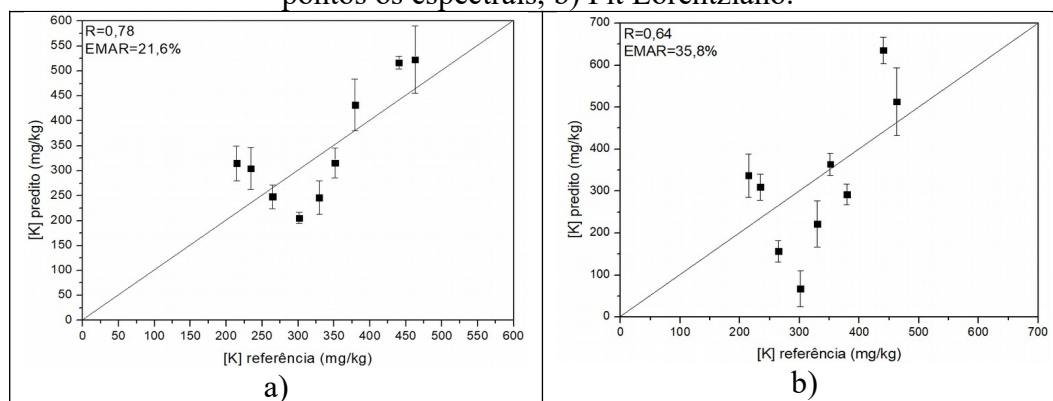
Para garantir a confiabilidade e a qualidade dos modelos, deu-se continuidade ao estudo com a etapa de validação dos métodos analíticos, a qual incluiu a construção da curva de predição e o cálculo dos LOD dos modelos. Os valores preditos pela curva de calibração foram correlacionados aos valores de referência (Figura 4), bem como o erro médio absoluto relativo (EMAR) de cada modelo foi calculado segundo a *Equação 1*:

$$EMAR = \left( \%K_{AAS} - \%K_{predito} \right) \cdot 100 / \%K_{AAS} \quad (1)$$

Onde,  $\%K_{AAS}$  = concentração de K (mg/kg) determinado por AAS e  $\%K_{predito}$  = teor de carbono (%) estimado pelo modelo do LIBS.

Os LOD para os métodos propostos foram calculados de acordo com a literatura (SHRIVASTAVA e GUPTA, 2011) e os resultados foram de 177 mg/kg utilizando os pontos do ajuste Lorentziano e 223 mg/kg para o modelo utilizando os pontos espectrais.

Figura 4- Curvas de validação dos modelos para quantificação de K utilizando LIBS utilizando: a) pontos os espectrais, b) Fit Lorentziano.



#### 4. Conclusões

Os modelos univariados atenderam bem as expectativas com boas correlações em ambas as etapas de calibração e validação, assumindo EMAR da ordem aceitável para LIBS, levando em consideração a propagação de erros advinda da associação entre a técnica de referência e a técnica em estudo, bem como fatores intrínsecos à técnica, à matriz analisada, a qual influencia diretamente na formação do plasma e a heterogeneidade natural das amostras. Acredita-se que o modelo utilizando os pontos espectrais se mostrou melhor ajustado e com maior acurácia devido a fatores como possíveis perdas de informações na etapa de ajuste do pico (*peak fit*) para determinação da área. Os LODs se mostraram em média próximos aos obtidos para modelos de calibração utilizando métodos similares.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento da pesquisa através dos órgãos de fomento FAPESP e CNPq. O presente trabalho foi realizado com apoio também da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

#### Referências

BINGS, N. H.; BOGAERTS, A.; BROEKAERT, J. A. C. Atomic spectroscopy: a review. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 12, p. 4653-4681, 2010.

NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B. S.; CABRAL, J. S.; VILLAS-BOAS, P. R.; SENESI, G. S.; DOS SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MILORI, D. M. B. P. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. **Applied Optics**, v. 53, n. 10, p. 2170-2176, 2014.

PENG, J.; LIU, F.; ZHOU, F.; SONG, K.; ZHANG, C.; YE, L.; HE, Y. Challenging applications for multi-element analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in agriculture: a review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, Part C, p. 260-272, 2016.

SEGNINI, A.; XAVIER, A. A. P.; OTAVIANI-JUNIOR, P. L.; FERREIRA, E. C.; WATANABE, A. M.; SPERANÇA, M. A.; NICOLODELLI, G.; VILLAS-BOAS, P. R.; OLIVEIRA, P. P. A.; MILORI, D. M. B. P. Physical and chemical matrix effects in soil carbon quantification using laser-induced breakdown spectroscopy. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 5, p. 722-729, 2014.

SHRIVASTAVA, A.; GUPTA, V. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. **Chronicles of Young Scientists**, v. 2, n. 1, p. 21-25, 2011.



Simpósio Nacional de  
Instrumentação Agropecuária - 2019