

Otimização de parâmetros em LIBS para aplicação em análise de solos

Edilene C. Ferreira^{1*} (PD), Jesús M. Anzano² (PQ), Débora M. B. P. Milori¹ (PQ), Ednaldo J. Ferreira¹ (PG), Roberto J. Lasheras² (PD), Beatriz Bonilla² (PG), Beatriz Montull² (PG), Justiniano Casas² (PQ), Ladislau Martin Neto¹ (PQ).

1. Embrapa Instrumentação Agropecuária – Rua XV de Novembro, 1452 – CEP 13560-970 - São Carlos – SP – Brasil. *e-mail: edilene@cnpdia.embrapa.br
2. Laboratorio De Espectroscopia Analítica Laser - Facultad De Ciencias - Universidad de Zaragoza C/. Pedro Cerbuna 12 – 50009 - Zaragoza - España.

Palavras Chave: LIBS, planejamento experimental, análise de solos.

Introdução

O desempenho analítico da técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) depende fortemente da escolha das condições experimentais, as quais devem ser cuidadosamente estudadas para cada aplicação particular [1]. A aplicação de LIBS para a análise de espécies minerais em amostras de solos requer um conhecimento detalhado sobre os parâmetros que influenciam na formação do plasma e sobre as condições apropriadas para a coleta dos dados [2]. No presente trabalho as variáveis, potência do laser (PL), o tempo de espera para o início da aquisição do sinal de emissão (TE) e tempo de integração do sinal (TI) foram avaliadas. Para isso, planejamentos fatoriais e a metodologia da superfície de resposta foram utilizados com o objetivo de otimizar os parâmetros instrumentais a serem utilizados na análise de amostras de solos. A razão sinal/ruído (S/R) da linha Ca II 393,366 nm, foi utilizada para avaliar a otimização dos parâmetros.

Para a aquisição dos espectros, foi utilizado um sistema LIBS composto por um laser Nd-YAG, operando no segundo harmônico (532 nm), suporte de amostra controlado automaticamente, um espectrômetro echelle e um detector do tipo ICCD.

Uma amostra de solo certificada pelo IAC foi utilizada para a otimização. A temperatura do plasma foi calculada, em cada um dos experimentos executados, e avaliada de acordo com as condições experimentadas.

Resultados e Discussão

Para completa otimização do sistema foram necessários três planejamentos, sendo dois baseados em planejamentos fatoriais do tipo 2³ e o último baseado na metodologia das superfícies de repostas (planejamento em estrela do tipo 2² com ponto central). O primeiro planejamento, o qual teve como objetivo a exploração inicial dos valores das variáveis, já mostrou a grande influência dos parâmetros PL e TE e da interação PL x TE sobre o

aumento de S/R na linha monitorada. Além disso, esses resultados também indicaram a necessidade de se explorar valores menores para essas variáveis.

O segundo planejamento (executado com os níveis reduzidos para as variáveis) resultou em um modelo, no qual TE foi apontada como a variável mais importante do sistema a 95% de confiança. De acordo com o modelo obtido, à medida que TE aumenta de 250 ns para 400 ns observa-se um aumento em S/R. A segunda variável mais influente nesse modelo foi PL, contudo essa variável apresentou influência negativa, ou seja, à medida que PL é aumentada de 29 mJ para 61 mJ redução em S/R é observada.

A análise do comportamento da variável TI nos dois planejamentos anteriores indicaram o valor ótimo de 1μs. Dessa forma, somente PL e TE foram consideradas na etapa final da otimização. Os resultados confirmaram a grande influência da interação entre essas duas variáveis a 95% de confiança, ressaltando a importância do uso de métodos multivariados para otimização. Os valores encontrados como ótimos foram, TE=1120ns e PL=34mJ. Maiores temperaturas e condições mais homogêneas para o plasma foram obtidas próximo às condições ótimas.

Conclusões

A otimização de sistemas LIBS para análise de solos é importante para que os sinais sejam adquiridos sob condições homogêneas de plasma com altas temperaturas. A otimização multivariada parece uma ferramenta bastante adequada por considerar as interações entre as variáveis.

A otimização foi realizada considerando a emissão do Ca e será verificada para outros macro e micro nutrientes do solo com o intuito de se obter uma condição apropriada à determinação simultânea.

Agradecimentos

FAPESP, Fundación Carolina, EMBRAPA e UNIZAR.

¹ Tognoni, E., Palleschi, V., Corsi, M. & Cristoforetti, G.,
Spectrochim. Acta Part B. **2002**, 57,1115.

² Bublit, J., Doëlle, C., Schade, W., Hartmann, A. & Horn, R.,
Europ. J. Soil Sci. **2001**, 52, 305.