

APLICAÇÃO DA TÉCNICA LIBS PARA DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMOSTRAS DE PERCOLADO LÍQUIDO

C.R. Menegatti^{1,*}, B.S. Marangoni², G. Nicolodelli², H. J. I. Filho¹, A. A. P. Xavier³, P. R. Villas-Boas³, D. M. B. P. Milori³

¹ Escola de Engenharia de Lorena - DEBAS, Estrada Municipal do Campinho s/n, CEP: 12602-810, Lorena, São Paulo

² UFMS – Instituto de Física, Av. Costa e Silva, s/nº, CEP 79070-900, Campo Grande, Mato Grosso do Sul

³ EMBRAPA - Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1.452, CEP: 13560-970, São Carlos, São Paulo

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

Resumo: Neste trabalho mostraremos resultados preliminares da aplicação da técnica LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) de pulso simples (SP) e duplo pulso (DP), para detecção simultânea de elementos potencialmente tóxicos em amostras de percolado líquido. As amostras foram contaminadas artificialmente com concentrações específicas dos seguintes elementos: Pb, As, Zn e Mn. Os resultados mostram que é possível resolver as linhas espectrais desses elementos, mesmo em baixas concentrações ($\sim 5 \text{ mg.Kg}^{-1}$) e faz um comparativo entre as linhas medidas com a técnica SP e DP. Com estes resultados esperamos criar curvas de calibração correlacionando as intensidades do LIBS com medidas de concentração de referência feitas pela técnica ICP-OES. O trabalho também tem como objetivo criar um modo mais rápido, robusto e econômico para análises de amostras em comparação com as técnicas tradicionais (ICP-OES e EDS) utilizadas atualmente.

Palavras-chave: LIBS, Duplo Pulso, Pb, As, Zn, Mn, Percolado Líquido.

LIBS APPLICATION FOR MULTIELEMENTARY DETERMINATION OF POTENTIAL TOXIC ELEMENTS IN LANDFILL LEACHATES

Abstract: In this work we will show preliminary results from the application of the single pulse (SP) and double pulse (DP) laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique for simultaneous detection of potential toxic elements in landfill leachates. The samples were artificially contaminated with specific concentrations of the following metals: Pb, As, Zn, Mn. The results show that the spectral lines of these elements can be resolved even at low concentrations ($\sim 5 \text{ mg.Kg}^{-1}$) and compares the sensibility of the SP and DP technique. In the future, we expect to create calibration curves correlating LIBS intensities with reference concentration measurements made by the ICP-OES technique. The work also aims to create a faster, more robust and economical mode for sample analysis compared to the traditional techniques (ICP-OES and EDS) currently used.

Keywords: LIBS, Double Pulse, Pb, As, Zn, Mn, Landfill Leachate.

1. Introdução

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) (Noll, 2012; Hahn et al. 2010, 2012; Zorov et al. 2015) é uma técnica espectroscópica de emissão atômica em que uma nuvem de plasma é gerada pela incidência de um pulso de laser intenso na amostra. Este pulso faz com que átomos e íons desprendidos produzam um espectro que permite a identificação da composição da amostra. A

técnica de LIBS foi adaptada e aprimorada ao longo dos anos para analisar materiais sólidos, líquidos, e gasosos em diversas condições experimentais, e encontramos hoje até mesmo instrumentos portáteis capazes de realizar análises em tempo real. A aplicação de LIBS é tão global que a Agência Espacial Americana (NASA) a utiliza atualmente para análise do solo de Marte.

Atualmente existem diversas técnicas analíticas como por exemplo: espectroscopia de absorção atômica (AAS), espectroscopia de raio-X, espectroscopia de emissão atômica (ICP-AES), e espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS). Com relação a estas técnicas analíticas tradicionais, LIBS apresenta várias vantagens, incluindo a não necessidade de pré-tratamento de amostras, produção de resíduos, micro-destrutividade, micro-invasão, facilidade de aplicação, robustez, versatilidade, capacidade de análise multielementar e outros. LIBS tem sido aplicado em vários campos, incluindo a determinação de metais pesados em amostras agro-ambientais, como solos, fertilizantes e agora, com este trabalho, em percolados líquidos (Menegatti et al. 2017, 2019).

Percolado líquido (chorume) é a fração líquida resultado da decomposição do lixo. O material percolado, proveniente de aterros sanitários pode conter grande quantidade de matéria orgânica recalcitrante e também elementos tóxicos como por exemplo cádmio (Cd), chumbo (Pb) e arsênico (As) tornando-se perigoso para flora e fauna dos arredores. A água de escoamento destes solos pode até contaminar os corpos d'água mais próximos com esses elementos. Assim, para tomar precauções necessárias e avançar com medidas de tratamento, o monitoramento dos solos com relação a presença e concentração desses contaminantes torna-se essencial.

Este trabalho tem como objetivo quantificar o potencial do LIBS em determinar simultaneamente elementos específicos em amostras de percolado líquido. As medidas com o LIBS serão correlacionadas com medidas feitas com ICP-AES de modo a produzirmos curvas de calibração para determinarmos os limites de detecção da técnica para cada elemento. Na apresentação, iremos mostrar resultados preliminares da medida de LIBS nessas amostras. A pré-análise desses dados mostram resultados otimistas criando possibilidades reais para aplicação de LIBS para quantificar as concentrações dos elementos contidos nas amostras. Detalhes sobre esta primeira etapa de análise serão discutidos neste trabalho.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação das amostras

O percolado foi coletado no aterro sanitário de Cachoeira Paulista - São Paulo, preparado e pré-analisado no Laboratório de Absorção Atômica do DEQUI-EEL USP. O LIBS da EMBRAPA está configurado para análise de amostras sólidas em forma de pastilhas, assim visto que a forma natural do percolado é líquida, a amostra original foi preparada seguindo o procedimento a descrito a seguir: (a) primeiro, o percolado líquido foi submetido a um processo de destilação para separar os líquidos voláteis (água e frações N-NH₃) do soluto não volátil, criando um resíduo concentrado semi-sólido; (b) o resíduo foi então seco numa estufa a 120 ° C durante 40 min, de modo a reduzir a massa do líquido residual para aproximadamente 2% do valor inicial, aumentando assim em 50 vezes as concentrações de solutos na amostra; (c) a concentração dos elementos: Mn, As, Pb e Zn no resíduo foram determinadas por análise de ICP - OES utilizando o equipamento Perkin Elmer Optima 8000; (d) foi verificado que a concentração destes elementos estava abaixo do limite de detecção do equipamento, assim foram adicionados a amostra concentrações conhecidas dos mesmos criando um conjunto de amostras artificialmente contaminadas no intervalo de 400 a 5 mg.Kg⁻¹.

2.2. Setup Experimental

O LIBS utilizado possui dois lasers pulsados, um gerador de delay e espectrômetro. Na técnica SP, basicamente um pulso de laser (modelo Nd: YAG Q-switched -Quantel, Brillant) incide na amostra criando um plasma muito aquecido (~ 10.000 K), como exemplo temos a Figura 1. Na

técnica DP, um segundo pulso de laser é adicionado ao setup, seu pulso é sincronizado com o primeiro laser de modo a atingir o plasma reaquecendo-o. Em ambas as técnicas conforme o plasma esfria seus átomos e íons vão emitindo fótons em comprimento de onda específicos que são coletados pelo espectrômetro (modelo: Echelle -Aryelle Butterfly, LTB Laser Techniki Berlin). Neste espectrômetro podemos medir comprimentos de onda que vão de 180 a 800 nm com precisão de 10 pm. O gerador de delay serve para criar um atraso (*delay*) entre a geração do plasma e o momento da detecção e também um atraso entre os pulsos no caso do LIBS DP (*interpulse delay*), permitindo eliminar ruídos causados pela radiação contínua de fundo melhorando a relação sinal/ruído do LIBS. Em nossas medidas os *delays* para o LIBS SP e DP foram: 200 e 1200 ns para região do UV e Visível respectivamente. Para o LIBS DP foi utilizado um *interpulse delay* de 500 ns.

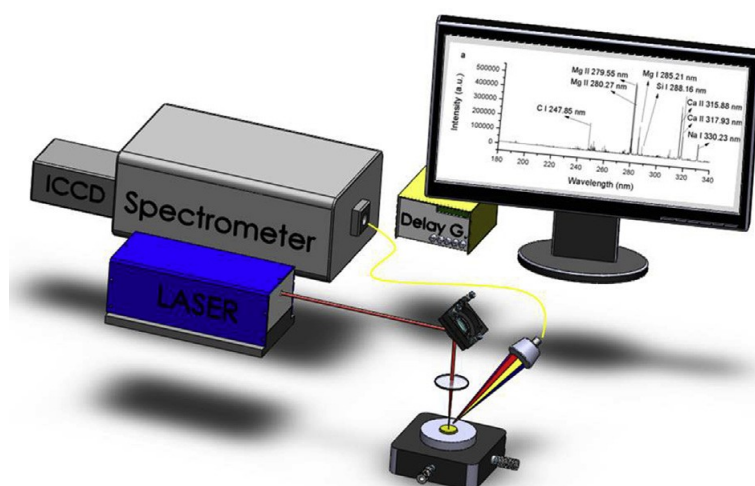


Figura 1: Aparato experimental do LIBS.

3. Resultados e Discussão

Os resultados preliminares (Figura 2) mostram as principais linhas dos elementos Mn, Zn, As e Pb medidos com o LIBS SP (linha tracejada) e LIBS DP (linhas sólida). Outras linhas também foram observadas nos espectros, são elas: MnII 259,37 e 260,56 nm; ZnI 213,85 nm e AsI 234,98 nm. As linhas de emissão mostradas na figura 2 foram obtidas pelas medidas nas amostras de maior concentração ($\sim 400 \text{ mg.Kg}^{-1}$). Nelas podemos observar um aumento de sensibilidade entre as duas técnicas DP e SP por pelo menos um fator de 2,5. Estas mesmas linhas foram observadas para concentrações de até 5 mg.Kg^{-1} , com a técnica DP, e 25 mg.Kg^{-1} , com a técnica SP. Todas os espectros foram obtidos a partir de condições otimizadas para o delay time e delay interpulse (no caso do LIBS DP). A figura 3 mostra um exemplo do efeito do delay time nas medidas com LIBS SP para região do visível, neste caso específico temos a linha do PbI 405,78 nm em destaque. Observamos uma expressiva melhora da relação sinal/ruído para delays em torno de 1250 ns. Outras medidas e detalhes serão mostrados na apresentação.

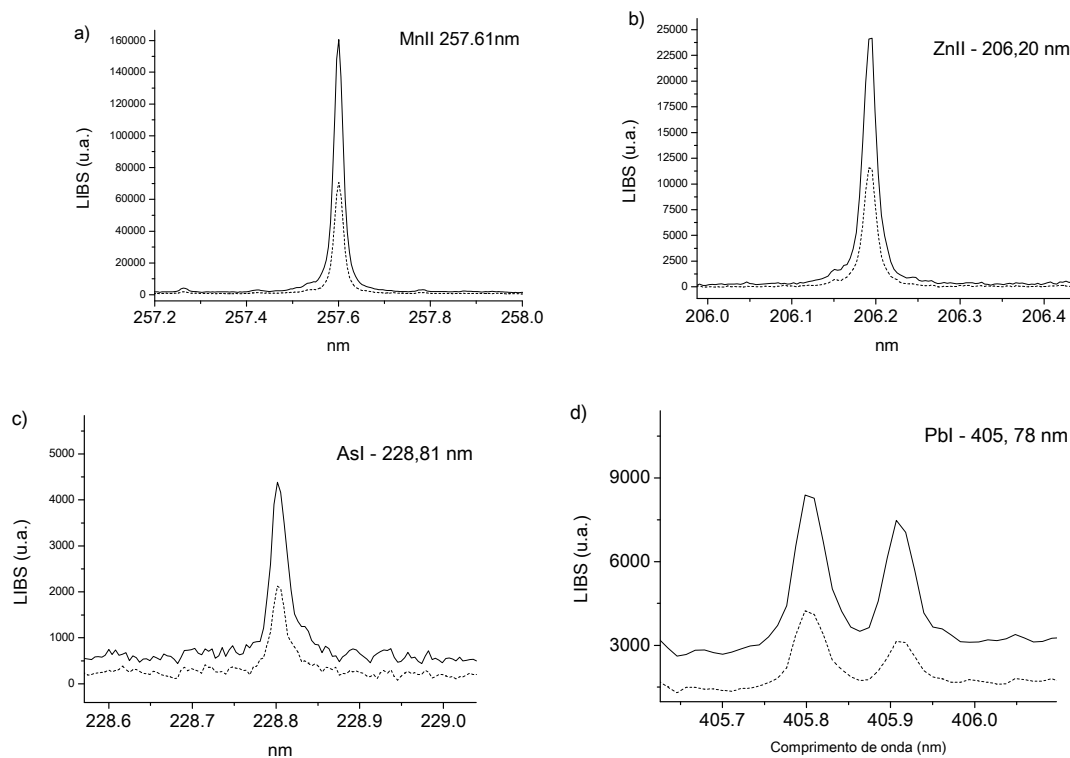


Figura 2: Linhas de emissão dos elementos a) Mn, b) Zn, c) As e d) Pb medidos com o LIBS SP (linha tracejada) e LIBS DP (linhas sólida).

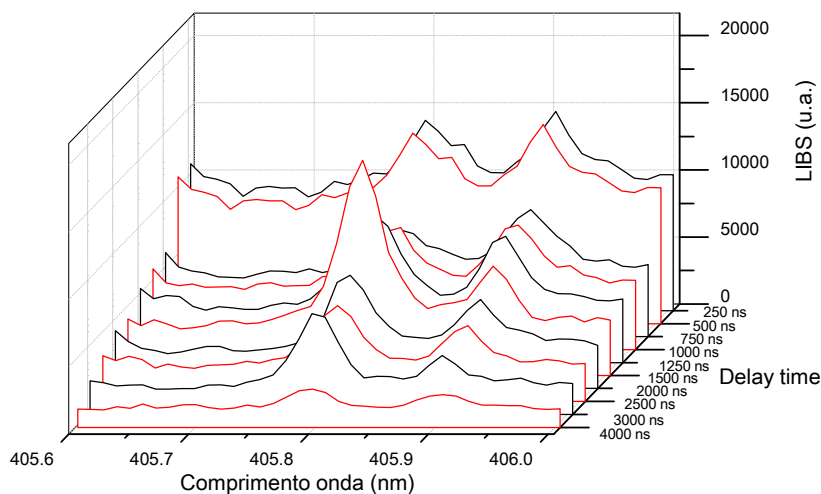


Figura 3: Espectro do LIBS SP em função do delay time na região do visível. Linha de emissão em destaque: PbI 405,78 nm.

4. Conclusões

Neste trabalho foram apresentados resultados preliminares para uma possível quantificação multielementar de elementos potencialmente tóxicos em amostras de percolados líquidos. As linhas de emissão dos 4 elementos puderam ser medidas simultaneamente em praticamente todo o intervalo de concentrações proposto 400 a 5 mg.Kg⁻¹ com a técnica DP. Um modelo

multivariacional está sendo desenvolvido para produzirmos uma curva de calibração e determinarmos o limite de detecção do LIBS na matriz de percolado. Considerando que as amostras sólidas analisadas no LIBS estão concentradas por um fator de 50, esperamos ser capazes de obter LODs abaixo dos VPNs estabelecidos para cada metal.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (2017/19248-3) e CNPq (461743/2014-0, 312376/2017-0, 150087/2017-9) pelo suporte financeiro para este trabalho.

Referências

- Hahn D.W., Omenetto N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community. *Appl. Spectrosc.* **64**, 335A–366A (2010)
- Hahn D.W., Omenetto N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. *Appl. Spectrosc* **66**, 347–419 (2012)
- Menegatti C.R., Nicolodelli G., Senesi G.S., da Silva O.A., Filho H.J.I., Villas Boas P.R., Marangoni B.S., Milori D.M.B.P. Semiquantitative analysis of mercury in landfill leachates using double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Opt* **56**, 3730–3735 (2017)
- Menegatti C.R., Nicolodelli G., Senesi G.S., da Silva O.A., Filho H.J.I., Villas Boas P.R., Marangoni B.S., Milori D.M.B.P. Evaluation of LIBS under controlled atmosphere to quantify Cadmium at low concentration in landfill leachates. *Applied Physics B* (2019) 125:74
- Noll R. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (Springer, Berlin, 2012)
- Zorov N.B., Popov A.M., Zaytsev S.M., Labutin T.A. Russ. Qualitative and quantitative analysis of environmental samples by laser-induced breakdown spectrometry. *Chem.Rev.* **84**, 1021–1050 (2015)