

OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM AS ANÁLISES EM LIBS E DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE P EM SEDIMENTOS DOS RIOS TIETÊ E PIRACICABA

C. P. Morais^{1,2,*}, M. C. Mitsuyuki², K. S. G. Silva^{2,3}, G. Nicolodelli⁴, S. Mounier⁵, D. M. B. P. Milori²

¹ Instituto de Química de São Carlos-USP, Avenida Trabalhador São Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, São Paulo

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

³ Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, s/n, 13565-905, São Carlos, São Paulo

⁴ Instituto de Física-UFMS, Av. Costa e Silva, s/n, 79070-900, Campo Grande, Mato Grosso do Sul

⁵ Université de Toulon, Avenue de l'Université, 83130, La Garde, França

⁶ Embrapa Instrumentação, Rua 15 de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, São Paulo

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

Resumo: A presença de P em sedimentos em determinadas concentrações pode ser prejudicial ao sistema aquático, acelerando o processo de eutrofização dos rios. O método oficial para a determinação de P em sedimentos utiliza técnicas não consoante com a química verde. Dessa forma, a espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) vem sendo explorada, porque possui vantagens por ser uma técnica multielementar, análise rápida, análise *in situ*, sem ou mínimo preparo da amostra, minimamente destrutiva e ambientalmente correta. Contudo, ela apresenta baixa sensibilidade quando comparada com as técnicas clássica, por isso, ainda é desafiador desenvolver modelos de calibração, uma vez que a técnica sofre com efeitos de matriz. Uma maneira de otimizar os parâmetros que influenciam as análises em LIBS e assim obter modelos de calibração adequados é utilizando planejamentos experimentais. Para a otimização dos parâmetros que influenciam as análises em LIBS foi utilizado o planejamento experimental delineamento composto central rotacional (DCCR). Para a determinação de P um modelo univariado foi desenvolvido. A curva analítica do P apresentou coeficiente de correlação de 0,900, sensibilidade de 0,031 mg Kg⁻¹, faixa linear de trabalho de 801,81 - 5755,78 mg Kg⁻¹ e limite de detecção (LD) de 894 mg Kg⁻¹.

Palavras-chave: LIBS, sedimento, P, planejamento experimental.

OPTIMIZATION OF THE PARAMETERS THAT INFLUENCE LIBS ANALYSIS AND DEVELOPMENT OF A METHOD FOR P DETERMINATION IN SEDIMENTS OF THE TIETÊ AND PIRACICABA RIVES

Abstract: The presence of P in sediments at certain concentrations may be harmful to the aquatic system, accelerating the process of eutrophication of rivers. The official method for P determination in sediments uses techniques that are not consonant with green chemistry. Therefore, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy has been explored, because it has the advantages of being a multi-elemental technique with rapid analysis, *in situ* analysis, without or with minimum sample preparation, minimally destructive and environmentally friendly. However, it has low sensitivity compared to classical techniques, so it is still challenging to develop calibration models, since this technique suffers from matrix effects. One way to optimize the parameters that influence LIBS analysis and thus obtain appropriate calibration models is by using experimental designs. In order to optimize the parameters that influence LIBS analyzes, the experimental designs central composite rotational design was employed. For P determination, a univariate model was developed. The P

analytical curve showed correlation coefficients of 0.900, sensitivity of 0.031 mg Kg⁻¹, linear work range of 801.81 - 5755.78 mg Kg⁻¹ and limit of detection of 894 mg Kg⁻¹.

Keywords: LIBS, sediment, P, experimental design.

1. Introdução

Análise de sedimentos é uma forma eficiente para avaliar a qualidade dos recursos hídricos e obter informações a respeito das atividades antropogênicas, permitindo a tomada de medidas apropriadas para a remediação ambiental (CETESB, 2015). A presença de P, dependendo das concentrações, pode ser prejudicial ao sistema aquático, acelerando o processo de eutrofização dos rios (CETESB, 2013).

O método oficial para a determinação de P em sedimentos utiliza técnicas analíticas clássicas, como a espectrometria e titulometria, e como procedimento de preparo da amostra a decomposição por via úmida, assim gerando quantidades consideráveis de resíduos químicos (USEPA, 1996).

Dessa forma a técnica LIBS é uma alternativa às desvantagens associadas ao preparo de amostra, pois propicia a análise direta, dispensando, portanto, o uso de reagentes. No entanto, LIBS apresenta como limitações, quando comparado as técnicas analíticas clássicas, menor sensibilidade e dificuldades na quantificação devido a efeitos de matriz que prejudicam a calibração (RADZIEMSKI et al., 1989). Esse efeito é agravado para amostras complexas como sedimento, que apresentam composições bastante variadas com relação à textura, granulometria e composição química (FERREIRA et al., 2008).

Neste contexto, propomos a otimização dos parâmetros que influenciam as análises em LIBS utilizando o planejamento experimental DCCR, que permite maximizar ou minimizar algum tipo de resposta. E assim, possibilitando a determinação de P em sedimentos dos rios Tietê e Piracicaba nos seus compartimentos de entrada no reservatório de Barra Bonita-SP.

2. Materiais e Métodos

2.1. Coleta das amostras

As amostras de sedimento foram coletadas em sete diferentes pontos (estações) georreferenciados, sendo três estações no rio Tietê, três no rio Piracicaba e uma na região de confluência. Na Figura 1 é mostrada a localização das estações de coleta. As amostras foram coletadas com o auxílio do “Core Sampling”, que permite a coleta de testemunhos, que são sedimentos coletados nos tubos de perfuração e cortados transversalmente, que possibilita a manutenção da deposição original das camadas sedimentares. Os sete testemunhos foram cortados em diferentes tamanhos originando um total de 69 amostras.



Figura 1. Mapa com a localização das estações de coleta das amostras de sedimentos marcadas em vermelho (●).

2.2. Sistema LIBS

As amostras de sedimento foram analisadas utilizando um sistema LIBS composto por um laser pulsado de Nd:YAG Q-switched emitindo em 1064 nm, o qual opera com energia máxima por pulso de 50 mJ, duração de pulso de 8 ns e a taxa de repetição de 20 Hz. Um gerador de atraso de pulso com oito canais foi utilizado para o controle temporal entre o pulso de laser e o sistema de aquisição de dados. O sistema de detecção consiste em um espectrômetro de alta resolução, operando em duas bandas espectrais, 175-330 nm (UV) e 275-750 nm (VIS), equipado com um dispositivo ICCD com 1024x1024 pixels.

2.3. Preparo das amostras

As amostras de sedimento foram liofilizadas, moídas, peneirada e pastilhas foram feitas utilizando uma prensa hidráulica, aplicando 5 t de pressão por 1 min.

2.3. Desenvolvimento do método para a determinação de P utilizando LIBS

Para otimizar os parâmetros instrumentais, que influenciam as análises de sedimentos em LIBS, foi utilizado o planejamento experimental DCCR em 5 níveis e foram executados 25 experimentos em ordem aleatória, sendo um no ponto central. Os parâmetros avaliados foram fluência do laser, tempo de atraso do espectrômetro, janela de integração e número de pulsos (Tabela 1). O DCCR foi feito utilizando-se uma amostra de sedimento com concentração média de P.

Tabela 1. DCCR com os níveis estudados para cada variável.

Fluência (J cm⁻²)	Tempo de atraso (ns)	Janela de integração (μs)	Número de pulsos
350,5	200	1	1
370,9	500	5	3
431,0	900	11	6
468,7	1200	17	9
471,8	1500	20	10

Nos espectros obtidos com o DCCR, foi ajustada a linha de base e calculada a relação sinal ruído (S/R) para o P I 214,91 nm. Com os valores da relação S/R e utilizando o programa R versão 3.6.0 (R core team, 2016), modelo de regressão foi construído e os efeitos das variáveis envolvidas nos processos foram avaliados por análise de variância (efeitos quadráticos, lineares e interações). Também foi calculado o coeficiente de determinação relativo para cada efeito.

Após a otimização dos parâmetros, as amostras de sedimento foram analisadas em triplicata utilizando o sistema LIBS. Foram obtidos 45 espectros para a região do UV e 45 espectros para a região do VIS para cada amostra.

Após a aquisição dos espectros, utilizando o programa Libssa (STENIO et al., 2018), foi feita a exclusão de outliers empregando-se produto escalar, em seguida, foi feito um gráfico de correlação entre os pontos do espectro e as concentrações de P obtidas para cada amostra com espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Para a construção da curva analítica de calibração e para a curva de validação, as amostras foram separadas em dois conjuntos de forma a conter 70 % das amostras no conjunto de calibração e 30% das amostras no conjunto de validação.

Posteriormente foi feito o ajuste da linha de base próximo à linha de emissão de P I 214,91 nm e a áreas sob a linha de emissão foi integrada utilizando a função Lorentz. Com os valores de área em triplicada foi calculado o valor de área média e foi construída uma curva analítica de calibração para o P, para isso, correlacionou-se o valor da área da linha de emissão de P com os valores de concentração de P determinado por ICP OES. O método proposto foi validado utilizando o conjunto de validação, para isso, construiu-se um gráfico com os valores de concentração de P predita pelos modelos de calibração em função da concentração de P determinada por ICP OES.

3. Resultados e Discussão

De acordo com o modelo de regressão construído a partir do DCCR, foi possível avaliar, os efeitos lineares, quadráticos e as interações entre os fatores, e o quanto cada fator explica da variabilidade dos dados.

A fluência do laser por não ter efeito significativo no modelo avaliado, foi fixada no nível mais baixo, $350,5 \text{ J cm}^{-2}$. A janela de integração também não teve efeito significativo, mas esse fator foi fixado em seu maior valor, $20 \mu\text{s}$, porque ele tem efeito linear significativo no modelo de regressão de outros elementos, e nesses casos o aumento desse fator, aumenta a relação S/R.

O tempo de atraso do espectrômetro e o número de pulsos tiveram efeito significativo linear no modelo de regressão e avaliando o sinal dos coeficientes do modelo, foi verificado que o tempo de atraso do espectrômetro teve coeficiente com sinal negativo, ou seja, com a diminuição do valor desse parâmetro, há um aumento na relação S/N (resposta), então, esse parâmetro foi fixado no menor valor avaliado, $200 \mu\text{s}$. Enquanto o número de pulso teve coeficiente positivo e foi fixado em 10 pulsos. Os efeitos quadráticos e as interações entre os fatores não foram significativos no modelo.

Com os parâmetros otimizados, as amostras de sedimento foram analisadas. Com os espectros adquiridos foi feito um gráfico de correlação. Na Figura 2 mostra que a linha de P I 214,9 nm apresenta uma correlação de 0,75 com os valores de referência, por isso essa linha foi escolhida para a construção do modelo de calibração.

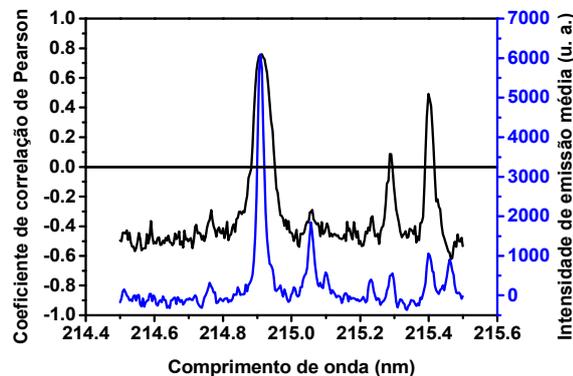


Figura 2. Gráfico de correlação para o P.

Em seguida foi construída a curva analítica de calibração do P (Figura 3a), que apresentou um coeficiente de Pearson de 0,900, sensibilidade de $0,031 \text{ mg Kg}^{-1}$, faixa linear de trabalho de $801,81 - 5755,78 \text{ mg Kg}^{-1}$ de P. O LD do método foi estimado considerando o erro padrão, e foi de 894 mg Kg^{-1} (BABOS et al. 2019). O método proposto foi validado utilizando o conjunto de validação (Figura 3b).

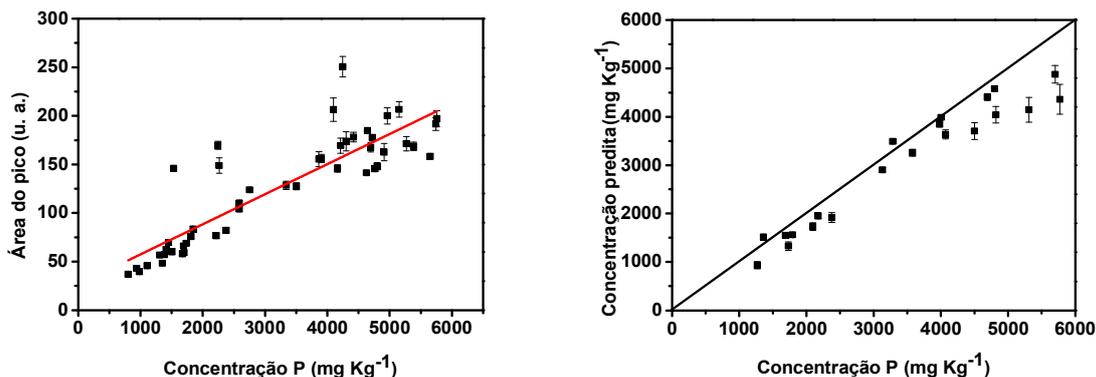


Figura 3. (a) Curva analítica para determinação de P e (b) curva de validação do P obtidas a partir de amostras de sedimento.

4. Conclusões

Utilizando o planejamento experimental DCCR foi possível otimizar os parâmetros que influenciam as análises em LIBS, como fluência do laser, tempo de atraso do espectrômetro, janela de integração e número de pulsos. Com os parâmetros otimizados, foi construído e validado um modelo de calibração para determinação de P em sedimentos dos rios Tietê e Piracicaba nos seus compartimentos de entrada no reservatório de Barra Bonita-SP.

Agradecimentos

Os autores agradecem à EMBRAPA Instrumentação e o Centro de Pesquisa em Óptica e Fotônica (CEPOF) (2013/07276-1) pelo suporte financeiro desse trabalho, o Prof. Dr. Frederico Fábio Mauad e o Centro de Recursos Hídricos e Estudos Ambientais (CRHEA-USP) por auxiliar na coleta das amostras, à EMBRAPA Pecuária Sudeste por disponibilizar o laboratório para moagem das amostras, ao Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA) por ceder o laboratório para o preparo e análise das amostras por ICP OES e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa da Carla Pereira de Moraes (1723072).

Referências

- BABOS, D. V. et al. Calibration strategies to overcome matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy: Direct calcium and phosphorus determination in solid mineral supplements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 155, p. 90–98, mai. 2019.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo. Parte 1 - águas doces. São Paulo: 2015.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório de Qualidade das Águas Superficiais do Estado de São Paulo. Série Relatórios. Apêndice O: Perfis Sedimentares. São Paulo: 2013.
- FERREIRA, E. C. et al. Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable Laser Induced Breakdown Spectroscopy system. *Spectrochimica Acta - Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 63, n. 10, p. 1216–1220, out. 2008.
- R CORE TEAM. R: a language and environment for statistical computing. Viena, Austria, 2016. Disponível em: <<http://www.r-project.org/>>. Acesso em 11 set. 2018.
- RADZIEMSKI, L. J.; CREMERS, D. A. *Laser-Induced Plasma and Applications*. New York: Marcel Dekker Inc., 1989. 464 p.
- 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...São Carlos: 2018.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3052: microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington: 1996.