

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

GABRIEL LORENCIL DE ALMEIDA SERAFIM

**Avaliação da potencialidade da espectrometria de emissão
óptica com plasma induzido por laser na análise de
material geológico.**

Versão Corrigida da Dissertação

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 17/01/2023

GABRIEL LORENCIL DE ALMEIDA SERAFIM

**Avaliação da potencialidade da espectrometria de emissão
óptica com plasma induzido por laser na análise de
material geológico.**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Ciências (Química)*

Orientadora:

Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

SS481a Serafim, Gabriel Lorencil
Avaliação da potencialidade da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser na análise de material geológico. / Gabriel Lorencil Serafim. - São Paulo, 2023.
49 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Nomura, Cassiana

1. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser. 2. LIBS. 3. Nióbio. 4. Zircônio. 5. Material Geológico. I. T. II. Nomura, Cassiana, orientador.



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Avaliação da potencialidade da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser na análise de material geológico"

GABRIEL LORENCIL DE ALMEIDA SERAFIM

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - no Programa de Química.

APROVADO(A) POR:

**Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura
(Orientadora e Presidente)**

**Profa. Dra. Juliana Naozuka
UNIFESP**

**Dra. Danielle Polidório Intima
SABESP**

**SÃO PAULO
30 de março de 2023**

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura pela amizade, paciência e sobretudo pela excelente orientação!

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela oportunidade oferecida.

À minha família, meus pais e meus avós pelo apoio constante.

À minha esposa Nathalia por estar sempre ao meu lado me incentivando e me apoiando.

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira pelos ensinamentos.

Aos professores Dr. Jorge César Masini, Dr. Mauro Bertotti e Dra. Silvia Helena Pires Serrano, pelas contribuições dadas ao comporem a banca de qualificação desse trabalho.

Aos amigos que fazem ou fizeram parte do Grupo de Análises e Pesquisas em Espectrometria (GAPE): Lucas, Alexandrina, Alexandre, Gislayne, Dayron e Aline pela amizade, convívio, e ajuda dada por toda essa experiência.

Aos funcionários do Instituto de Química, principalmente aos da Secretaria de Pós-Graduação.

À técnica Luciana, pela amizade e disponibilidade em me ajudar sempre que foi preciso.

Ao CNPq pela bolsa concedida. À CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Muito obrigado!

RESUMO

SERAFIM G. L. A. **Avaliação da potencialidade da espectrometria de emissão óptica na análise de material geológico.** 2022. 49 pg. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Devido às características refratárias das amostras com elevado teor de silicatos como rochas e escórias, a sua dissolução requer o uso de ácidos concentrados, alta pressão e temperatura. Nessa situação, o uso de uma técnica que possibilita análise direta dessas amostras se mostra como uma ótima alternativa. A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) vem se tornando uma técnica muito atrativa e bastante explorada na análise química por possibilitar a análise de amostras sólidas dispensando a conversão delas em solução. Apesar disso, a análise quantitativa ainda é considerada o “calcanhar de Aquiles” da técnica, devido à complexidade dos processos de interação entre o laser e as amostras que causam efeitos de matriz indesejados. Assim o trabalho propõe investigar diferentes formas de técnicas de calibração para possibilitar a análise quantitativa de Zircônio e Nióbio por LIBS, para tal foi utilizado como técnica de preparo de amostra a diluição em pastilha fundida, também foi realizada uma otimização instrumental comparando a relação do sinal com razão entre a área integrada do sinal de emissão com o sinal de fundo (SBR). Após a otimização foi determinado que a melhor condição instrumental seria de diâmetro de focalização de 85 μ m, energia de pulso 20mJ, tempo de atraso de 0,1 μ s e o número de pulsos igual a 660 para ambos os analitos. Foram testados métodos de calibração externa e calibração por adição de padrão, assim como o uso de padrão interno, sendo a calibração externa com uso de padrão interno a técnica que melhor demonstrou resultados para determinação de ambos os elementos com uma taxa e recuperação de 100% e 102% para o Nióbio e o Zircônio respectivamente.

Palavras-chave: espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser, LIBS, nióbio, zircônio, material geológico

ABSTRACT

SERAFIM G. L. A. **Evaluation of potentiality of laser-induced breakdown spectrometry on geological material analysis 2022.** 49pg. Masters Thesis - Graduation Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Due to the refractory characteristics of samples with a high content of silicates such as rocks and slag, their dissolution requires the use of concentrated acids, high pressure and temperature. In this situation, the use of a technique that allows direct analysis of these samples proves to be a great alternative. Laser-induced plasma optical emission spectrometry (LIBS) has become a very attractive and widely explored technique in chemical analysis because it enables the analysis of solid samples without the need to convert them into solution. Despite this, quantitative analysis is still considered the “Achilles heel” of the technique, due to the complexity of the interaction processes between the laser and the samples that cause unwanted matrix effects. Thus, the work proposes to investigate different forms of calibration techniques to enable the quantitative analysis of Zirconium and Niobium by LIBS, for this purpose dilution in molten tablet was used as a sample preparation technique, an instrumental optimization was also performed comparing the signal ratio between the integrated area of the emission signal and the background signal (SBR). After optimization, it was determined that the best instrumental condition would be a focusing diameter of 85 μ m, pulse energy of 20mJ, delay time of 0.1 μ s and the number of pulses equal to 660 for both analytes. External calibration and standard addition calibration methods were tested, as well as the use of an internal standard, with external calibration using an internal standard being the technique that best demonstrated results for the determination of both elements with a rate and recovery of 100% and 102% for Niobium and Zirconium respectively.

Keywords: Laser-induced breakdown spectroscopy, Niobium, Zirconium, Geological material

GLOSSÁRIO

CRM: Material de Referência Certificado, *Certified Reference Material*

F AAS: Espectrometria de Absorção Atômica, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

ETV-ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica, *Electrothermal Vaporisation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

ETV-ICP-MS: Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica, *Electrothermal Vaporisation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

HR CS FAAS: espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, *high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry*

ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

ICP-MS: Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

IS-MEC: Calibração multi energética com uso de padrão interno, *Internal standard Multi energy calibration*

LIBS: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser, *Laser-Induced Breakdown Spectrometry*

LA-ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com ablação a laser, *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

LA-ICP-MS: Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com ablação a laser, *Laser Ablation Inductively Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

MEC: Calibração multi-energética, *Multi energy calibration*

MIP-OES: espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas, *Microwave-induced plasma optical emission spectrometry*

PIB: Produto interno bruto, *Gross Domestic Product*

SBR: Razão entre a área integrada do sinal de emissão do analito e do sinal de fundo, *Signal-to-Background Ratio*

SS-GF AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite e análise direta de sólidos, *Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

UV-Vis: Ultravioleta-Visível, *Ultraviolet-Visible*

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Esquema de um espectrômetro LIBS (Fonte: www.appliedphotonics.co.uk) 18
- Figura 2 – Número de publicações por título incluindo LIBS em 29/03/2023, gráfico retirado de <https://www.webofscience.com/> 20
- Figura 3 – Espectro de MEC para seleção das melhores linhas de Zr, após remoção dos outliers 30
- Figura 4 – Otimização do parâmetro “energia por pulso” para as linhas (a) Zr (I) 468,780 nm, (b) Zr (II) 369,871 nm, (c) Nb (I) 405,894 nm e (d) Nb (II) 295,088 nm em que (—■—) representa a área integrada do pico correspondente e (—■—), a relação sinal-sinal de fundo (SBR) para cada condição da otimização. A seta indica o parâmetro escolhido 31
- Figura 5 – Otimização do parâmetro “número de pulsos” para as linhas (a) Zr (I) 468,780 nm, (b) Zr (II) 369,871 nm, (c) Nb (I) 405,894 nm e (d) Nb (II) 295,088 nm em que (—■—) representa a área integrada do pico correspondente e (—■—), a relação sinal-sinal de fundo (SBR) para cada condição da otimização, estando fixa a otimização de energia em 20 mJ/pulso. A seta indica o parâmetro escolhido 33
- Figura 6 – Gráfico que representa a emissão do continuum após a incidência do laser na amostra e os intervalos de emissão de linhas iônicas, atômicas e moleculares 34
- Figura 7 – Otimização do parâmetro “tempo de atraso” para as linhas (a) Zr (I) 468,780 nm, (b) Zr (II) 369,871 nm, (c) Nb (I) 405,894 nm e (d) Nb (II) 295,088 nm em que (—■—) representa a área integrada do pico correspondente e (—■—), a relação sinal-sinal de fundo (SBR) para cada condição da otimização, estando fixa a otimização de energia em 20 mJ/pulso e 536 pulsos. A seta indica o parâmetro escolhido 34
- Figura 8 – Representação da variação de diâmetro de focalização em sistemas LIBS 36
- Figura 9 – Otimização do parâmetro “diâmetro de focalização” para as linhas (a) Zr (I) 468,780 nm, (b) Zr (II) 369,871 nm, (c) Nb (I) 405,894 nm e (d) Nb (II) 295,088 nm em que (—■—) representa a área integrada do pico correspondente e (—■—), a relação sinal-sinal de fundo (SBR) para cada condição da otimização, estando fixa a otimização de energia em 20 mJ/pulso, 536 pulsos e tempo de atraso de 0,5 μ s. A seta indica o parâmetro escolhido 36
- Figura 10 – Curva de calibração externa para (a) Zr (II) 339,197 nm, (b) Zr (II) 343,823 nm, de 0,1% a 0,5% 38

Figura 11 – Curva de calibração externa com uso de padrão interno para (a) Zr (II) 339,197 nm com B (I) 249,677 nm como padrão interno, (b) Zr (II) 343,823 nm com B (I) 249,677 nm como padrão interno, (c) Zr (II) 339,197 nm com Li (I) 610,354 nm como padrão interno, e (d) Zr (II) 343,823 nm com Li (I) 610,354 nm como padrão interno38

Figura 12 – Curva de calibração por adição de padrão sem e com uso de padrão interno para (a) Zr (II) 343,823, (b) Zr (II) 343,823 nm com B (I) 249,677 nm como padrão interno, e (c) Zr (II) 343,823 nm com Li (I) 610,354 nm como padrão interno40

Figura 13 – Curva de calibração externa para (a) Nb (I) 407,973 nm, (b) Nb (I) 410,092 nm, de 0,1% a 0,5%41

Figura 14 – Curva de calibração externa com uso de padrão interno para (a) Nb (I) 407,973 nm com B (I) 249,677 nm como padrão interno, (b) Nb (I) 410,092 nm com B (I) 249,677 nm como padrão interno, (c) Nb (I) 407,973 nm com Li (I) 610,354 nm como padrão interno, e (d) Nb (I) 410,092 nm com Li (I) 610,354 nm como padrão interno42

Figura 15 – Curva de calibração por adição de padrão sem e com uso de padrão interno para (a) Nb (I) 410,092 nm, (b) Nb (I) 410,092 nm com B (I) 249,677 nm como padrão interno, e (c) Nb (I) 410,092 nm com Li (I) 610,354 nm como padrão interno43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição teórica dos pellets para a calibração externa e as curvas de calibração de adição padrão	29
Tabela 2 – Resultados da calibração externa de Zr com e sem padrão interno, com coeficiente linear e taxa de recuperação	40
Tabela 3 – Resultados da calibração externa de Nb com e sem padrão interno, com coeficiente linear e taxa de recuperação	43

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1.	Análise direta de sólidos	17
2.2.	A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)....	18
2.3.	Materiais geológicos.....	23
3.	OBJETIVOS.....	25
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1.	Instrumentação.....	26
4.2.	Padrões, amostras e reagentes	26
5.	Parte experimental	27
5.1.	Confecção das pastilhas fundidas	27
5.2.	Medições por LIBS.....	27
5.3.	Confecção dos padrões para construção das curvas de calibração visando à determinação de Nb e Zr	28
5.3.1.	Calibração externa e calibração com adição de padrão.....	28
5.3.1.	Calibração multi-energética (MEC).....	29
6.	Resultados e discussão.....	30
6.1.	Otimização dos parâmetros instrumentais.....	30
6.1.1.	Escolha das linhas espectrais.....	30
6.1.2.	Energia por pulso.....	31
6.1.3.	Número de pulsos.....	32
6.1.4.	Tempo de atraso.....	33
6.1.5.	Diâmetro de focalização.....	35
6.3.	Análise de Zr por calibração externa e por adição de padrão.....	37

6.4.	Análise de Nb por calibração externa e por adição de padrão.....	41
7.	Conclusões.....	45
8.	Referências.....	46

1. INTRODUÇÃO

A análise química é uma importante atividade dentro das ciências pois nos possibilita explicar as suas propriedades. O conhecimento acerca da composição elementar é uma necessidade real e por isso, o desenvolvimento de novos métodos e instrumentos para essa finalidade não param de crescer. Dentre os diversos tipos de amostras, cujo interesse é a determinação elementar, grande parte encontra-se na forma sólida. A análise desse tipo de amostra não é trivial pois, em geral, elas precisam ser convertidas na forma de solução, por meio de tratamento de amostra via seca, via úmida, lixiviação ou fusão, antes de serem levadas à análise instrumental [KRUG, 2019]. Embora muitos desses procedimentos sejam eficientes, eles são onerosos e podem levar alguns minutos a várias horas para serem realizados. Há ainda o risco de ocorrência de erros aleatórios como contaminações ou perdas por volatilização, degradando a qualidade dos resultados analíticos. A dificuldade é ainda maior quando se trata da decomposição de amostras com características refratárias como é o caso de amostras geológicas.

Nesse contexto, a possibilidade de obter a informação química diretamente das amostras sólidas sem a necessidade de convertê-la em solução parece ser uma boa alternativa devido a uma série de vantagens, entre elas o aumento da frequência analítica já que o tratamento da amostra é simplificado; menor manipulação leva à diminuição dos riscos de contaminação e/ou perdas do analito; maior segurança ao analista pelo fato de dispensar uso de reagentes tóxicos ou corrosivos; minimização da geração de resíduos; aumento da detectabilidade já que amostras não são diluídas; possibilidade de gerar informação química a partir de pequena quantidade de amostra (em torno de microgramas) e por fim, a possibilidade de análises in loco devido à disponibilidade de instrumentos portáteis [JACKSON, 1999 e KURFURST, 1998]. Dentre os métodos de análise direta, destaca-se a LIBS cuja instrumentação envolve um laser para efetuar a ablação da amostra, criando um microplasma induzido onde ocorre a excitação dos átomos que emitem radiação eletromagnética característica de cada elemento/composto que é coletado por uma fibra óptica e levado ao espectrômetro. É uma ferramenta poderosa na análise de sólidos, sobretudo pela sua característica multielementar e disponibilidade de instrumentos portáteis. Apesar disso, LIBS é conhecida pela sua dificuldade em aplicá-la em

análises quantitativas de amostras complexas, face à complexidade na interação entre laser e amostra.

Nessas situações, o uso de adequada estratégia de calibração aliada à otimização dos parâmetros instrumentais é imperativo. Nos itens a seguir estão apresentados importantes informações da literatura acerca de métodos da análise direta de sólidos, em especial a LIBS que é a ferramenta empregada no desenvolvimento desse trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Análise direta de sólidos

Técnicas de análise direta de sólidos apresentam como característica comum a possibilidade de minimizar ou dispensar a etapa de decomposição de amostras, que em geral, é a etapa mais crítica, custosa e demorada de uma análise química [KRUG, 2019]. Como resultado da minimização da manipulação, destaca-se o aumento da frequência analítica assim como a diminuição de erros de análise muito comuns em situações que envolvem elevada manipulação da amostra. A capacidade micro analítica é outra característica comum às técnicas de análise direta, pois várias delas possibilitam extrair informações químicas a massas de amostras muito pequenas, da ordem alguns microgramas, podendo chegar a fentogramas, sendo considerado, em alguns casos, técnicas quasi não destrutivas [GIANNAKARIS, 2021]. Embora isso pareça ser uma grande vantagem, ela esconde uma série de dificuldades, entre elas a geração de resultados de baixa precisão, natural reflexo da heterogeneidade em microescala de amostras sólidas [DE CARVALHO, 2015b]. Nesses casos, é comum amostras precisem ser homogeneizadas, sendo a moagem o procedimento comumente empregado, pois, em geral, a homogeneidade é assegurada pela estreita distribuição do tamanho de partículas, preferencialmente inferiores a 10 μm [KURFÜRST, 1998 e ZEISLER, 1998]. No entanto, essa não deve ser uma regra geral, pois a relação entre a homogeneidade e o tamanho de partículas depende da natureza da matriz. Por exemplo, nas análises diretas de amostras de dióxido de titânio, os melhores resultados foram obtidos para diâmetros médios de partículas inferiores a 25 μm [FULLER, 1981]. Por outro lado, para determinações elementares em rochas, as melhores precisões foram observadas quando as amostras foram moídas até um tamanho de partícula que variou de 0,3 a 25 μm [NAKAMURA, 1992].

Dentre os métodos analíticos que possibilitam a realização da análise direta de amostras sólidas destacam-se a espectrometria de absorção atômica com forno grafite e amostragem direta de sólidos (SS-GF AAS) [ADOLFO, 2019]; a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e com ablação a laser (LA-ICP OES) ou com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação a laser (LA-ICP-MS) [CHEW, 2019] ou com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS). Mais

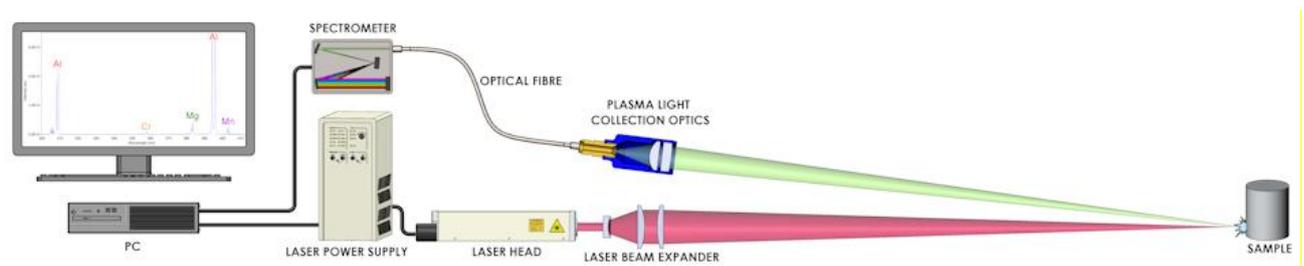
recentemente a LIBS tem ganhado destaque dentro da comunidade científica, em especial devido à sua característica multielementar aliada à portabilidade.

2.2. A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser

A LIBS é um método espectroanalítico que emprega um laser para efetuar a ablação da amostra, criando um micro plasma induzido onde ocorre a excitação dos átomos que emitem radiação eletromagnética característica de cada elemento/composto. Por meio de uma lente convergente o laser é focado em um ponto de pequeno diâmetro na superfície da amostra, onde ocorre a dissociação das moléculas presentes no material em seus constituintes atômicos, íons e elétrons, devido a quebra das ligações moleculares e eletrônicas presentes na amostra. Devido a alta energia do feixe de laser, durante a ablação da amostra é gerado um plasma de alta temperatura que gera a excitação dos átomos presentes levando os mesmo a um estado de maior energia, e posteriormente quando estes retornam ao estado fundamental é emitida uma radiação eletromagnética específica [PASQUINI, 2007].

Apesar de ter sido criada em 1962, LIBS só se tornou vantajosa nos anos 80 com a criação de laser de alta potência, de menor custo e mais rápidos, possibilitando micro-amostragem e os detectores de ICCD (intensified charge-coupled device) para melhor resolução nas medidas [PASQUINI, 2007]. Um esquema típico de um espectrômetro LIBS está representado na Figura 1. É composto basicamente por uma fonte de energia, um laser pulsado para ablação e excitação, um sistema de focalização composto por espelhos e lentes, um sistema óptico para coleta da radiação emitida, dispositivos para dispersão da radiação, um arranjo de detectores, um controlador de tempo e um computador para armazenar os espectros.

Figura 1. Esquema de um espectrômetro LIBS (Fonte: www.appliedphotonics.co.uk)



Para a análise espectral nas regiões UV-VIS os conjuntos ópticos mais empregados são os monocromadores convencionais como o Czerny-Turner ou os sistemas de alta resolução como o Echelle [CORTEZ, 2007]. Os detectores mais comuns são as fotomultiplicadoras e os detectores de arranjo bidimensional, como os fotodiodos e os detectores de transferência de carga, entre os quais se destacam o CCD (Charge-Coupled Device) e o ICCD (Intensified Charge Coupled Device). A evolução destes componentes eletrônicos tem possibilitado o desenvolvimento de espectrômetros compactos e portáteis para uso em campo [SANTOS JUNIOR, 2006; CORTEZ, 2007]. Dentre os lasers, os mais empregados em LIBS são os de Nd:YAG, operando do infravermelho (IR) ao ultravioleta (UV). É mais comum o primeiro tipo que faz uso como meio ativo uma matriz de óxido de alumínio-itrio ($Y_3Al_2O_3$) que recebe o acrônimo YAG (Yttrium Aluminium Garnet), dopada com íons de neodímio [BOGAERTS, 2005, CREMERS, 2006]. A radiação é produzida após a excitação dos átomos de Nd por uma fonte externa (e.g., flashlamps - lâmpadas pulsadas), que provoca uma inversão populacional, pois o número de espécies em estado de maior energia passa a exceder o número de espécies em estado de menor energia. A emissão espontânea de uma espécie estimula o decaimento de outras, gerando fótons que refletem no espelho da cavidade e retornam para o meio ativo provocando mais emissão estimulada, a porção de luz que emerge do sistema constitui o feixe de laser [BAGNATO, 2008]. Esse tipo de laser pode ter o comprimento de onda fundamental de 1064 nm modificado com o uso de geradores de harmônicos, materiais ópticos birrefringentes e não lineares como os cristais KDP (dihidrogenofosfato de potássio) e KD*P (dideutériofosfato de potássio). Os fótons interagem com o cristal e se combinam gerando fótons com maior frequência e, conseqüentemente, com menores comprimentos de onda; no caso mais simples, o comprimento de onda fundamental do laser é convertido para 532 nm (2° harmônico), que pode ser posteriormente convertido a 266 nm (4° harmônico) [CREMERS, 2006].

Nos experimentos que envolvem ablação com laser, o comprimento de onda do laser deve ser definido de acordo com as propriedades absorptivas e físico-químicas da amostra, tais como a refletância e a condutividade; materiais opacos, por exemplo, apresentam alta absorptividade para comprimentos de onda no IR, enquanto os

comprimentos de onda no UV são melhores absorvidos por materiais transparentes como quartzo, fluorita e calcita [CARVALHO, 2015a].

A técnica de LIBS vem sendo cada vez mais explorado na área da análise química, gerando aumento no número de publicações em periódicos científicos. Realizando uma pesquisa na Web of Science por “Laser Induced Breakdown Spectroscopy”, encontram-se mais de 8500 trabalhos disponíveis quando é feita a busca por tópicos e mais de 4300 trabalhos quando é feita a busca por títulos, e a tendência é de crescimento ano após ano.

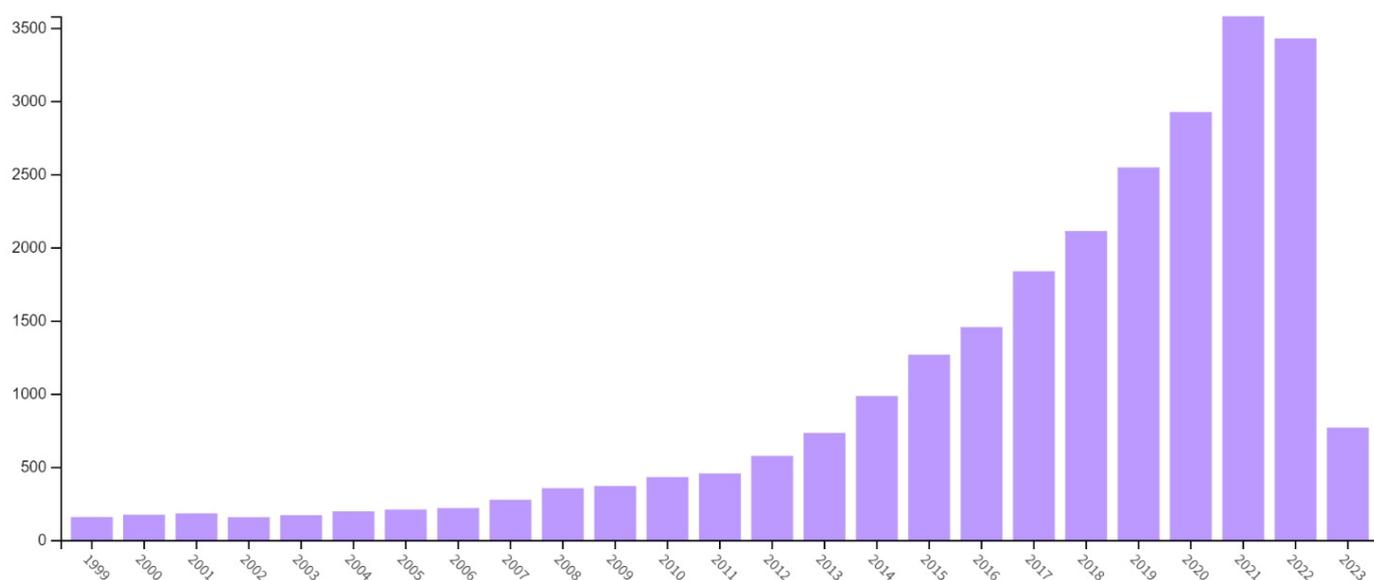


Figura 2. Número de publicações por título incluindo LIBS em 29/03/2023, gráfico retirado de <https://www.webofscience.com/>

Apesar das inúmeras vantagens associadas ao método, a análise quantitativa ainda é considerada o seu “calcanhar de Aquiles”, face às dificuldades em realizá-la, pois a natureza complexa dos processos de interação entre o laser e amostra, e entre as partículas e o plasma podem causar efeitos de matriz indesejáveis. Uma forma de contornar o efeito de matriz e viabilizar a análise quantitativa é usar procedimentos adequados de calibração.

A calibração mais comum é a externa que faz uso de materiais de referência certificados (CRM) de matrizes similares ou idênticas às amostras. Visando à determinação de macronutrientes em plantas por LIBS, Trevizan et al [TREVIZAN, 2008] utilizou CRMs de matrizes diversas (folhas de macieira e pessegueiro, soja, flocos de arroz, galhos e arbustos, repolho, espinafre e milho) contendo diferentes teores dos analitos [TREVIZAN, 2008] para construir curva de calibração. Para viabilizar a análise quantitativa, no entanto, o tamanho de partícula de todas as amostras teve que ser rigorosamente controlado para minimizar efeitos de matriz, em especial a eficiência de atomização. Embora a calibração externa seja um procedimento viável, ela não é trivial pelos seguintes motivos: (i) muitos dos CRMs comercialmente disponíveis não possuem homogeneidade suficiente para massas de amostras praticadas em técnicas de análise direta; (ii) encontrar CRMs de matrizes compatíveis com a amostra e que contenham variadas concentrações não é simples e (iii) são produtos de custo elevado. Nesse sentido, várias outras estratégias de calibração têm sido adotadas, entre elas a calibração por adição de analito.

O método das adições de analito baseia-se na adição de concentrações conhecidas dos elementos de interesse, na forma de sais inorgânicos ou de compostos orgânicos, nas amostras sólidas. Nesse caso, é recomendado que o material seja bem homogeneizado, exigindo sistemas de moagem para garantir que o analito adicionado e a matriz da amostra estejam perfeitamente misturados. Para a calibração do método de LIBS, polímeros impregnados com Ba, Cd, Cr e Pb foram propostos para a análise de brinquedos [GODOI, 2009]; em outra aplicação foi proposto o uso de cápsulas multivitamínicas misturadas com celulose em diferentes proporções visando à determinação de macro e micronutrientes nos suplementos [CARVALHO, 2010]. Para a análise de soluções aquosas por LIBS, Chen et al. [CHEN, 2008] utilizaram lâminas de madeira como suporte para soluções-padrão visando à construção de curvas analíticas de calibração.

Outra estratégia de calibração envolve o uso de material de referência secundário, obtido pela adição de elementos de interesse a um material suporte. Papel de filtro impregnado com massas crescentes de Cu e Zn foi usado como padrão de calibração para análise de plantas por SS-GF AAS [NOMURA, 2008]. A confecção dos padrões envolveu uso papel de filtro Whatman 513 (massa aproximada de 1,2 g) usado como

suporte que foi molhado com 1 mL de solução contendo 5, 10, 20, e and 40 mg L⁻¹ de Cu and Zn. Posteriormente, o papel foi seco em estufa (Fanen, São Paulo) a 30 °C por 24 h e moído em sistema de moagem criogênica (5 min de pre congelamento seguida 5 ciclos de 2 min de moagem e 1 min de resfriamento). O valor de referência de cada padrão de papel foi estabelecido após decomposição ácida e análise por ICP OES. Duas estratégias de calibração foram avaliadas. A primeira baseada no uso de massas crescentes (100 a 1400 µg) de um padrão de calibração (4,88±0,22 mg kg⁻¹ Cu and 36.1±0.1 mg kg⁻¹ Zn), e a segunda baseada na pesagem de massas similares (~150 µg para Cu e ~1000µg para Zn) de padrões contendo diferentes teores desses elementos. Esses mesmos padrões foram aplicados nas análises de materiais vegetais por LIBS [SILVESTRE, 2015], alcançando ótimo resultado nas determinações de K e Mg, porém a forte interferência de matriz para Ca, inviabilizando a determinação quantitativa. Um fator importante a ser considerado no uso de materiais secundários nas análises por LIBS é o controle do tamanho das partículas, que influencia a homogeneidade nesse tipo de matriz. Em geral, os mecanismos de decomposição e vaporização das partículas, assim como a eficiência de atomização, excitação e emissão do analito nas determinações em LIBS afetam diretamente a qualidade dos resultados analíticos, que também depende do compromisso entre a fluência do laser empregada na análise e o tamanho das partículas da amostra [CARVALHO, 2015a]. Outro material secundário que foi utilizado na confecção de padrões é a cerâmica. Esse material foi impregnado com Cd e Pb visando às análises de solos e sedimentos por SS-GF AAS [PORCIONATO, 2010]. A alta capacidade de adsorção da cerâmica foi crucial para viabilizar a sua aplicação como material calibrante.

Estratégias que requerem uso de apenas 1 padrão para a calibração destacam-se dentre as outras, face à dificuldade em obtê-las. É o caso da calibração pela razão das inclinações e a calibração multienergética (MEC). SRC-LIBS foi proposta por Nunes et al. [NUNES, 2019] e envolve uso de um único padrão de calibração e a razão das inclinações das curvas obtidas a partir de diferentes números de pulsos acumulados para o padrão e a amostra para determinar o teor dos elementos de interesse. MEC, por sua vez, explora a capacidade de alguns elementos de produzir sinais analíticos em diferentes comprimentos de onda e vem sendo aplicada com sucesso para diferentes técnicas de espectrometria atômica, incluindo ICP OES,

espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) e espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR CS FAAS) [VIRGILIO, 2017]. Essa estratégia requer o preparo de apenas duas soluções: (1) uma mistura de amostra e padrão e (2) uma mistura de amostra e branco. A calibração é realizada analisando cada uma das soluções separadamente e monitorando a resposta do instrumento em diversos comprimentos de onda para cada analito. Essa estratégia já foi aplicada com sucesso em vários métodos analíticos, incluindo LIBS [BABOS, 2018; FORTUNATO, 2019; AUGUSTO, 2019; ANDRADE, 2019]. No caso de análises de vidros, no entanto, o uso de padrão interno para corrigir flutuações na absorção da energia do laser é imperativo [CARVALHO, 2019]. Esse fato foi observado por Carvalho et al [CARVALHO, 2019] que, ao analisar amostras de materiais geológicos por LIBS após submetê-las a processo de fusão no qual é obtido pastilhas de vidro, a absorção da energia do laser pelas amostras variava de acordo com a coloração do vidro resultante. Sabendo que a absorção da energia do laser afetava diretamente a eficiência de excitação e, portanto, de emissão, a pequena diferença entre as colorações dos vidros da amostra e padrões era suficiente para gerar resultados inexatos. Essa interferência instrumental foi facilmente corrigida empregando-se B e Li como padrão interno, fato que viabilizou a determinação quantitativa de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 no NIST SRM 2703 em materiais geológicos. Essa estratégia de calibração foi nomeada de IS-MEC, ou seja, calibração multi energética com uso de padrão interno.

2.3. Materiais geológicos

A extração mineral tem um grande impacto na economia brasileira, uma vez que o país tem mais de 50 tipos de minerais explorados economicamente, assim o impacto desse setor no PIB brasileiro é de aproximadamente 5%. A mineração no país é bastante favorecida devido à grande extensão territorial brasileira, o que ocasiona uma grande diversidade de formações geológicas e assim uma grande diversidade mineral, a qual beneficia diversos setores, como as indústrias siderúrgicas e metalúrgicas, além da agricultura com a produção de fertilizantes e a indústrias de tecnologia com alguns minerais essenciais para o desenvolvimento de baterias e

alguns condutores elétricos. Entre os 55 minerais explorados em solo nacional estão o nióbio e o zircônio que serão alvo de estudo neste projeto.

O nióbio vem ganhando um grande destaque devido as suas aplicações em indústrias de alta tecnologia, devido às suas aplicações na produção de superligas metálicas, e de produção de micro capacitores para aplicações no setor de eletroeletrônica [LOPES, 2015]. Apesar do nióbio ser bem escasso no mundo, o Brasil é atualmente portador de 90% das reservas minerais exploráveis de Nb e o maior produtor mundial deste elemento.

Já o zircônio também é utilizado em ligas metálicas, por aumentar a resistência destas a altas temperaturas e corrosão, sendo assim utilizada em materiais metalúrgicos, aeronáuticos entre outros. Além disso o zircônio pode ser utilizado junto ao nióbio para formar uma liga supercondutora a altas temperaturas.¹²

Por esses motivos, a disponibilidade de métodos analíticos que possibilitem a determinação desses elementos em amostras de matrizes geológicas é importante. Essas análises são comumente realizadas por métodos analíticos que requerem conversão prévia da amostra em solução por meio de procedimentos de decomposição ácida, como descrito por Yong C [YONG, 2013] no qual o preparo de amostra para análise por ICP-OES se utilizou de uma digestão assistida por micro-ondas a 190°C e 800 Psi por 30min, com uso de 0,2 mL de HF e HNO₃ para 0,2g de amostra, ou como descrito por Saran R et al [SARAN, 2004] onde 0,1 – 0,5g de amostra é digerida 3-4 vezes em uma mistura de HF-H₂SO₄ 10:3 e depois digerido uma última vez em uma mistura de H₂SO₄ e H₂O₂ sobre aquecimento sobre uma chapa térmica. Sabe-se, no entanto, que decompor um material de caráter refratário como esse tipo de matriz não é simples e envolve uso de misturas de ácidos concentrados, elevadas pressões e temperaturas e nem sempre a decomposição é quantitativa [KRUG, 2019]. Nesse sentido, viabilizar um método de análise que dispense a sua conversão em solução parece ser uma boa alternativa.

3. OBJETIVO

O objetivo do projeto foi avaliar a aplicabilidade do LIBS na análise quantitativa de amostras com elevado teor de Si (rochas, minérios e escórias) visando à determinação de Zr e Nb. Para isso foram avaliados a influência dos parâmetros instrumentais sobre os sinais analíticos, assim como a eficácia de diferentes métodos de calibração.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instrumentação

Os estudos foram realizados com um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por laser, modelo J 200 Tandem (Applied Spectra, Fremont, EUA), composto por laser *Q-Switched* de Nd:YAG (Quantel, Bozeman, EUA) operando no comprimento de onda de 266 nm, com feixe de 4 mm de diâmetro, com capacidade de operar com taxa de repetição de até 10 Hz e energia máxima de 25 mJ por pulso, cuja duração é de 6 ns. As medidas de emissão foram feitas em um espectrômetro de alta resolução, Czerny-Turner, com seis canais CCD (Applied Spectra, Fremont, EUA) com cobertura espectral de 186,132 a 1044,359 nm e um tempo fixo de integração de 1,05 ms.

A secagem das amostras foi realizada em estufa modelo 317M-TIMER (Quimis, Diadema, Brasil) e a pesagem das amostras e demais insumos em balança analítica (Mettler Toledo, São Paulo, Brasil). As pastilhas de vidro das amostras foram obtidas após submetê-las ao processo de fusão empregando um forno de fusão automática modelo Katanax (Spex Sample Prep, Metuchen, EUA), com capacidade de 1 posição, potência 1300W, equipada com cadinho e molde de platina.

4.2. Padrões, amostras e reagentes

Os estudos envolvendo a otimização dos parâmetros instrumentais bem como a construção dos padrões a serem utilizados nas calibrações foram conduzidas empregando os óxidos dos analitos, entre eles, ZrO_2 (Merck, Alemanha) e, Nb_2O_5 (Merck, Alemanha), além de amostras de bauxita e Columbita (IPT). Quando necessário, foi utilizado Al_2O_3 (Merck, Alemanha) como diluente. Como fundente foi utilizado uma mistura contendo metaborato de lítio, tetraborato de lítio e brometo de lítio (Oregon Labware, Brasil) na proporção de 49,5, 49,5 e 1% m/m respectivamente.

5. Parte experimental

5.1. Confeção das pastilhas fundidas

A confeção das pastilhas de vidro resultantes do processo de fusão envolveu uso de 7g do fundente misturado a 1g da amostra em um cadinho de platina e submetida ao programa de aquecimento em duas etapas (temperatura (°C), rampa (°C/min) patamar (min) e duas de resfriamento (min): aquecimento 1 (1050, 30, 1), aquecimento 2 (1100, 50, 1), resfriamento natural (1) resfriamento forçado (2). Ao final do processo, o bolo fundente era vertido em um molde de platina de 35 mm, resultando em uma pastilha com esse diâmetro.

5.2. Medições por LIBS

A otimização dos parâmetros instrumentais foi realizada com pastilha preparada com 7g de fundente e 1g de Nb₂O₅ e ZrO₂ respectivamente. A pastilha foi introduzida na câmara de ablação que é equipada com estágios x-y-z automáticos e velocidade de deslocamento horizontal de 0,15 mm s⁻¹. As medidas foram realizadas no modo de linhas paralelas, no qual o sistema dispara continuamente os pulsos de laser com uma determinada taxa de repetição ao longo de um caminho de tamanho pré-definido. O espectro obtido para cada linha é um espectro acumulado, resultante da soma das intensidades de emissão geradas a partir de cada pulso. As medidas são baseadas nas áreas dos picos após subtração do sinal de fundo e os resultados estão apresentados como a média ± desvio padrão dos valores obtidos para diferentes espectros acumulados.

O software Aurora (Applied Spectra, Fremont, EUA) foi utilizado para processamento e tratamento de dados, o que inclui monitoramento dos espectros de emissão, identificação das linhas de emissão atômicas (I) e iônicas (II), integração do sinal analítico e correção do sinal de fundo.

Linhas de emissão (nm) sem evidências de interferência espectral foram escolhidas para o Nb, Zr, B e Li utilizando uma usando a relação linear entre a intensidade das linhas de emissão, seguindo o mesmo princípio descrito para o

método de MEC. A otimização dos parâmetros instrumentais foi realizada monitorando se a intensidade do sinal de emissão, bem como a razão sinal ruído dos analitos, . Os parâmetros instrumentais foram otimizados de forma univariada nos seguintes intervalos: energia de pulso (mJ), 20 - 80; número de pulsos, 269 - 670; tempo de atraso (ms), 0,25-1,25; tamanho do ponto (mm), 35-140; frequência de pulso (Hz), 7 - 10; velocidade (mm / s), 0,05 - 0,20; fluxo de argônio (L / min), 0,0-1,5; tempo de purga (min), 15 - 55.

5.3. Confeção dos padrões para construção das curvas de calibração visando à determinação de Nb e Zr

5.3.1. Calibração externa e calibração com adição de padrão

Uma curva de calibração externa foi construída para Nb e Zr, usando massas crescentes de Nb_2O_5 e ZrO_2 e Al_2O_3 como diluente. A calibração por adição de padrão foi realizada pela adição desses analitos sobre uma amostra de bauxita dopada, preparada com 12,5% de Nb_2O_5 e ZrO_2 . O resumo das massas dos oxidos, diluente, fundente e bauxita empregada na confeção de cada padrão está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição teórica dos pellets para a calibração externa e as curvas de calibração de adição padrão

Calibração Externa e PI / g			Calibração com adição de padrão / g			
ZrO ₂ /Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fundente	Bauxita dopada	ZrO ₂ /Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fundente
0,010	0,990	7,0	0,8	0,000	0,200	7,0
0,0875	0,9125	7,0	0,8	0,035	0,165	7,0
0,1225	0,8775	7,0	0,8	0,050	0,150	7,0
0,1775	0,8225	7,0	0,8	0,100	0,100	7,0
0,250	0,750	7,0	0,8	0,150	0,050	7,0
0,500	0,500	7,0	0,8	0,200	0,000	7,0

5.3.2. Calibração multi-energética (MEC)

Para MEC preparou-se duas pastilhas de amostras, uma contendo um 0,5g de um padrão de Columbita com um valor conhecido de Zr e Nb adicionado com 0,5g de Nb₂O₅ e ZrO₂ respectivamente em cada pastilha.

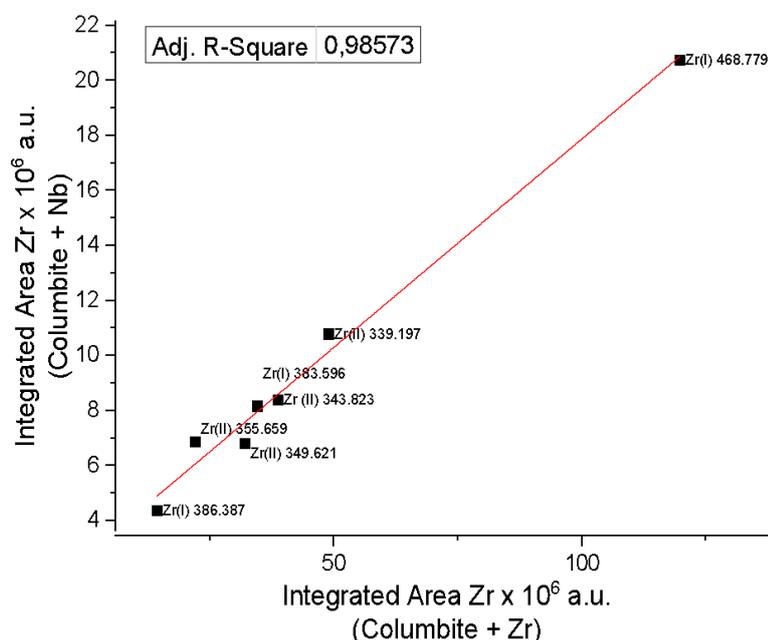
6. Resultados e discussão

6.1. Otimização dos parâmetros instrumentais

6.1.1. Escolha das linhas espectrais

A calibração de multi-energia (MEC) faz uso de ao menos 3 linhas espectrais livre de interferência para cada analito a ser determinado, obtendo-se um gráfico com relação linear entre os sinais obtidos nesses diferentes comprimentos de onda. Nesse sentido, a construção da reta de calibração é uma ferramenta importante para avaliar as melhores linhas de emissão a serem empregadas. A figura 3 apresenta o gráfico da MEC para o Zr construída com padrão de columbite adicionada com Zr.

Figura 3. MEC para seleção das melhores linhas de Zr, após remoção dos outliers.



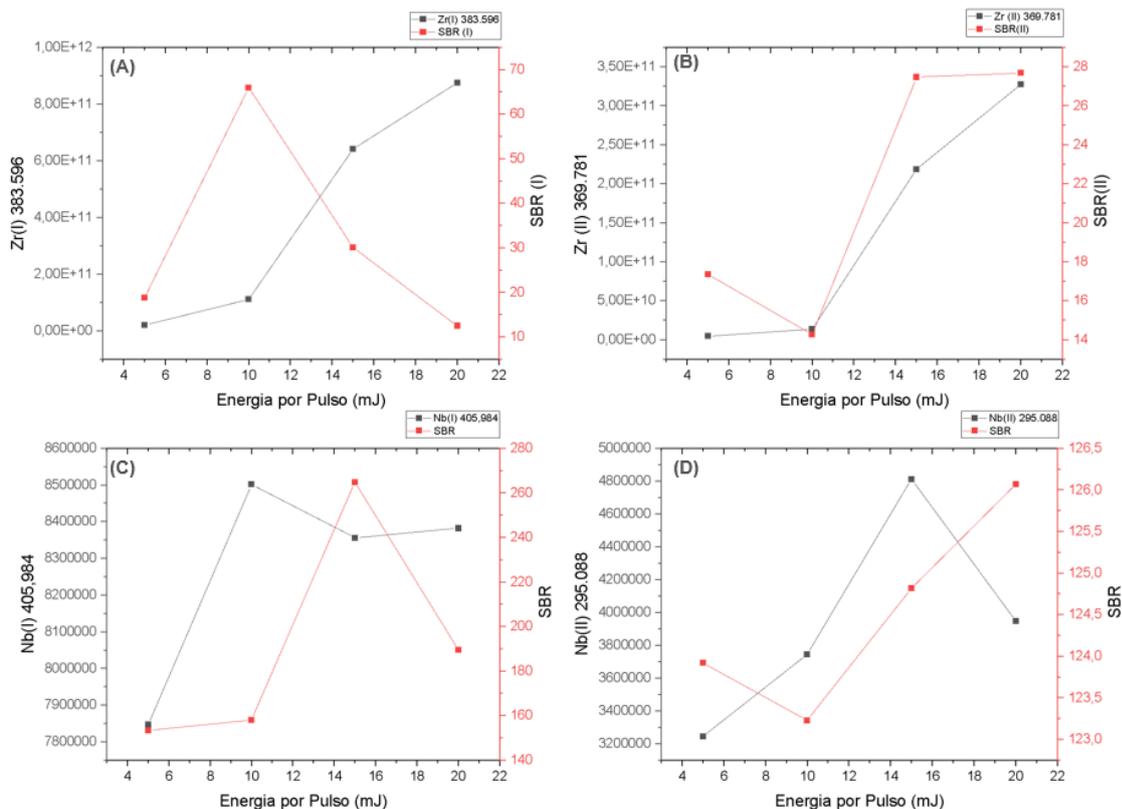
A relação linear entre os pontos após remoção dos outliers determinou que os pontos de menor interferência energética são: Nb (I) 405.894 nm, Nb (I) 407,973 nm, Nb (I) 410,092, Nb (II) 292,781 nm, Nb (II) 294,154 nm e Nb (II) 295,088 nm; Zr (I) 389,032, Zr (I) 468,780, Zr (II) 339,198 e Zr (II) 369,871 nm. Foram selecionadas também algumas linhas de emissão do B e Li presentes no fundente, B (I) 249.677 nm, B (II) 345.130 nm, Li (I) 323.266 nm e Li (I) 610,354 nm, para que as mesmas pudessem ser monitoradas e usadas como padrão interno nas próximas etapas.

6.1.2. Energia por pulso

Para que ocorra a emissão é necessário atingir um nível de energia mínima, o “Breakdown threshold”, o qual é representado em unidade de fluência que é a energia do laser, por unidade de área do diâmetro de focalização. Assim, além de ser necessário um nível mínimo energético para que se observe o fenômeno de emissão, o aumento dessa energia para além desse “mínimo” tem duas consequências. A primeira é o aumento da massa ablada, o que torna a análise mais representativa e aumenta o sinal analíticos, e o segundo fator é o aumento da irradiação que resulta em um plasma local de maior temperatura, favorecendo os fenômenos de dissociação e excitação.

No entanto, esse aumento tem um limite pois ocorre a saturação da quantidade de massa ablada e o sinal deixa de ser intensificado [JUNIOR, 2006]. A influência da energia do pulso sobre ao sinal analítico bem como a razão sinal do analito e sinal de fundo, SBR está representada na Figura 4. Considerando o melhor compromisso entre as linhas de Nb e Zr, os sinais com melhor relação entre sinal e o SBR, foram observados em 20 mJ que é o valor máximo permitido pela instrumentação utilizada, sendo, portanto, o valor escolhido para a realização dos próximos estudos para ambos os elementos

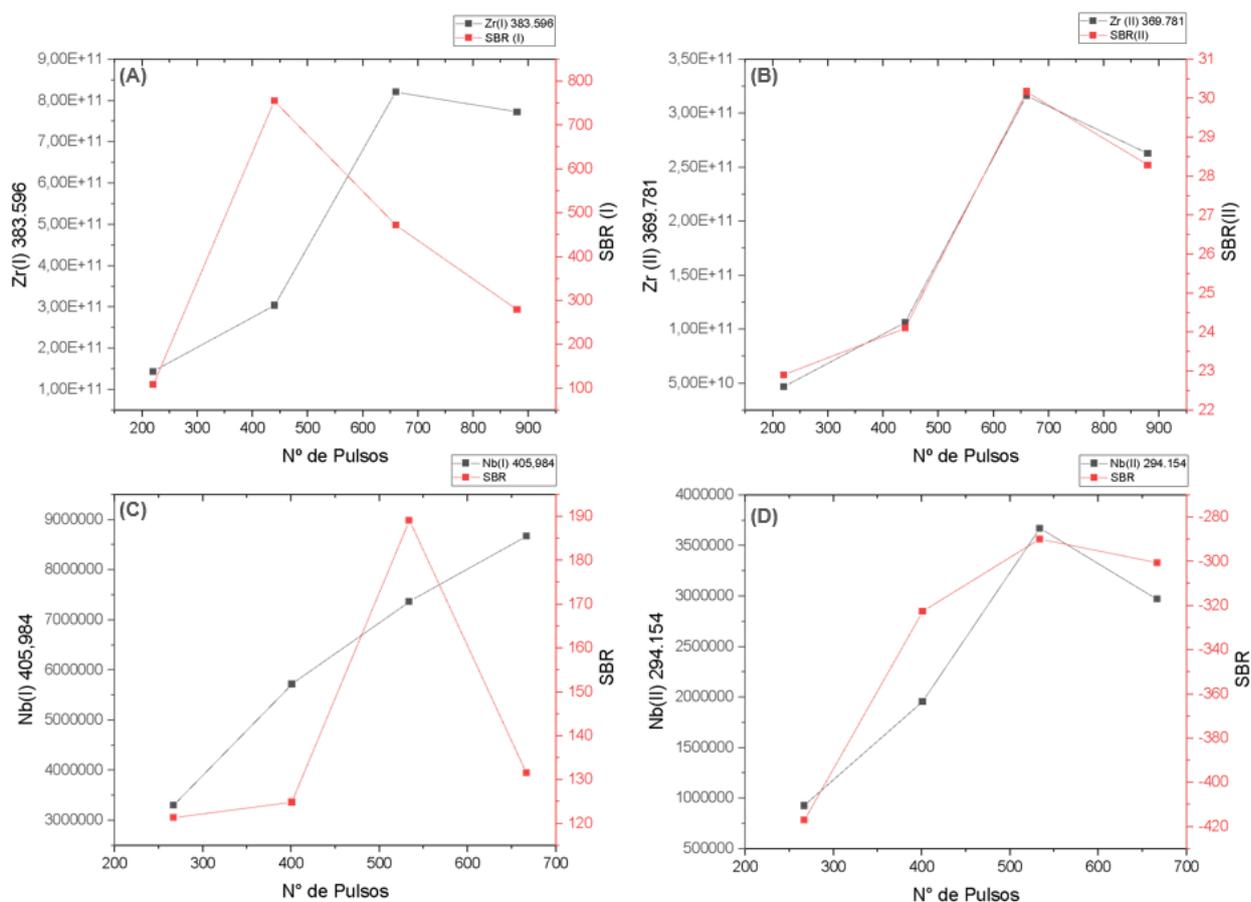
Figura 4. Otimização do parâmetro “energia por pulso” para as linhas (a) Zr (I) 468,780 nm, (b) Zr (II) 369,871 nm, (c) Nb (I) 405,894 nm e (d) Nb (II) 295,088 nm em que (—■—) representa a área integrada do pico correspondente e (—■—), a relação sinal-sinal de fundo (SBR) para cada condição da otimização. A seta indica o parâmetro escolhido.



6.1.3. Número de pulsos

Os espectros obtidos podem ser apresentados de duas maneiras, com um espectro individual por pulso ou como um espectro resultante do acúmulo de vários pulsos, que foi o procedimento adotado no desenvolvimento desse trabalho. O tipo de amostragem empregado neste caso é o de linhas, no qual o sistema dispara continuamente o laser com uma determinada taxa de repetição ao longo de um caminho de tamanho pré-definido, alterando-se o comprimento da linha de ablação e mantendo constante a velocidade com a qual a amostra se desloca é possível avaliar o efeito do número de pulsos na intensidade do sinal obtido. Para a otimização do número de pulsos, os valores de área integrada do sinal de emissão e os valores da SBR foram obtidos variando-se esse parâmetro de 269 a 670 pulsos em comprimento de linhas de 4 a 10 mm, respectivamente. A Figura 5 mostra os resultados obtidos para Zr (I) 468,780 nm, Zr (II) 369,871 nm, Nb (I) 405,894 nm e Nb (II) 295,088 nm. Como pode se observar na Figura 3, o uso de 536 pulsos é o suficiente para fornecer um bom valor de SBR, porém adotou-se 670 pulsos visando à maior sensibilidade já que essa condição gerava sinal de maior intensidade.

Figura 5. Otimização do parâmetro “número de pulsos” para as linhas (a) Zr (I) 468,780 nm, (b) Zr (II) 369,871 nm, (c) Nb (I) 405,894 nm e (d) Nb (II) 295,088 nm em que (—■—) representa a área integrada do pico correspondente e (—■—), a relação sinal-sinal de fundo (SBR) para cada condição da otimização, estando fixa a otimização de energia em 20 mJ/pulso.



6.1.4. Tempo de atraso

O intervalo de tempo que temos entre a incidência do laser na amostra e a aquisição do sinal de emissão proveniente é conhecido como tempo de atraso [CREMERS; RADZIEMSKI, 2006]. Quando o laser com sua alta potência incide na amostra, forma-se o plasma que após decaimento emite o *continuum*, que é uma radiação branca emitida pelo plasma como resultado do mecanismo de *Bremsstrahlung* e eventos de recombinação e espalhamento de radiação [SUN, 2009].

No mecanismo de *bremsstrahlung* (do alemão *Bremssen*=frear e *Strahlung*=radiação) fótons são emitidos pelos elétrons acelerados que, quando se

chocam, são desacelerados causando perda da energia cinética dessas cargas elétricas. O restante dessa energia é emitido como uma radiação. Já a radiação de recombinação é formada pela recombinação de elétrons livres e os íons presentes no plasma¹⁵.

Com o decaimento do plasma, ocorre uma diminuição da intensidade de emissão da radiação proveniente do *continuum* e o espectro referente à radiação emitida por átomos neutros e moléculas simples formadas pela recombinação de espécies atômicas começa a aparecer, conforme representação da Figura 6 [MIZIOLEK; PALLESCHI; SCHECHTER, 2006; CREMERS; RADZIEMSKI, 2006]. Se a integração do sinal é feita durante o tempo de emissão do *continuum*, pode haver interferência na detecção de emissões. Por esse motivo, a influência do tempo de atraso no sinal analítico deve ser avaliada. A influência desse parâmetro nos sinais analíticos do Zr (I) 468,780 nm, Zr (II) 369,871 nm, Nb (I) 405,894 nm e Nb (II) 295,088 nm estão representados na Figura 7.

Figura 6. Gráfico que representa a emissão do *continuum* após a incidência do laser na amostra e os intervalos de emissão de linhas iônicas, atômicas e moleculares. Cedida por Francisco José Krug (adaptada de MIZIOLEK; PALLESCHI; SCHECHTER, 2006)

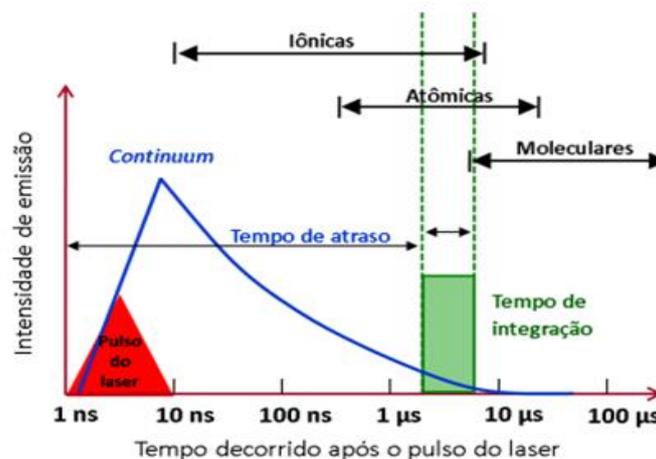
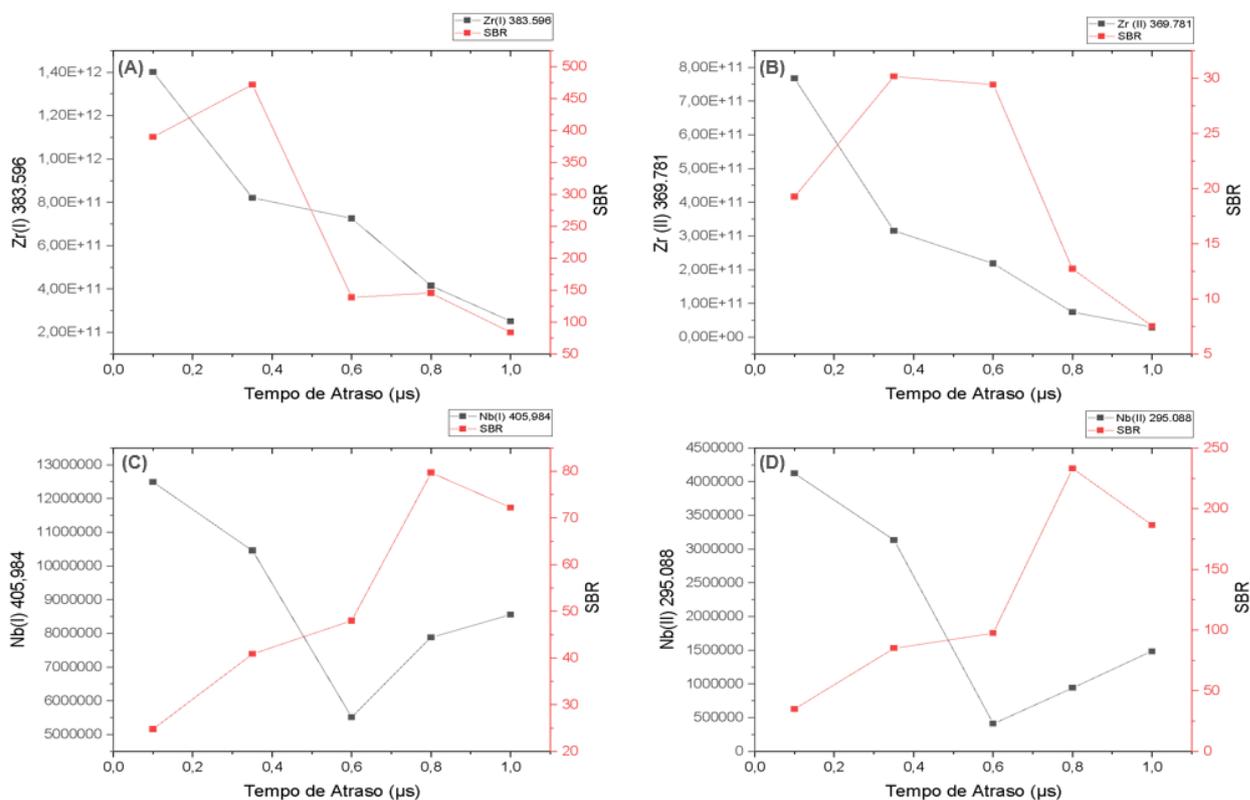


Figura 7. Otimização do parâmetro “tempo de atraso” para as linhas (a) Zr (I) 468,780 nm, (b) Zr (II) 369,871 nm, (c) Nb (I) 405,894 nm e (d) Nb (II) 295,088 nm em que (—■—) representa a área

integrada do pico correspondente e (—■—), a relação sinal-sinal de fundo (SBR) para cada condição de otimização, estando fixa a otimização de energia em 20 mJ/pulso e 536 pulsos.



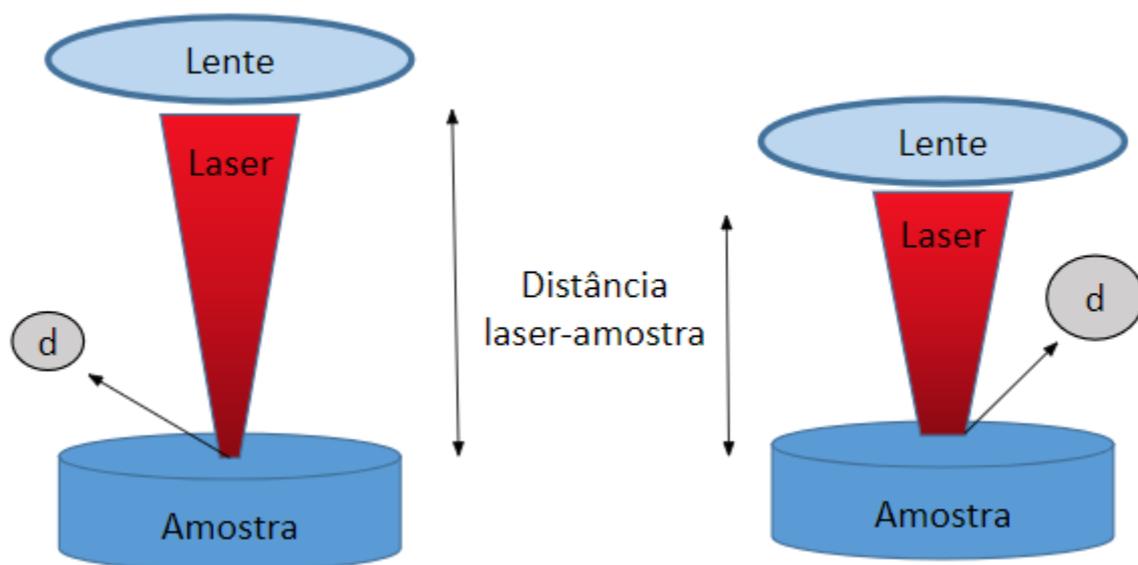
Observa-se na Figura 7 que, apesar da intensidade do sinal analítico ser maior em tempos de atraso menores, o valor de SBR é insatisfatório. Em tempos de atraso baixos, há emissão com o decaimento do *continuum* que favorece o aumento do sinal analítico. Porém, como o interesse é o monitoramento apenas do sinal referente à emissões atômicas e iônicas, a SBR deve ser considerada. Nesse caso, o tempo mínimo que apresentou o melhor resultado foi quando 0,35 μs foi usado como tempo de atraso.

6.1.5. Diâmetro de focalização

Em uma análise de LIBS o laser que é incidido sobre a amostra passa por uma lente de focalização [CREMERS; RADZIEMSKI, 2006], de modo que a variação da posição dessa lente em relação a amostra pode aumentar ou diminuir o diâmetro de focalização na amostra (Figura 7). Uso de maior diâmetro de focalização representa

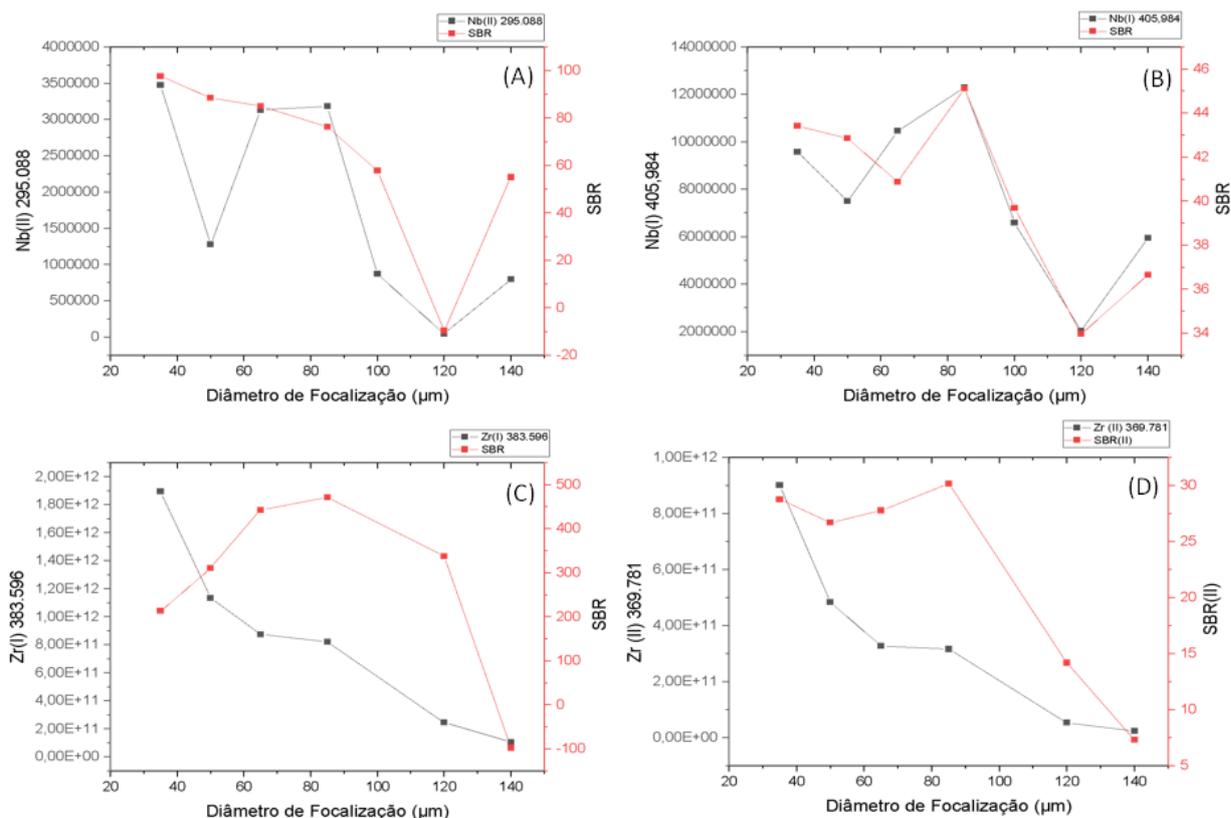
maior área de ablação, resultado no aumento da representatividade da massa amostrada. Em contrapartida a fluência é menor, podendo resultar na diminuição da eficiência de atomização/excitação, gerando diminuição do sinal analítico. Por outro lado, menores diâmetro de focalização resultam em maiores fluências e, portanto, maiores intensidade de sinal analítico, porém resultados mais imprecisos devido à perda da representatividade na área amostrada.

Figura 8. Representação da variação de diâmetro de focalização em sistemas LIBS - Imagem de autoria própria



Observa-se na Figura 9 que, para as quatro linhas avaliadas, há uma queda abrupta de sinal quando 20 μm de diâmetro é empregado. Infere-se, no entanto, que esse resultado pode estar associado a algum erro experimental, uma vez que o mesmo não ocorreu quando diâmetro de focalização de 140 μm foi usado. Considerando que uma maior intensidade do sinal analítico, optou-se por definir o diâmetro de focalização de 85 μm como a melhor condição.

Figura 9. Otimização do parâmetro “diâmetro de focalização” para as linhas (a) Zr (I) 468,780 nm, (b) Zr (II) 369,871 nm, (c) Nb (I) 405,894 nm e (d) Nb (II) 295,088 nm em que (—■—) representa a área integrada do pico correspondente e (—■—), a relação sinal-sinal de fundo (SBR) para cada condição da otimização, estando fixa a otimização de energia em 20 mJ/pulso, 536 pulsos e tempo de atraso de 0,5 μs . A seta indica o parâmetro escolhido.



Considerando todo o estudo realizado, os parâmetros instrumentais definidos para conduzir os estudos seguintes foram: número de pulso de 670, energia por pulso de 20 mJ, tempo de atraso de 0,35 μ s, diâmetro de focalização de 85 μ m.

6.3. Determinação de Zr por calibração externa e por adição de padrão

Foram construídas diferentes curvas de calibração externa para o Zr, Figura 10 e Figura 11, utilizando os diferentes comprimentos de onda selecionados, e usando as linhas de B e Li do próprio fundente que está presente intrinsicamente na pastilhas preparadas para as análises. As curvas se mostraram com uma boa linearidade, especialmente nas linhas corrigidas pelo Li, a melhor afinidade pelo Li vs o B pode ser explicado por uma maior similaridade entre a energia de excitação do Zr com o Li.

Figura 10. Curva de calibração externa para (a) Zr (II) 339,197 nm, (b) Zr (II) 343,823 nm, de 0,1% a 0,5% m/m.

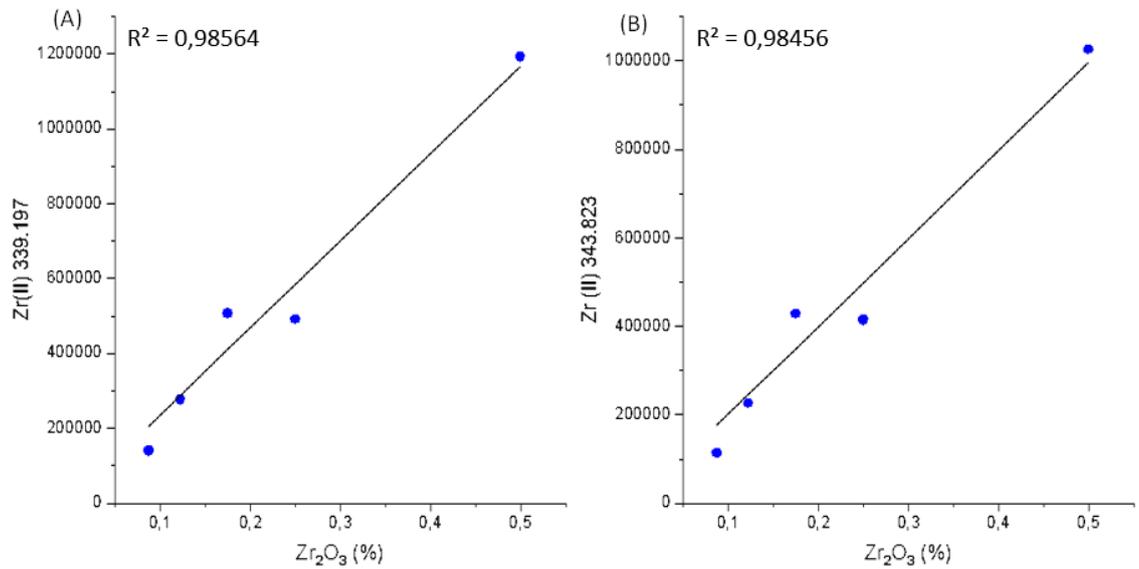
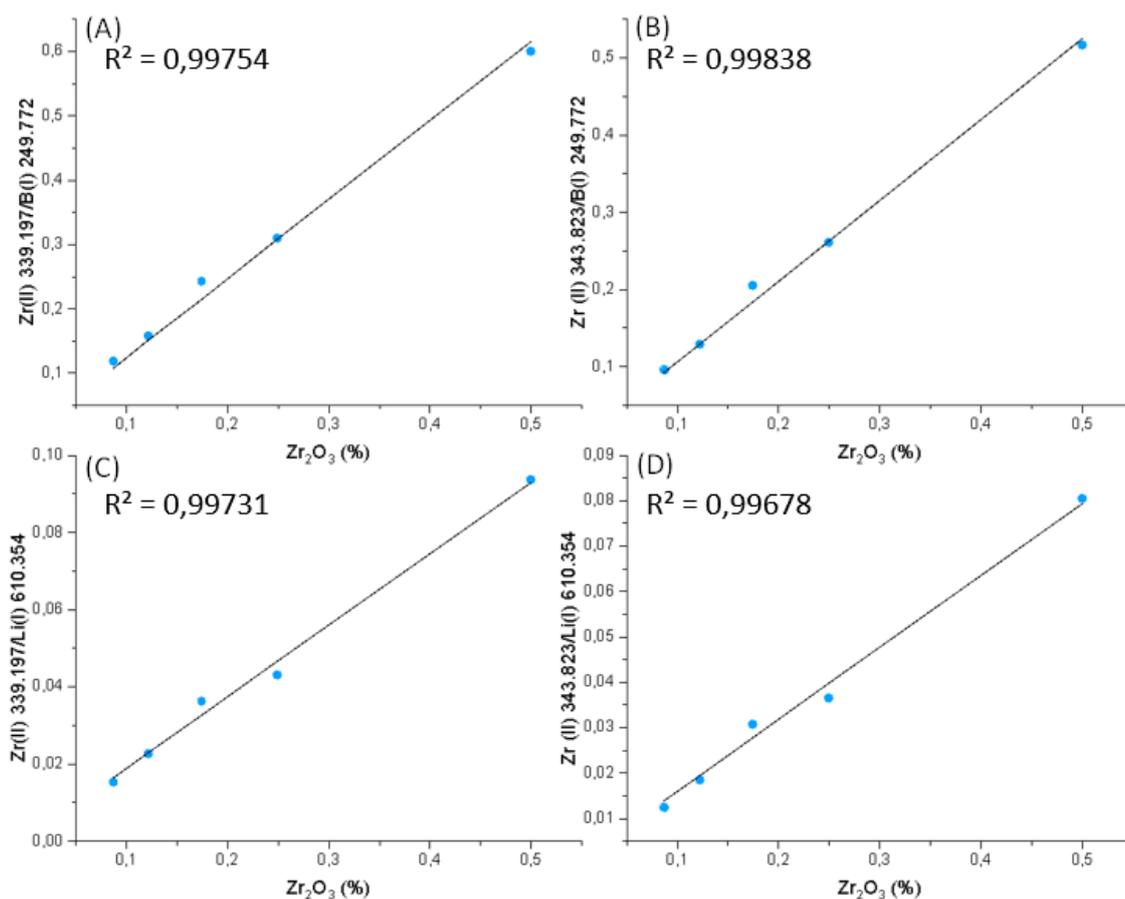


Figura 11. Curva de calibração externa com uso de padrão interno para (a) Zr (II) 339,197 nm com B (I) 249,677 nm como padrão interno, (b) Zr (II) 343,823 nm com B (I) 249,677 nm como padrão interno, (c) Zr (II) 339,197 nm com Li (I) 610,354 nm como padrão interno, e (d) Zr (II) 343,823 nm com Li (I) 610,354 nm como padrão interno.



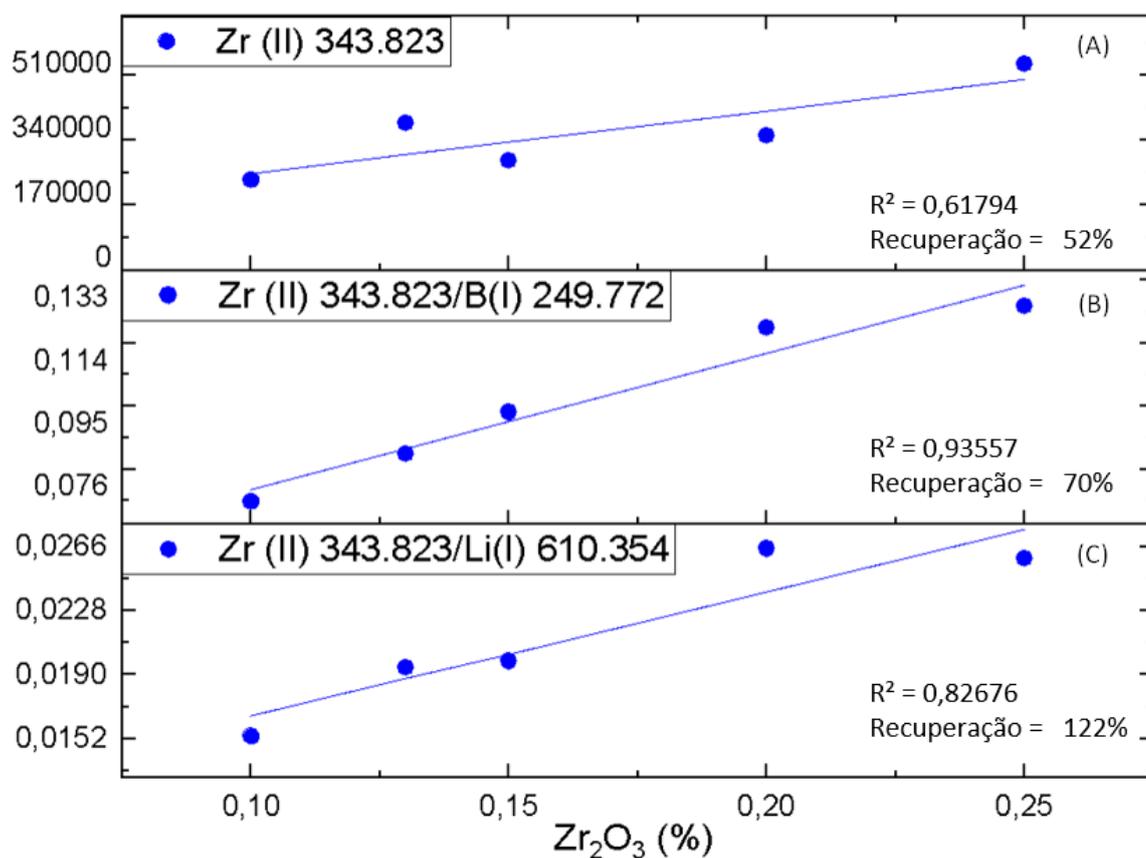
A avaliação da exatidão do método foi feita empregando teste de adição e recuperação utilizando a amostra dopada de bauxita. Resultados da tabela 2 mostram recuperações entre 80% e 120%, sendo que as melhores recuperações foram obtidas quando a linha Zr (I) 468,780 nm e lítio como padrão interno foram empregados. Nesse caso, recuperação de 106,6% e R^2 igual a 0,9993 foram obtidos. Em LIBS, o uso de padrão de interno é sobretudo importante em análises de amostras inorgânicas na forma de pastilhas fundidas, visto que a absorção da energia de laser pode ser alterada de acordo com a sua coloração. Com o uso de padrão interno, essa flutuação é corrigida.

Tabela 2. Resultados da calibração externa de Zr com e sem padrão interno, com coeficiente linear e taxa de recuperação

Curva	R²	Recuperação
Zr(II) 339.197	0,98564	126%
Zr(II) 339.197/B(I) 249.772	0,99754	67%
Zr(II) 339.197/Li(I) 610.354	0,99731	102%
Zr (II) 343.823	0,98456	118%
Zr (II) 343.823/B(I) 249.772	0,99838	63%
Zr (II) 343.823/Li(I) 610.354	0,99678	96%

Já nos testes de calibração por adição de padrão, mesmo com a correção com padrão interno os resultados ficaram inferiores as curvas de calibração externa com padrão interno, como pode ser observado na Figura 12. Mesmo nas melhores condições as curvas não apresentaram boa linearidade e quando verificado a recuperação também não obteve bons resultados. Isso pode ser explicado por algum efeito de matriz que pode ter ocorrido devido a amostra utilizada ser de bauxita dopada com Zircônio, contendo outros elementos presentes o que pode ter causado esse efeito.

Figura 12. Curva de calibração por adição de padrão sem e com uso de padrão interno para (a) Zr (II) 343,823, (b) Zr (II) 343,823 nm com B (I) 249,677 nm como padrão interno, e (c) Zr (II) 343,823 nm com Li (I) 610,354 nm como padrão interno.



6.4. Determinação de Nb por calibração externa e por adição de padrão

Na determinação de Nb, o uso de calibração externa gerou bons resultados com curvas lineares (Figuras 13 e 14) para vários comprimentos de onda. Entretanto, assim como observado para o Zr, o melhor resultado foi obtido quando o Li foi usado como padrão interno (Tabela 3), embora o B também tenha gerado bons resultados com recuperações próximas a 100%.

Figura 13. Curva de calibração externa para (a) Nb (I) 407,973 nm, (b) Nb (I) 410,092 nm, de 0,1% a 0,5%

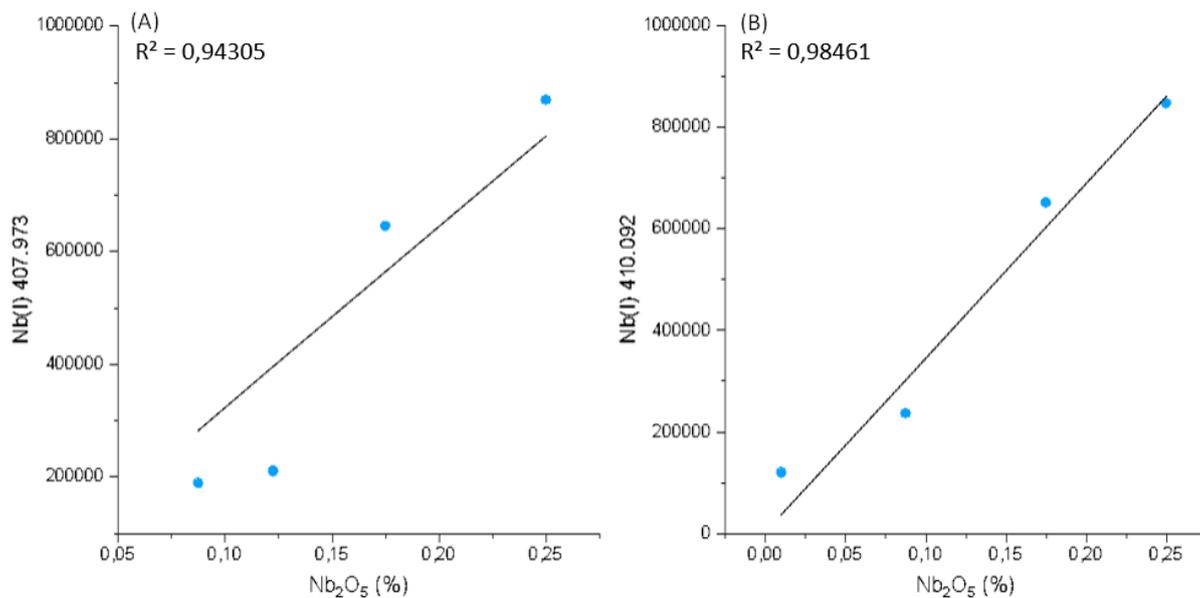


Figura 14. Curva de calibração externa com uso de padrão interno para (a) Nb (I) 407,973 nm com B (I) 249,677 nm como padrão interno, (b) Nb (I) 410,092 nm com B (I) 249,677 nm como padrão interno, (c) Nb (I) 407,973 nm com Li (I) 610,354 nm como padrão interno, e (d) Nb (I) 410,092 nm com Li (I) 610,354 nm como padrão interno.

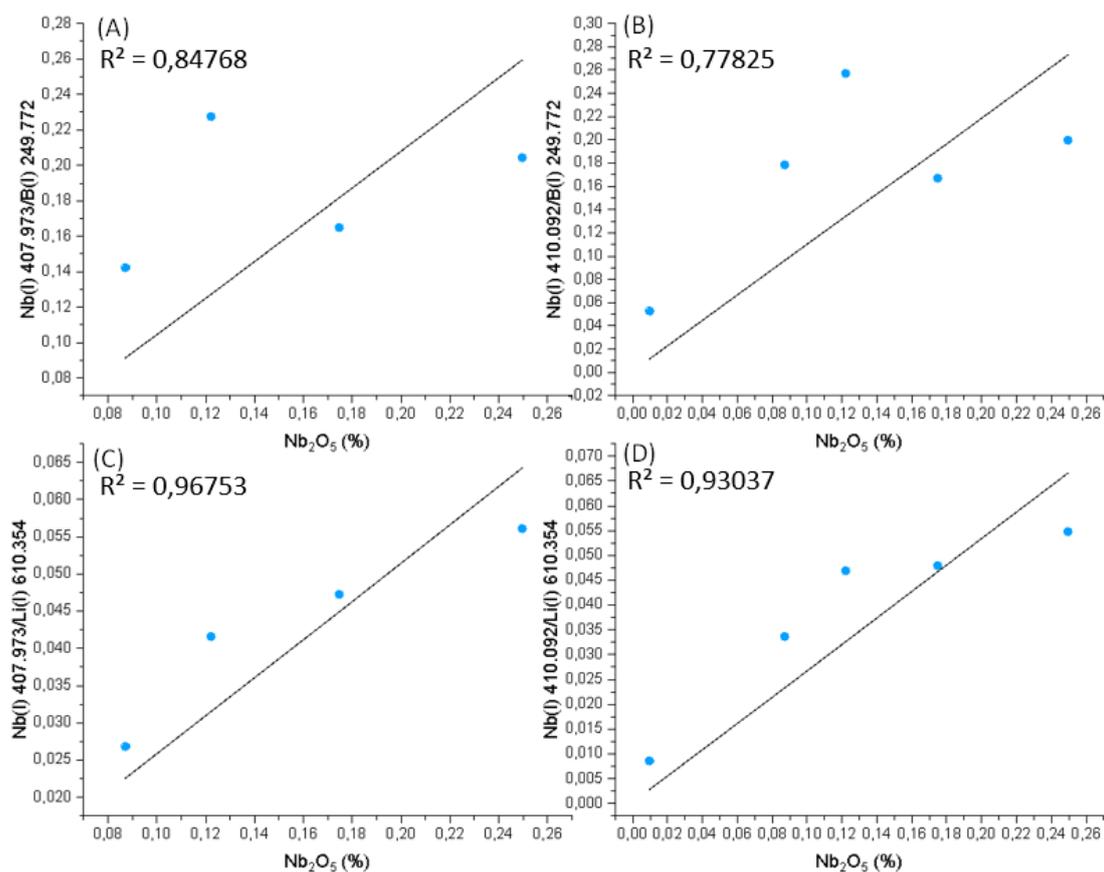
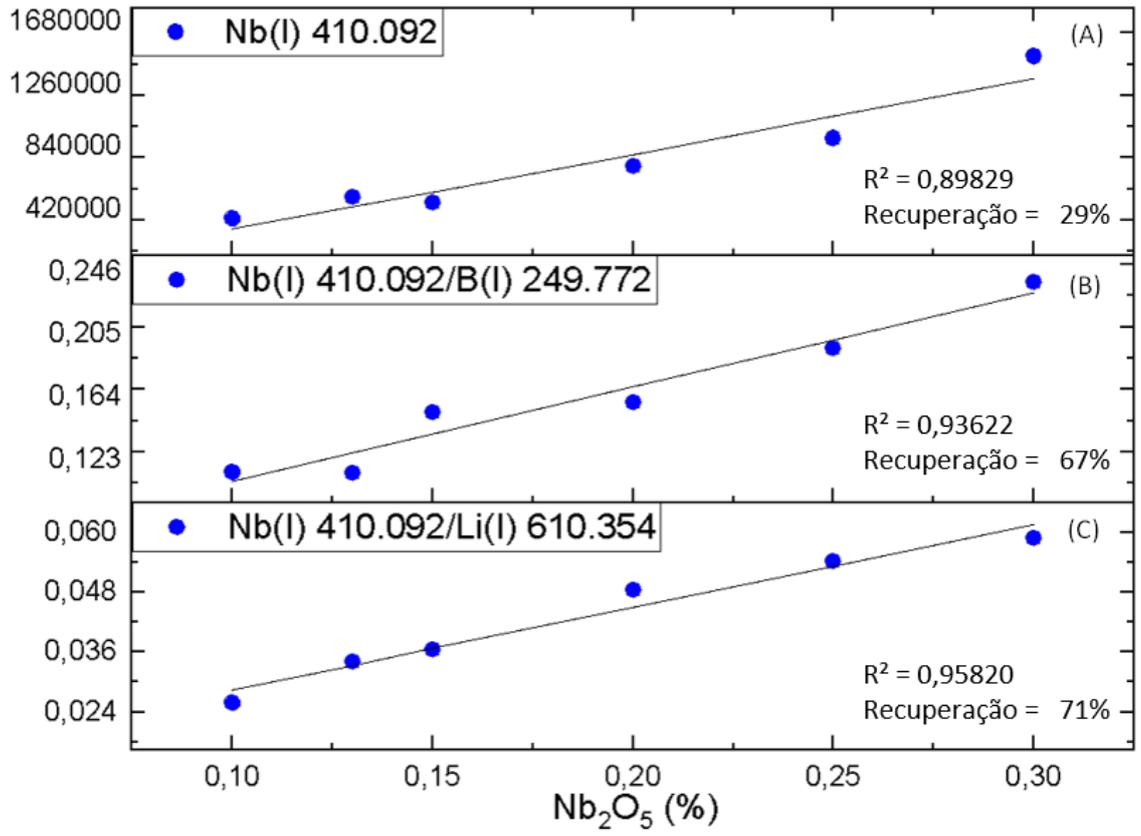


Tabela 3. Resultados da calibração externa de Nb com e sem padrão interno, com coeficiente linear e taxa de recuperação

Curva	R²	Recuperação
Nb(I) 407.973	0,94305	133%
Nb(I) 407.973/B(I) 249.772	0,84768	105%
Nb(I) 407.973/Li(I) 610.354	0,96753	100%
Nb(I) 410.092	0,98461	124%
Nb(I) 410.092/B(I) 249.772	0,77825	100%
Nb(I) 410.092/Li(I) 610.354	0,93037	96%

Uma amostra de bauxita dopada com Nb foi utilizada para testar a calibração por adição de padrão e assim como observado para o Zr, baixas recuperações foram obtidas (Figura 14). Embora esse tipo de calibração seja conhecido por minimizar efeitos de matriz e, portanto, viabilizar as análises químicas, o mesmo não foi observado nesse estudo, esse comportamento similar para o Nb do que foi observado para o Zr reforça a hipótese de que algum efeito de matriz pode ter ocorrido.

Figura 15. Curva de calibração por adição de padrão sem e com uso de padrão interno para (a) Nb (I) 410,092 nm, (b) Nb (I) 410,092 nm com B (I) 249,677 nm como padrão interno, e (c) Nb (I) 410,092 nm com Li (I) 610,354 nm como padrão interno.



7. Conclusões

O trabalho realizado mostrou a potencialidade o método de LIBS para determinação de Zircônio e Nióbio em amostras geológicas por um método mais simples de preparo de amostra, e a possibilidade de realizar com o mesmo uma amostra direta de sólidos que contêm esses elementos.

Pelos estudos realizados de otimização de parâmetros instrumentais, comparado o sinal do analito vs a razão sinal/sinal de fundo, foi possível determinar que as melhores condições instrumentais assim como determinar as linhas de menor interferência a serem utilizadas para estudos por LIBS para Zr e Nb. Assim os melhores parâmetros instrumentais encontrados foram: número de pulso de 670, energia por pulso de 20 mJ, tempo de atraso de 0,35 μ s, diâmetro de focalização de 65 μ m.

Dentre os métodos de calibração estudados os melhores resultados foram encontrados quando utilizou-se curvas de calibração externas com utilização de padrão interno, onde o Lítio presente no próprio fundente se mostrou um ótimo padrão interno para ambos os elementos, obtendo recuperações de 102% e 100%, para o Zr e o NB respectivamente.

8. Referências

- AFOLFO FR, NASCIMENTO PC, LEAL GC, BOHRER D, VIANA C, CARVALHO LM, COLIM AN, Simultaneous determination of iron and nickel as contaminants in multimineral and multivitamin supplements by solid sampling HR-CS GF AAS, *Talanta* 195 (2019) 745-751
- ANDRADE DF, FORTUNATO FM, PEREIRA-FILHO ER, Calibration strategies for determination of the In content in discarded liquid crystal displays (LCD) from mobile phones using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Analytica Chimica Acta* 1061 (2019) 42-49
- AUGUSTO AS, CASTRO JP, SPERANÇA MA, PEREIRA-FILHO ER, Combination of Multi-Energy Calibration (MEC) and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Dietary Supplements Analysis and Determination of Ca, Mg and K, *J. Braz. Chem. Soc* 30(4) (2019) 800-812
- BABOS, DV, VIRGILIO A, COSTA VC, DONATI GL, PEREIRA-FILHO ER, Multi-energy calibration (MEC) applied to laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *J. Anal. At. Spectrom.* 33 (2018) 1753-1762
- BAGNATO VS. *Laser e suas aplicações em ciência e tecnologia*. 1a ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2008. 87 p.
- BOGAERTS A, CHEN Z, Effect of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: a numerical modeling investigation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60 (2005) 9-10
- CARVALHO AAC, SILVESTRE DM, LEME DO, NAOZUKA J, INTIMA P, NOMURA CS, Feasibility of measuring Cr(III) and Cr(VI) in water by laser-induced breakdown spectroscopy using ceramics as the solid support, *Microchemical Journal*, 44 (2019) 33-38.
- CARVALHO GGA, *Análise de pastilhas de plantas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser em regimes temporais de nano- e de femtossegundos*. Tese 76 de Doutorado. Centro de Energia Nuclear e da Agricultura da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015a.
- CARVALHO GGA, NUNES LC, DE SOUZA PF, KRUG FJ, ALEGRE TC, SANTOS JR D, Evaluation of laser induced breakdown spectrometry for the determination of macro and

micronutrients in pharmaceutical tablets, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 (2010) 803-809.

CHEN Z, LI H, LIU M, LI R, Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63 (2008) 64-68.

CHEW D, DROST K, PETRUS JA, Ultrafast, > 50 Hz LA-ICP-MS Spot Analysis Applied to U–Pb Dating of Zircon and other U-Bearing Minerals, *Geostand Geoanal Res* 43 (2019) 39-60

CORTEZ J, Construção e avaliação de um instrumento para espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser (LIBS): Aplicação em ligas metálicas. Dissertação de mestrado. Universidade Campinas, Campinas, 2007

COSTA VC, AUGUSTO AS, CASTRO JP, MACHADO RC, ANDRADE DF, BABOS DV, SPERANÇA MA, GAMELA RR, PEREIRA-FILHO ER, Laser induced-breakdown spectroscopy (LIBS): histórico, fundamentos, aplicações e potencialidades, *Química Nova* 42(5) (2019) 527-545

CREMERS DA RADZIEMSKI LJ, *Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. 1a ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 283 p

DE CARVALHO GGA, JUNIOR DS, GOMES MD, NUNES LC, GUERRA MBB, KRUG FJ, Influence of particle size distribution on the analysis of pellets of plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015b) 130-135

FORTUNATO FM, CATELANI TA, POMARES-ALFONSO MS, PEREIRA-FILHO ER, Application of Multi-energy Calibration for Determination of Chromium and Nickel in Nickeliferous Ores by Laser-induced Breakdown Spectroscopy, *Analytical Sciences* 35 (2019) 165–168

FULLER CW, HUTTON RC, PRESTON B, Comparison of Flame, Electrothermal and Inductively Coupled Plasma Atomization Techniques for the Direct Analysis of Slurries. *Analyst*, 106 (1981) 913-920.

GIANNAKARIS N, HAIDER A, AHAMER CM, GRÜNBERGER S, TRAUTNER S, PEDARNIG, JD, Femtosecond single-pulse and orthogonal double-pulse laser-induced

breakdown spectroscopy (LIBS): FEMTOGRAM mass detection and chemical imaging with micrometer spatial resolution. *Applied Spectroscopy* 76(8) (2021) 926–936.

GODOI Q, SANTOS JR D, NUNES LC, LEME FO, RUFINI IA, AGNELLI JAM, TREVIZAN LC, KRUG FJ, Preliminary studies of laser-induced breakdown spectrometry for the determination of Ba, Cd, Cr and Pb in toys. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64 (2009) 573-581.

HAHN DW, 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 (2012) 347–419.

JACKSON KW, *Electrothermal atomization for analytical atomic spectrometry*. New York: John Willey, 1999. 484 pv

JUNIOR DS, TARELHO LVG, KRUG FJ, MILOR DMBP, NETO LM, JUNIOR NDV, Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) - Fundamentos, aplicações e perspectivas, *Revista Analytica* 24 (2006) 72–81

KRUG FJ, ROCHA FRP, *Preparo de amostras para análise elementar*. 2ª ed. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2019. 586 p.

KURFÜRST U, *Solid Sample Analysis*. Berlin: Springer-Verlag, 1998. 423 p.

LOPES OF, MENDONÇA VR, SILVA FBF, PARIS EC, RIBEIRO C, Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea, *Quim. Nov.* 38 (2015) 106–117

NAKAMURA T, OKA H, MORIKAWA H, SATO J, Determination of Lithium, Beryllium, Cobalt, Nickel, Copper, Rubidium, Cesium, Lead and Bismuth in Silicate Rocks by Direct Atomization Atomic-Absorption Spectrometry. *Analyst*, 117 (1992)131-135

NOMURA CS, INTIMA DP, OLIVEIRA PV, RUFFINI IA, KRUG FJ, Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for preparation of spiked filter papers with Cu and Zn as standards for direct solid analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391 (2008) 1135-1137.

NUNES LC, ROCHA FRP, KRUG FJ, Slope ratio calibration for analysis of plant leaves by laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom* 34 (2019) 2314-2324

PASQUINI C, CORTEZ J, SILVA LMC, GONZAGA FB, Laser Induced Breakdown Spectroscopy, J. Braz. Chem. Soc. 18 (2007) 463–512

PORCIONATO R, INTIMA DP, NOMURA CS, Preparation of ceramics spiked with cadmium and lead as synthetic calibrating material, Brazilian Journal of Analytical Methods, 1 (2010) 49-53.

SANTOS JUNIOR D, NUNES LC, CARVALHO GGA, GOMES MS, SOUZA PF, LEME FO, SANTOS LGC, KRUG FJ, Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials: A review. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 71-72 (2012) 3- 12.

SARAN R, KHORGE CR, PREMADAS A, KUMAR V, ICP-OES Determination of Niobium, Tantalum, and Titanium at Trace to Percentage Levels in Varying Geological Matrices, Atomic Spectroscopy 25(5) (2004) 226-231

SILVESTRE DM, BARBOSA FM, AGUIAR BT, LEME FO, NOMURA CS, Feasibility study of calibration strategy for direct quantitative measurement of K and Mg in plant material by laser-induced breakdown spectrometry, Analytical Chemistry Research, 5 (2015) 28-33.

SUN L, YU H, Automatic estimation of varying continuum background emission in laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. Acta Part B J. 64 (2009) 278–287

TREVIZAN LC, SANTOS JR D, SAMAD RE, VIEIRA JR ND, NOMURA CS, NUNES LC, RUFINI IA, KRUG FJ, Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of macronutrients in plant materials. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 63 (2008) 1151-1158.

VIRGILIO A, GOLÇALVES DA, MCSWEENEY T, NETO JAG, NÓBREGA JÁ, DONATI GL, Multi-energy calibration applied to atomic spectrometry, Analytica Chimica Acta 982 (2017) 31-36

YONG C, Determination of zirconium, niobium, vanadium and chromium in the titanium ore by microwave digestion – ICP-OES, Advanced Materials Research 641-642 (2013) 346-350

ZEISLER R, Reference material for small-sample analysis. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 360 (1998) 376-379