



MODELAGEM MULTIVARIADA DE ESPECTROS LIBS PARA DETECÇÃO DE TRAÇO DE COBRE EM AMOSTRAS DE SOLO

M.A. de M. Franco¹, M. Campos¹, P.R. Villas-Boas¹, D.M.B.P. Milori¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, mac27_91@hotmail.com, marcelobtu@gmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br

Resumo: A espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica analítica que permite identificar e, se devidamente calibrada, quantificar qualquer elemento químico. Porém, para alguns elementos como cobre em solo, sua detecção é difícil devido ao limite da técnica. Neste trabalho, avaliamos a possibilidade da técnica em estimar a concentração de cobre em amostras de solos utilizando linhas de emissão de outros elementos. Foram utilizadas 59 amostras de solos coletadas em todo o país, e as concentrações de cobre foram inferiores a 20 ppm. Nessa concentração, o equipamento LIBS utilizado para as medições não detectou as principais linhas de emissão do cobre em 319,14 e 324,75 nm. Para superar essa dificuldade, aplicamos algoritmos de suavização e correção de linha de base no espectro compreendido na região entre 292 e 380 nm, construindo um modelo de regressão com os espectros corrigidos. O coeficiente de correlação, obtido pela validação cruzada *Leave-One-Out*, foi de 0,97 com imprecisão de 20% entre o valor predito pelo modelo e o valor real medido pelo ICP. Esse resultado indica que, mesmo quando o elemento a ser analisado não pode ser diretamente detectado pela técnica LIBS, ele pode ser estimado de forma semiquantitativa pelas linhas de emissão de outros elementos, provavelmente pela razão estequiométrica.

Palavras-chave: LIBS, Indução a Laser, cobre, linha de base, traço.

MULTIVARIATE MODELING OF LIBS SPECTRA FOR DETECTION OF TRACE COPPER IN SOIL SAMPLES

Abstract: The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an analytical technique that can identify and, if properly calibrated, quantify any chemical element. However, for some elements like copper, its identification is hard due to the limit of the technique. In this work, we assessed the possibility of the technique in estimating the concentration of copper in soil samples using emission lines of other elements. A total of 59 soil samples collected across the country were used, and their copper concentrations were less than 20 ppm. At this concentration, the equipment used for LIBS measurements detected no major copper emission lines (lines 319.14 and 324.75 nm). To overcome this difficulty, we applied smoothing and baseline correction methods in the spectral region comprised between 292 and 380 nm, building a regression model with the corrected spectra. The correlation coefficient, obtained by cross-validation *Leave-One-Out*, was 0.97 with error of 20% between the value predicted by the model and the value measured by ICP. This result indicates that, even when the element to be analyzed cannot be directly detected by LIBS technique, it can be estimated semiquantitatively by the emission lines of other elements, probably by the stoichiometric ratio.

Keywords: LIBS, copper, baseline correction, trace.

1. Introdução

A espectroscopia de emissão de plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica de análise química multi-elementar largamente empregada nos últimos anos com potencial de análise *in situ* (CREMERS, D. A. 2006). A procura por essa técnica tem aumentado significativamente devido ao desenvolvimento recente de espectrômetros de alta resolução com tamanhos reduzidos, os quais operam em banda espectral ampla, permitindo, assim, análise de quase todos os elementos químicos simultaneamente. A redução no tamanho dos instrumentos permitiu rápido crescimento do uso da LIBS na quantificação elementar de amostras em qualquer estado: sólido, líquido ou gasoso. A técnica ainda tem grande potencial para aplicação direta no campo, por não exigir preparo das amostras com reagentes e ser sustentável, pois gera pouca quantidade de resíduo (NOLL, REINHARD et al., 2006). Por estes motivos, a LIBS constitui uma técnica promissora para análise direta de solos *in situ* e tem sido largamente utilizada para análises qualitativas e, em alguns casos, quantitativas de nutrientes (HUSSAIN et al., 2007), contaminantes (PANDHIJA et al., 2013), concentração de carbono (da SILVA et al., 2008), e metais pesados em solos (CAPITELLI et al., 2002), dentre outros.

Entretanto, a técnica apresenta dificuldades quanto à correção da linha de base dos espectros, devido à alta temperatura do plasma, aos efeitos de matriz e à heterogeneidade da superfície da amostra, o que acrescenta interferência não linear aos espectros (CREMERS, D.A. 2006). Além disso, a sensibilidade do sistema LIBS utilizado neste trabalho não permite detectar traços de alguns elementos químicos. Recentemente, com a evolução dos computadores, vários métodos e algoritmos foram propostos para corrigir a linha de base e, com isso, permitir construir modelos multivariados para predição de traços de elementos químicos em solos. Neste trabalho, avaliamos a possibilidade de quantificar cobre com concentração inferior a 20 ppm em amostras de solos utilizando a técnica LIBS. Como nessas concentrações as linhas de emissão do cobre não são detectáveis no sistema LIBS empregado, testamos o princípio de quantificar esse elemento através de linhas de emissão de outros. Para chegar a esse resultado, utilizamos métodos de correção de linha de base e regressão multivariada, conforme apresentados a seguir.

2. Materiais e Métodos

2.1. Solos

As 59 amostras de solo analisadas neste trabalho são provenientes de diversas regiões produtivas do Brasil e foram fornecidas pelo IAC (Instituto Agrônomo de Campinas). A quantidade de cobre total contida nas amostras de solo foi medida pela técnica de referência ICP-OES. Para análise da técnica LIBS, foram produzidas pastilhas com pressão de 8 ton a partir das amostras secas à temperatura ambiente e homogêneas a 100 mesh.

2.2. LIBS

A LIBS (MARGOSHES, 1968) consiste em utilizar plasma gerado por pulsos de laser de alta potência para estudar os elementos químicos presentes na amostra. Esta técnica permite medidas quantitativas e qualitativas da composição química de qualquer tipo de material, independente de seu estado físico. As medidas foram realizadas com um equipamento LIBS de bancada da Embrapa Instrumentação, modelo LIBS2500+ da Ocean Optics, equipado com Laser de Nd:YAG operando em 1064 nm e 50 mJ de potência por pulso, tempo de atraso de 2 μ s entre o disparo e a coleta do espectro, tempo de integração de 1 ms. O sistema foi ajustado de tal forma a permitir quantificar vários elementos de interesse no solo, inclusive o carbono, que é leve só é detectável quando o plasma ainda está quente, com temperatura em torno de 10^4 K. Por esse motivo, a linha de base dos espectros é pronunciada, o que dificulta a construção de modelos de calibração. Para superar tal dificuldade, utilizamos métodos de correção de ruídos aleatórios e de linha de base, conforme descritos a seguir.

2.3. Modelos estatísticos e de calibração

A análise dos dados foi feita aplicando-se o filtro de suavização *Savitzky-Golay* (SAVITZKY; GOLAY, 1964), o qual aumenta a relação sinal/ruído dos espectros sem distorcer significativamente o sinal. Isto é conseguido a partir de uma convolução de sucessivos subconjuntos de pontos de dados adjacentes com um polinômio através do método de mínimos quadrados lineares. Em seguida, foi aplicado método de correção de linha de base *Top Hat* (GIBB, 2012) nos espectros suavizados. Este método é estruturado a partir de uma transformada de Fourier da intensidade do espectro, que extrai pequenos elementos e detalhes dos dados dos espectros que são mais relevantes que aqueles de sua proximidade.

Após essas correções, o método de regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLSR) (MARTINS, 1996) foi utilizado para construção de um modelo de calibração dos espectros LIBS para predição de cobre total nas amostras. Este método foi utilizado porque reduz a dimensão das variáveis de entrada, maximizando a correlação entre elas com a variável resposta. O modelo de calibração foi testado com a validação cruzada *Leave-One-Out* (LOO), que consiste em calibrar o modelo com N-1 amostras e testar aquela que ficou de fora, onde N é o número total de amostras (neste caso, N = 59). O processo é então repetido N-1 vezes até que todas as amostras são testadas.

3. Resultados e discussão

O estudo foi realizado na região espectral de 292-380 nm, a qual corresponde ao segundo espectrômetro do sistema LIBS empregado, por compreender as principais linhas de cobre: 319,14 e 324,75 nm, que não são identificadas no equipamento. A Figura 1 apresenta o espectro LIBS médio de uma amostra sem correção de linha de base (a) e com correção (b), através do método *Top Hat*. Esse método e o filtro de suavização foram otimizados através do algoritmo Nelder and Mead (NOEDAL; WRIGH, 1999) e permitiram melhorar a definição dos picos dessa região espectral. Conforme mostra a Figura 1, o espectro foi corrigido satisfatoriamente: sem distorções e deformações espectrais, nem sub e sobre-ajuste da linha base. Foi feita construção do modelo PLSR com o espectro LIBS corrigido, e a correlação dos resultados preditos com a medida de referência, através da validação LOO foi 0,97, com RMSE de 20%. A correlação entre a predição realizada pelo modelo PLSR e as medidas de referência pode ser visualizada na Figura 2.

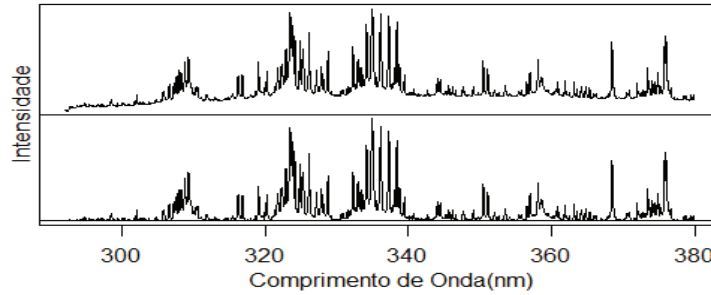


Figura 1. Espectros LIBS com correção (abaixo) e sem correção (acima) de linha de base.

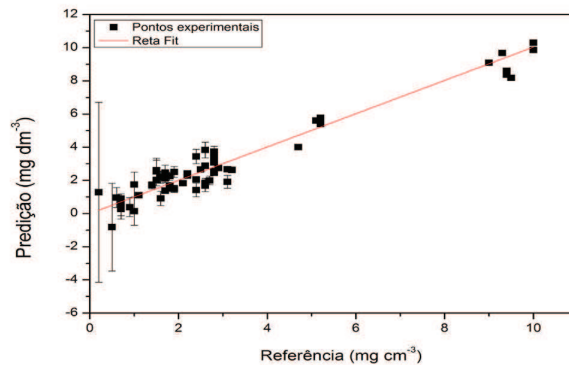


Figura 2. Correlação entre predição do modelo PLSR com a medida de referência ICP para traço de cobre nas amostras de solo.

Entretanto, o método de correção de linha de base utilizado não apresentou a eficiência desejada, já que, mesmo com a otimização dos parâmetros, a linha de base não foi totalmente corrigida (Figura 3). Para que a correção da linha de base fosse totalmente resolvida, a correlação entre a intensidade de cada ponto espectral e o teor de cobre deveria oscilar em torno do zero, o que não ocorre na Figura 3. Mesmo assim, ainda nessa figura é possível notar vários picos e vales que podem corresponder à emissão de outros elementos e que contribuem positiva ou negativamente no modelo de calibração gerado. Esse resultado sugere, portanto, que a razão estequiométrica do cobre com outros elementos pode estar contribuindo para o modelo de regressão. Além disso, na região próxima aos picos do cobre em 319,14 e 324,75 nm, a correlação é alta e positiva, o que dá indícios da possível contribuição desse elemento no modelo de calibração.

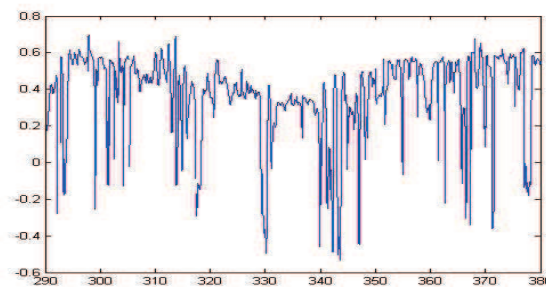


Figura 3. Correlação ponto a ponto entre o espectro LIBS e o teor de cobre.

4. Conclusão

Este trabalho visou estimar o teor de cobre em amostras de solo a partir das linhas de outros elementos químicos. Pelo fato de haver apenas traços de cobre nas amostras, o espectrômetro não conseguiu detectar as linhas desse elemento, devido ao seu limite de detecção, tornando difícil o seu estudo. Por causa disso, foi construído um modelo de regressão linear multivariado para a região espectral 292–380 nm após a correção de linha de base. A correlação entre o teor de cobre medido pela técnica de referência e as predições do modelo LIBS foi de 0,97, com imprecisão de 20%. Somado a isso, os resultados de correlação ponto a ponto entre os pontos espectrais e os

seus teores de cobre indicam que pode haver contribuição das linhas 319,14 e 324,75 nm de cobre no modelo de calibração.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1) e à Embrapa (projeto 04.11.10.004.00.03.001) pelo apoio financeiro.

Referências

- CAPTELLI, F.;COLAO,F;PROVENZANO,M.R;FANTONI,R . Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy. v. 106, n. 1, p. 45-62, 2002
- DA SILVA, ROBSON M.;MILORI,D.M.B.P. Total carbon measurement in whole tropical soil sample. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 63, n. 10, p. 1221-1224, 2008.
- GIBB, SEBASTIAN; KORBINIAN STRIMMER. MALDIquant: a versatile R package for the analysis of mass spectrometry data. *Bioinformatics*, v. 28, n. 17, p. 2270-2271, 2012.
- GONDAL, M. A.; HUSSAIN, T. Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy. *Talanta*, v. 71, n. 1, p. 73-80, 2007.
- MARGOSHES, MARVIN; SCRIBNER, BOURDON F. Emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 40, n. 5, p. 223R-246r, 1968.
- MARTINS, G.A; FONSECA, J. S. Curso de estatística. Atlas, 6ª Edição, 1996.
- NOLL, REINHARD;BETTE,H.; BRYSCH, A. Laser-induced breakdown spectrometry—applications for production control and quality assurance in the steel industry.*Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 56, n. 6, p. 637-649, 2001.
- NOCEDAL, J.; WRIGHT, S. J. Conjugate gradient methods. Springer New York, 2006.
- PANDHIJA, S; RAI,N.K. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS. *Applied Physics B*, v. 98, n. 1, p. 231-241, 2010.
- RADZIEMSKI, L. J.; LOREE,T.R. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Analytical chemistry*, v. 55, n. 8, p. 1246-1252, 1983.
- SAVITZKY, Abraham; GOLAY, Marcel JE. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical chemistry*, v. 36, n. 8, p. 1627-1639, 1964.