

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

LUÍS CARLOS LEVA BORDUCHI

Aumento da sensibilidade na detecção de mercúrio em solos utilizando
espectroscopia de emissão óptica por plasma induzido por laser com duplo
pulso (DP-LIBS)

São Carlos
2025

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.

RESUMO

Neste estudo, investigamos o uso da espectroscopia de emissão óptica por plasma induzido por laser com duplo pulso (DP-LIBS), combinada com a adição de pó de cobre (Cu), como estratégia para aumentar a sensibilidade na detecção de mercúrio (Hg) em amostras de solo. A técnica LIBS é reconhecida por sua rapidez e baixo custo, porém apresenta limitações na análise de elementos-traço, especialmente o Hg, devido à baixa sensibilidade em matrizes complexas e heterogêneas. A adição de Cu promoveu o aumento da energia interna do plasma, otimizando o ambiente de excitação e amplificando significativamente as intensidades de emissão do Hg, o que resultou em maior precisão analítica. Paralelamente, foram realizadas otimizações experimentais no sistema DP-LIBS, incluindo o ajuste da sequência de pulsos laser verde-infravermelho, com atraso temporal de 100 ns e intervalo interpulso de 500 ns, que elevaram a relação sinal-ruído (SNR) e a estabilidade espectral. Além disso, o ganho do espectrômetro foi ajustado para o valor ótimo de 4000, maximizando a intensidade do sinal sem comprometer a SNR. A otimização óptica do sistema de coleta, desenvolvida com o software Zeemax, proporcionou redistribuição eficiente das lentes e aumento de 286% nas intensidades de emissão de Hg II, reforçando o impacto de ajustes precisos nos parâmetros ópticos. Os experimentos de otimização realizados com o sistema DP-LIBS demonstraram que a proporção de 50% em massa de Cu proporcionou o melhor desempenho, com melhoria expressiva da SNR e aumento da inclinação da curva de calibração (21,9) com elevada correlação ($r^2 = 0,99$), indicando alta precisão na quantificação. A validação cruzada “*leave-one-out*” (LOOCV) confirmou a consistência dos resultados obtidos. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para o Hg em solo puro foram de $212 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $636 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente, enquanto, com a adição de Cu, esses valores foram reduzidos para $1,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $3,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Esses resultados evidenciam que a adição de Cu e a otimização dos parâmetros do sistema DP-LIBS são estratégias eficazes para o aprimoramento da sensibilidade na detecção de Hg em solos, abrindo caminho para a aplicação da técnica na análise de outros metais pesados em matrizes ambientais.

Palavras-chave: DP-LIBS. Otimização experimental. Potencialização de plasma. Detecção de metais pesados. Sensibilidade analítica.

1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia de emissão óptica por plasma induzido por laser (LIBS, do inglês *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) [1–7] é uma técnica analítica rápida e de baixo custo, capaz de quantificar qualquer elemento com pouca ou nenhuma preparação de amostra [8]. Ela se baseia na formação e emissão óptica de um plasma gerado pela interação de um pulso de laser de alta fluência com a superfície de uma amostra. Quando o feixe de laser incide sobre o material, a densidade de energia é suficiente para vaporizar e ionizar uma pequena fração da amostra, criando um micro plasma que contém elétrons, átomos e íons em diferentes estados de excitação. Esse plasma atinge temperaturas que podem ultrapassar 50.000 K, emitindo radiação eletromagnética característica dos elementos presentes no material. As linhas espectrais resultantes dessa emissão são coletadas e analisadas por um espectrômetro, permitindo a identificação qualitativa e quantitativa dos elementos químicos

Apesar das vantagens, a técnica apresenta limitações na detecção de certos elementos-traço (por exemplo o Hg) devido à sua sensibilidade relativamente baixa, o que restringe suas capacidades de análise elementar. Tal limitação é agravada pela baixa massa usada durante a formação do plasma e pela heterogeneidade das amostras, especialmente no caso dos metais pesados. Especificamente para a quantificação de mercúrio (Hg), surgem desafios adicionais tanto pela ausência de linhas de emissão fortes dentro da faixa do espectrômetro [9], quanto por possíveis interferências e absorção de oxigênio (O₂) [10].

Ao longo dos anos, inúmeros estudos têm se concentrado em melhorar a sensibilidade do LIBS para quantificação de Hg em amostras de solo, motivados pelos riscos ambientais e de saúde pública impostos pelas concentrações elevadas de Hg [11]. Entre esses esforços destacam-se: (1) sistemas LIBS de duplo pulso, nos quais um laser inicia o plasma e um segundo o reaquece, atingindo um limite de detecção (LOD) de 76 mg kg⁻¹ [9,10]; (2) a fluorescência induzida por laser (LIF) integrada ao LIBS para amplificação da intensidade do sinal, alcançando um LOD de 84 mg kg⁻¹ [12]; (3) a espectroscopia de emissão por plasma induzido por centelha (SIBS), que apresentou resultados superiores em comparação ao LIBS convencional, com LOD de 20 mg kg⁻¹ contra 483 mg kg⁻¹ para o LIBS isolado [13]; (4) câmaras de confinamento especializadas que limitam a expansão do plasma, melhorando a razão sinal-ruído (SNR) e reduzindo o LOD para 25 mg kg⁻¹ [14]; e (5) métodos que utilizam pó metálico grosso em conjunto com um laser de CO₂ pulsado de alta energia, permitindo um LOD tão baixo quanto 0,7 mg kg⁻¹ [15].

Este estudo propõe a adição de pó de cobre (Cu) às amostras de solo para melhorar a detecção e quantificação de Hg. A abordagem baseia-se no conceito de que o pó de Cu atua

como doador de elétrons para o plasma quando adicionado ao solo, aumentando assim sua energia interna e criando um ambiente de excitação otimizado que amplifica as intensidades de emissão do Hg. Além disso, realizaremos otimizações experimentais no sistema ótico e nos tempos de formação do plasma num sistema DP-LIBS [16,17], para aumentar a sensibilidade na detecção de Hg.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Medidas LIBS

As amostras foram analisadas em um sistema DP-LIBS (Figura 1). O primeiro laser, um Nd:YAG pulsado (Quantel, Ultra), operou em comprimento de onda infravermelho de 1064 nm, posicionado a um ângulo de 90 graus em relação à amostra, com duração de pulso de 8 ns, energia de 50 mJ e fluência de 119 Jcm^{-2} . O segundo laser, um Nd pulsado (Quantel, Q-smart 450) integrado a um gerador de segunda harmônica, operou em comprimento de onda verde de 532 nm, posicionado a 45 graus da amostra, com duração de pulso de 4 ns, energia de 70 mJ e fluência de até 600 Jcm^{-2} . Os dados espectrais foram adquiridos por um espectrômetro Echelle (LTB, modelo Arielle), cuja resolução variou de 21 a 37 pm em uma faixa espectral de 275–770 nm, acoplado a um detector ICCD.

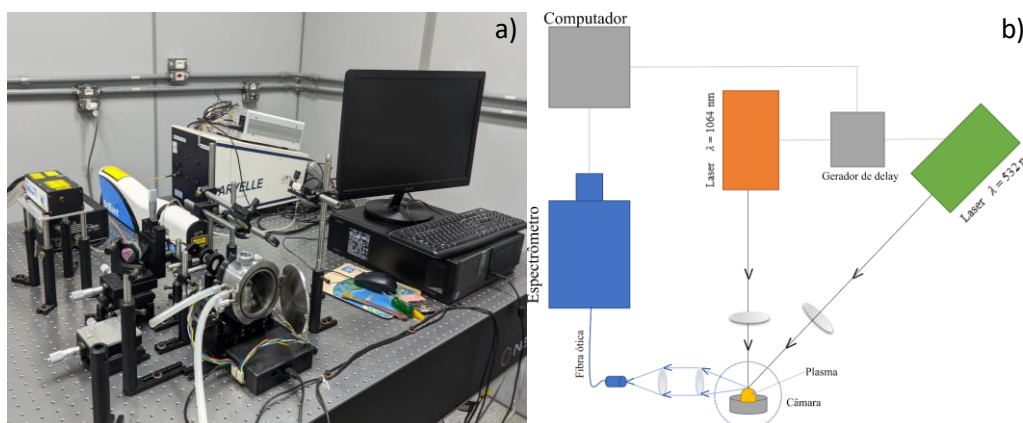


Figura 1: a) foto do sistema DP-LIBS utilizado e b) esquematização do sistema DP-LIBS com os instrumentos que o compõem. Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros foram coletados em diversas condições experimentais. A configuração laboratorial padrão envolveu a ativação do laser verde seguida do infravermelho, com tempos de atraso e de interpulso ajustados para 1000 ns. Um total de 100 disparos de laser foi realizado em diferentes posições de um lado de cada pastilha, gerando um espectro por disparo e resultando em dez sequências cumulativas. As linhas de emissão foram identificadas utilizando

o banco de dados do NIST [16] e os dados de LIBS foram processados no RStudio. O processamento incluiu a remoção de outliers, correção de linha de base próxima aos picos e ajuste de pico para determinação da área. As curvas de calibração foram calculadas no Excel, com análises adicionais realizadas no software OriginLab.

2.2. Preparo das amostras

As amostras foram coletadas em um campo de pastagem no estado de Mato Grosso do Sul para análise por LIBS. As medições iniciais não detectaram mercúrio (Hg) nas amostras, que foram secas em estufa a 40 °C por 48 horas, moídas em moinho de bolas por 120 segundos a 30 Hz e peneiradas em malha de 100 mesh para obtenção de partículas menores que 150 µm, assegurando a remoção de resíduos de raízes.

Para a adição de mercúrio (Hg), preparou-se uma solução de nitrato de mercúrio (II) ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) em água Milli-Q, que foi adicionada a 5 g de cada amostra de solo em diferentes concentrações, alcançando uma faixa de 5 a 520 mg/kg de Hg. Em seguida, as amostras foram novamente secas a 40 °C por aproximadamente 120 horas, moídas, peneiradas em malha de 350 µm e peletizadas sob pressão de 2,4 kbar por 30 segundos, resultando em pastilhas de 12,5 mm de diâmetro e 500 mg de massa. As pastilhas foram armazenadas em sacos plásticos em ambiente de umidade controlada.

Foi utilizado pó metálico de Cu com pureza mínima de 99,9% (Dinâmica) e tamanho de partícula inferior a 355 µm para a adição de cobre (Cu). Ele foi misturado às amostras de solo secas e moídas em diferentes concentrações em massa. As misturas solo-Cu foram moídas em moinho de bolas, peneiradas em malha de 350 µm e peletizadas. Quando 50% em massa (wt%) de Cu foram adicionados, a massa final da amostra aumentou para 1 g devido à maior densidade do Cu em relação ao solo.

2.3. Curva de calibração

No DP-LIBS [18], a quantificação elementar baseia-se na relação entre a área de emissão de um elemento no plasma e sua concentração. A equação linear ($y = a x$) associa a área do pico de emissão (A_{Hg}) do Hg à sua concentração quantitativa (C_{Hg}), medida por uma técnica de referência ou calculada a partir de amostras contaminadas. A constante (S) representa a inclinação da curva de calibração e define a sensibilidade do método:

$$C_{Hg} = s A_{Hg} \text{ and } \begin{cases} x = C_{Hg} \\ y = A_{Hg} \\ a = s \end{cases} \quad (1)$$

Uma maior inclinação (s) indica maior sensibilidade, o que é desejável para a detecção precisa de concentrações mais baixas do analito.

2.4. Relação sinal-ruído (SNR)

A relação sinal-ruído (SNR) [19,20] é uma medida da qualidade do sinal em relação ao ruído de fundo. No contexto do DP-LIBS, é dada pela razão entre a área do pico do Hg (A_{Hg}) e o ruído (r_{Hg}) em torno do pico:

$$SNR = \frac{A_{Hg}}{r_{Hg}} \quad (2)$$

Essa razão reflete a clareza do sinal, indicando o quão bem o sinal útil se destaca em relação ao ruído presente nas medições.

2.5. Tratamento estatístico para heterogeneidade do plasma

Devido à formação do plasma ocorrer em pequenas áreas da amostra, foi realizado diversas medidas (N) nas amostras para minimizar os efeitos da heterogeneidade. A área média de emissão ($\overline{A_x}$) é obtida pela média das áreas coletadas [21]:

$$\overline{A_x} = \frac{\sum_{i=1}^N A_{xi}}{N} \quad (3)$$

O desvio-padrão (σ) do conjunto de (N) medições foi calculado para avaliação da dispersão dos dados:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (A_{xi} - \overline{A_{xi}})^2}{N}} \quad (4)$$

O desvio-padrão da média (σ), com intervalo de confiança de 95%, é determinado pela distribuição t-Student:

$$\sigma_m = p \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (5)$$

onde (p) é o valor crítico-t para o número de medições (N).

2.6. Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ)

O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) [22] foram calculados para avaliar a sensibilidade do método:

$$\begin{cases} LOD = \frac{3.3 * \sigma_{ruído}}{a} \\ LOQ = 3 * LOD \end{cases} \quad (6)$$

onde ($\sigma_{ruído}$) é o desvio-padrão da área do pico em uma amostra sem o elemento de interesse ou na vizinhança do pico. Esses parâmetros são cruciais para quantificar a capacidade do sistema DP-LIBS de detectar concentrações baixas do elemento-alvo de forma precisa e confiável.

3 RESULTADOS

Inicialmente, as medidas foram realizadas nas amostras contaminadas com Hg utilizando o sistema DP-LIBS com configurações laboratoriais padrão (1 μ s de atraso e tempo interpulso, 100 disparos coletados). O espectrômetro utilizado detectou apenas uma emissão de Hg II em 194,16 nm. Uma análise do comportamento da emissão em uma amostra de solo contendo 520 ppm de Hg ao longo de 100 espectros (Figura 2) revelou que a emissão de Hg II estava ausente em alguns espectros, o que provavelmente se deveu à baixa concentração e à distribuição irregular de Hg dentro da amostra. A variabilidade na detecção de Hg evidencia os desafios para alcançar picos de emissão consistentes, provavelmente causada tanto pela

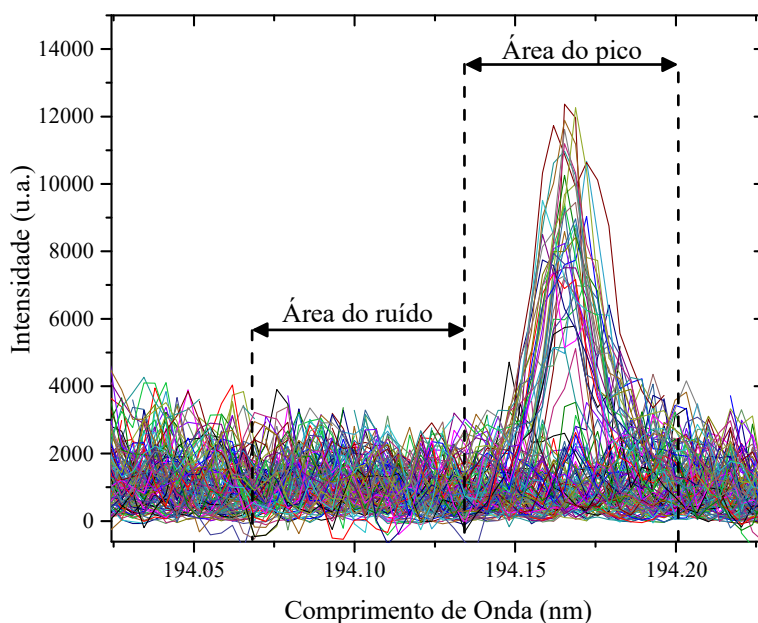


Figura 2: Emissão de Hg I em 194,16 nm ao longo de 100 espectros de uma amostra com 520 mg kg⁻¹ de Hg, mostrando intervalos de cálculo de pico e de ruído. Fonte: Elaborada pelo autor.

heterogeneidade da distribuição de Hg quanto pela eficiência limitada de excitação do plasma para concentrações traço.

Dessa forma, a área do pico foi calculada para cada espectro e um algoritmo aplicado descartou áreas negativas ou próximas de zero, visando uma medida mais precisa da emissão

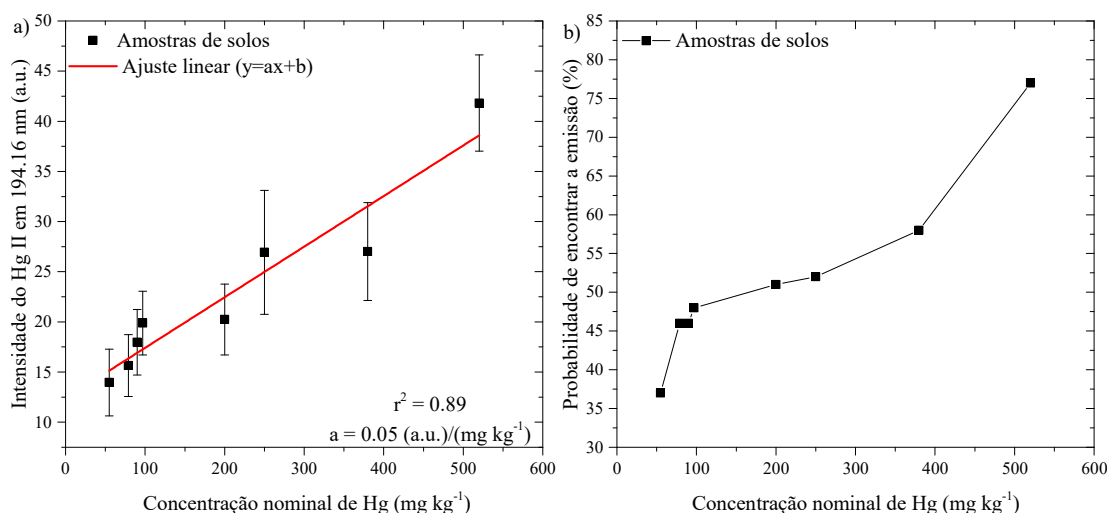


Figura 3: (a) Curva de calibração relacionando área de emissão de Hg I com concentração; (b) Probabilidade de detecção de Hg I ao longo dos espectros coletados em valores nominais. Fonte:

Elaborada pelo autor.

de Hg II. Ao calcular a área de cada espectro e considerar apenas valores positivos, foram obtidas a média e o desvio-padrão, permitindo assim a construção de uma curva de calibração para concentrações de Hg (Figura 3a). A curva apresentou r^2 de 0,89 com inclinação de 0,05 (u.a./mg kg⁻¹), valores abaixo do ideal. O elevado erro associado à média das áreas é comparável aos próprios valores médios, indicando que o pico de Hg II não respondeu significativamente ao aumento da concentração de Hg. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para Hg foram de 212 mg/kg e 636 mg/kg, respectivamente, indicando que a curva não é adequada para quantificação de Hg.

Esse comportamento pode ser explicado pela variabilidade na probabilidade de detecção de picos em diferentes concentrações, com a maioria das amostras apresentando probabilidade de detecção inferior a 50% (Figura 3b). Além disso, efeitos de matriz decorrentes das diferenças nas propriedades físico-químicas entre as amostras podem estar impactando negativamente a resposta do Hg. A temperatura do plasma foi calculada utilizando as emissões de Ti I-II e o método do gráfico de Saha-Boltzmann [5], resultando em um valor médio de 9500 ± 300 K entre as amostras.

A adição de pó de Cu às amostras de solo foi proposta para aprimorar a detecção e quantificação de Hg. A hipótese é que, quando ionizado, o Cu, com energia de ionização de 7,73 eV, doa elétrons ao plasma, aumentando parâmetros como temperatura do plasma e densidade de elétrons, o que, por sua vez, intensifica as emissões. Além disso, o pó metálico de Cu possui estrutura mais simples em comparação aos componentes do solo, facilitando a formação do plasma e melhorando os resultados analíticos.

Para avaliar o comportamento da emissão do Hg II em relação a adição de Cu, preparamos amostras com diferentes proporções de massa de Cu (wt%) utilizando a amostra de solo contendo 520 mg kg^{-1} de Hg, utilizando os mesmos parâmetros de aquisição mostrados nas Figuras 2 e 3, para avaliar o impacto da adição de Cu. Em comparação à amostra sem adição de Cu (Figura 4), a intensidade de emissão de Hg II aumentou conforme cresceu a proporção de Cu, atingindo o pico em 50 wt% Cu, a partir do qual a intensidade diminuiu gradualmente até chegar a 95 wt% Cu. Mesmo com apenas 5 wt% de solo, a intensidade de Hg II superou a da amostra sem Cu, atribuída à capacidade do Cu de gerar um plasma de alta energia, ao contrário do solo, cuja composição complexa dificulta a formação de um plasma com características energéticas semelhantes.

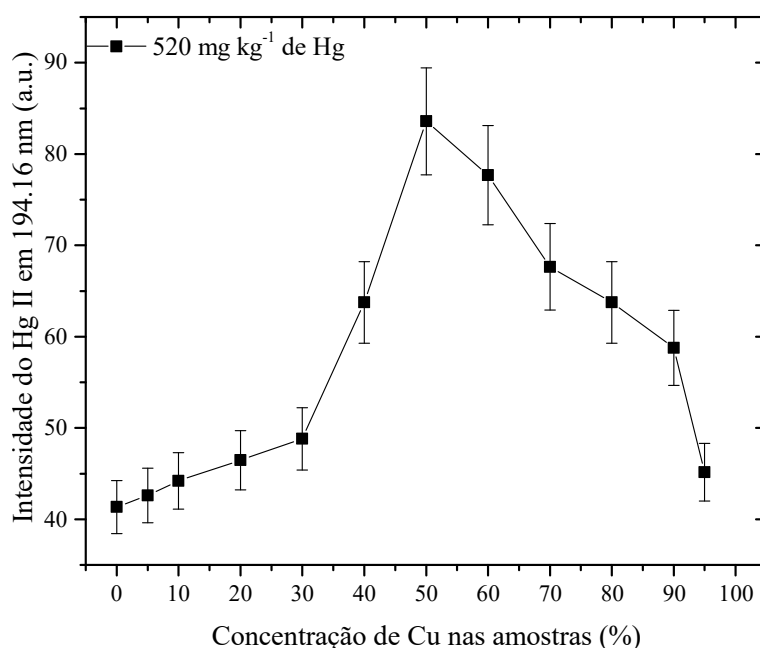


Figura 4: Relação entre intensidade de emissão de Hg I e concentração de Cu para uma amostra de solo com 97 mg kg^{-1} . Fonte: Elaborada pelo autor.

As concentrações de 50 e 60 wt% Cu apresentaram resultados estatisticamente equivalentes dentro das margens de erro. Contudo, a amostra com 50 wt% exibiu maior intensidade de emissão, sendo mais prática para aplicações laboratoriais, já que permite a adição de Cu em uma proporção de 1:1 em massa com o solo. De acordo com esses achados, 50 wt%

foi selecionada como a concentração ótima para intensificar a emissão de Hg II, e prosseguiu-se com a otimização dos tempos de atraso e interpulso.

Devido ao aumento da intensidade de Hg II com a adição de Cu, a amostra de teste foi substituída por uma de 97 mg/kg para validar a sensibilidade do método em níveis mais baixos de contaminação e ampliar sua aplicabilidade para detecção em concentrações ambientais. A relação sinal-ruído (SNR) da emissão de Hg II para a amostra contendo 97 mg kg⁻¹ de Hg, mostrada na Figura 5, alcançou desempenho ideal quando foi utilizada a sequência de laser verde seguido do infravermelho, com atraso de 100 ns e interpulso de 500 ns. Esses ajustes indicaram que o sistema DP-LIBS opera de forma mais eficaz sob esses parâmetros temporais específicos para esse tipo de amostra e, em comparação com outras configurações, os parâmetros anteriores se mostraram menos eficientes.

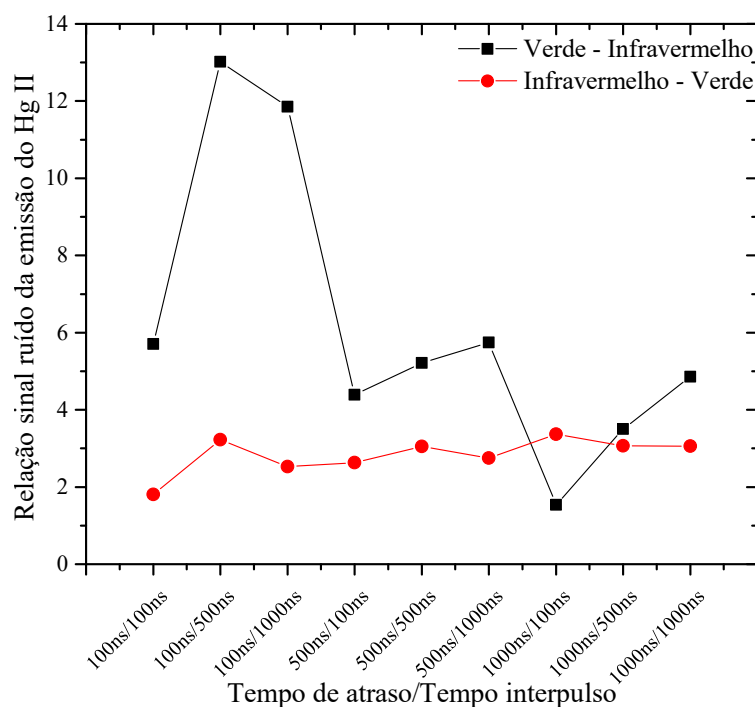


Figura 5: Relação sinal-ruído para emissão de Hg I sob diferentes condições experimentais. Fonte: Elaborada pelo autor.

A estratégia de acoplamento que emprega o laser verde para formação inicial do plasma, seguida do disparo com laser infravermelho para aquecimento, mostrou-se particularmente eficiente. O laser verde, com sua maior energia de fóton, intensifica a geração de plasma principalmente por meio da fotoionização e contribui de forma mais significativa para o aquecimento eletrônico via absorção de Bremsstrahlung inversa. Na etapa subsequente, o laser infravermelho — apesar de sua menor energia de fóton — sustenta e amplifica o plasma também promovendo absorção de Bremsstrahlung inversa, aproveitando a maior densidade de

elétrons livres já presente. Essa estratégia de duplo comprimento de onda no DP-LIBS, portanto, combina tanto a iniciação eficiente do plasma pelo laser verde quanto o crescimento sustentado do plasma por meio do maior acoplamento energético do laser infravermelho, sendo ambos processos fundamentalmente conduzidos por absorção de radiação, em vez de mecanismos convencionais de transferência de calor.

Um parâmetro pouco explorado na análise por DP-LIBS, mas que nos pode permitir alcançar uma análise mais sensível, é o ganho do espectrômetro, que amplifica o sinal coletado pelo espectrômetro sem influenciar os parâmetros físicos do plasma. Avaliamos a relação entre ganho e SNR para a emissão do Hg II (Figura 6). Embora o aumento do ganho tenha amplificado o sinal, também aumentou proporcionalmente o ruído. Entre 2000 e 4000, a SNR permaneceu constante, mas a intensidade cresceu significativamente. Portanto, escolhemos o ganho de 4000, pois ele maximizou a amplificação do sinal sem comprometer a SNR.

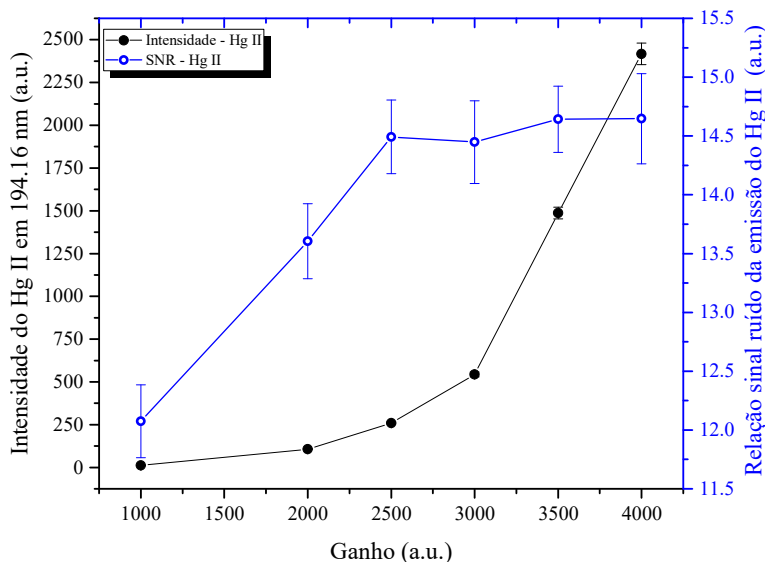


Figura 6: Intensidade e relação sinal ruído da emissão do Hg II em relação ao ganho do espectrômetro.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em seguida, realizamos a otimização do sistema de coleta que direciona a luz emitida pelo plasma para a fibra do espectrômetro. O sistema óptico consiste em duas lentes de sílica fundida: uma com distância focal de 150 mm (focada no plasma) e outra com distância focal de 75 mm (posicionada na entrada da fibra). As lentes foram separadas por 50 mm, garantindo coleta eficiente do sinal.

Após modelagem do sistema de coleta utilizando o software Zeemax, considerando as distâncias focais recomendadas pelo fabricante, observamos significativa dispersão dos raios na entrada da fibra (Figura 7a). Essa dispersão ocorreu em diferentes comprimentos de onda devido às variações de distância focal ao longo da faixa espectral do espectrômetro (185–765

nm). A configuração recomendada favorecia a região do visível, mas limitava a eficiência na região do UV.

Para corrigir essa limitação, utilizamos o Zeemax para otimizar o sistema de coleta, priorizando a região UV, que apresenta menor sensibilidade, e onde está localizada a emissão do Hg II. Na configuração otimizada (Figura 7b), mantivemos as mesmas lentes, mas ajustamos suas posições. A primeira lente foi deslocada 25 mm antes de seu foco (150 mm), aumentando a distância entre as lentes para 75 mm, enquanto a segunda lente foi posicionada a 71 mm da entrada da fibra. Esse ajuste melhorou significativamente a coleta do sinal em toda a faixa espectral.

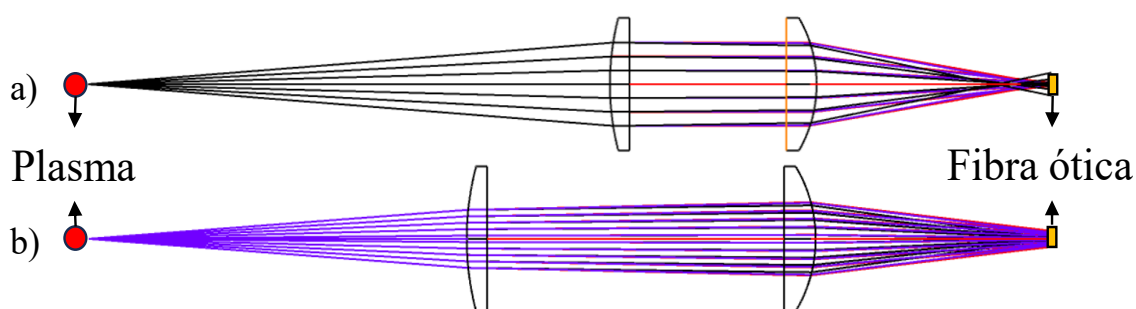


Figura 7: Sistema de coleta óptica (a) antes e (b) depois da otimização. Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o sistema otimizado, coletamos espectros de uma amostra de solo contendo 97 mg kg^{-1} de Hg antes e depois da otimização. Observamos um aumento de 286% (de 627 para 1.796

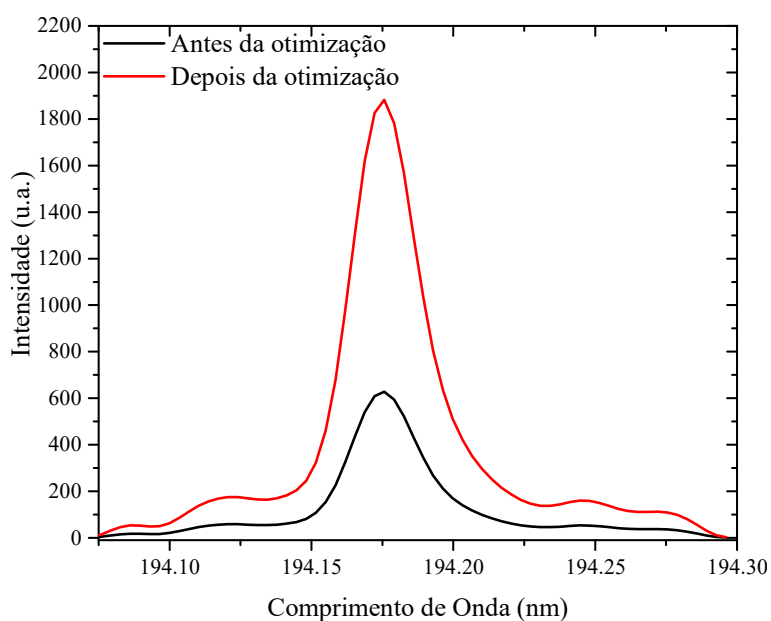


Figura 8: Espectro da emissão do Hg II antes e depois da otimização do sistema de coleta.

u.a.) na emissão de Hg II em 194,16 nm (Figura 8). Essa otimização aumentou a intensidade da emissão sem alterar os parâmetros físicos do plasma.

Após a preparação das amostras e a definição dos parâmetros temporais de coleta, a área do pico e seu erro em relação ao número de disparos de laser coletados foram avaliados. O número de espectros com emissões de Hg II identificadas variou de 10 a 1.000 disparos para a amostra de 97 mg kg^{-1} de Hg, como mostrado na Figura 9. Com apenas 10 disparos coletados aleatoriamente, observou-se menor área e maior desvio-padrão, indicando alta variabilidade. Portanto, um número reduzido de espectros não gera resultados robustos, especialmente para o Hg, um metal traço. Após 200 disparos, não foram observadas diferenças significativas nos resultados, de modo que 200 disparos foram considerados ótimos para análises de Hg nessas amostras, minimizando o tempo de análise e o desgaste do laser sem sacrificar a precisão [23].

Após a otimização de todas as configurações, as medições foram realizadas nas amostras

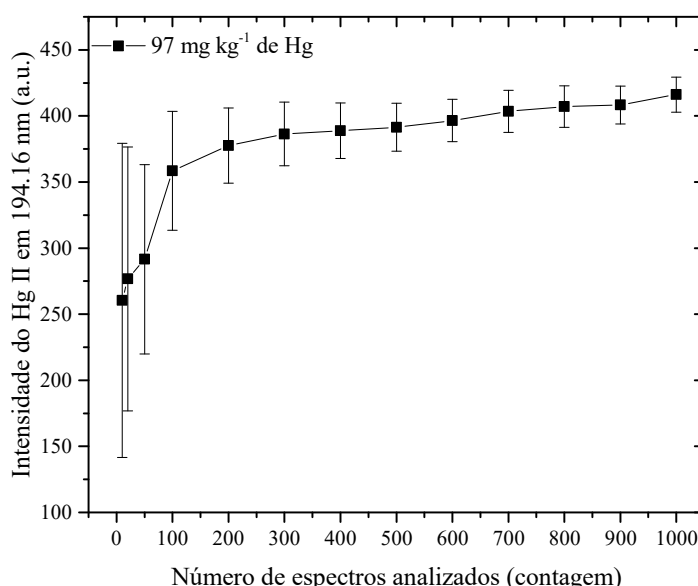


Figura 9: Intensidade da emissão do Hg I vs. Número de espectros analisados. Fonte:

Elaborada pelo autor.

restantes e foram construídas uma curva de calibração (Figura 10a) juntamente com a probabilidade de detecção da emissão de Hg II (Figura 10b). Em comparação com as amostras puras (Figura 3), as amostras enriquecidas com Cu e com parâmetros otimizados mostraram um aumento substancial na emissão de Hg II. Além disso, a inclinação da curva de calibração aumentou para $21,9 \text{ (u.a.)}/(\text{mg kg}^{-1})$, indicando maior sensibilidade do modelo para detecção e quantificação de Hg. Os erros de medição também foram significativamente reduzidos, refletindo uma resposta consistente da área do pico de Hg II com o aumento da concentração

de Hg. A temperatura do plasma foi calculada utilizando as emissões de Ti I-II para as amostras enriquecidas com Cu, obtendo-se valor médio de 13.800 ± 200 K.

Uma validação cruzada “*leave-one-out*” (LOOCV) avaliou a precisão da detecção e quantificação de Hg. A análise envolveu o treinamento de um modelo de regressão linear com todas as combinações possíveis de dados, deixando uma amostra de fora em cada rodada para servir como caso de teste. O coeficiente de determinação resultante ($r^2 = 0,9851$) indica forte correlação entre a concentração de Hg e a área de emissão detectada, sugerindo que o modelo faz previsões precisas dentro dessa faixa de quantificação. A probabilidade de detecção de picos também melhorou significativamente, variando de 60% a mais de 93% para concentrações acima de 97 mg kg^{-1} , mostrando que a adição de Cu contribuiu para a homogeneização da amostra e para a melhoria da detecção de Hg.

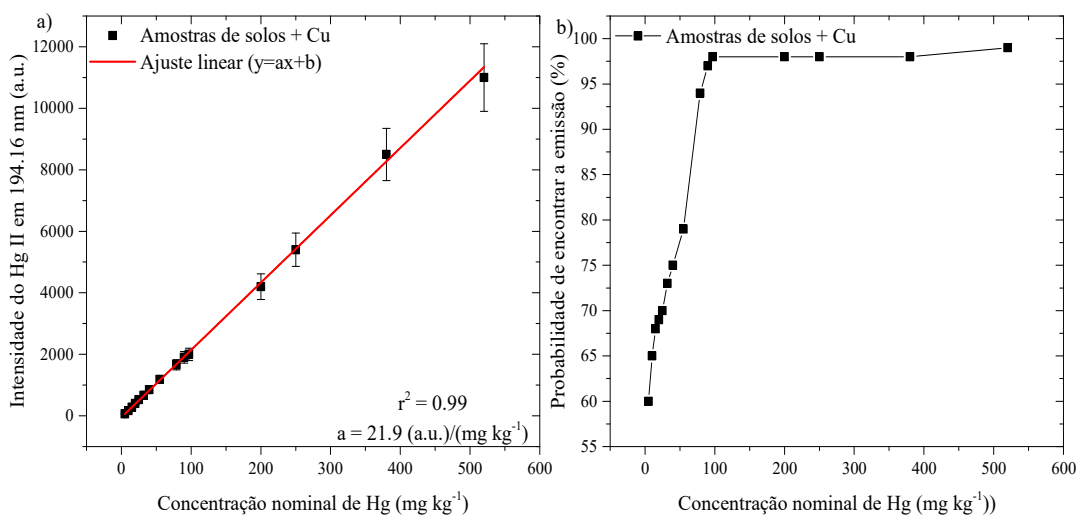


Figura 10: (a) Curva de calibração para área de emissão de Hg I vs. concentração; (b) Probabilidade de detecção para amostras otimizadas. Fonte: Elaborada pelo autor.

Por fim, os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados a partir da curva de calibração (Figura 10a). Uma amostra de solo livre de Hg e o mesmo intervalo de cálculo de área previamente adotado (Figura 2) foram utilizados para determinação do desvio do ruído, resultando em LOD de $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e LOQ de $3,6 \text{ mg kg}^{-1}$, valores promissores e consistentes com a literatura. Os resultados foram obtidos exclusivamente pela otimização da preparação da amostra e das condições experimentais. A adição de pó de Cu melhorou significativamente a técnica LIBS para metais-traço como o Hg. A adição de Cu em proporção 1:1 não dificultou a preparação da amostra nem aumentou o tempo de processamento. Além disso, mostrou-se econômica, já que apenas 500 mg de Cu foram utilizados por amostra. Os resultados demonstram que a adição de Cu e a otimização dos parâmetros de aquisição promoveram uma detecção mais sensível de Hg sem custos adicionais significativos.

4 DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo mostraram um impacto significativo da adição de pó de Cu na sensibilidade da técnica DP-LIBS para detecção de Hg em solo. O efeito é evidenciado principalmente pelo aumento da inclinação da curva de calibração de 0,05 (Fig. 2a) para 21,9 (Fig. 10a) (u.a./mg kg⁻¹) e pela redução do LOD de 212 mg/kg para 1,2 mg/kg, indicando uma resposta de sinal mais robusta à medida que as concentrações de Hg aumentam. A hipótese inicial foi confirmada, ou seja, ao se ionizar no plasma, o Cu atua como doador de elétrons, aumentando a energia interna do plasma e intensificando a emissão dos elementos presentes na amostra.

A detecção de Hg por LIBS apresentou como principal desafio a alta variabilidade espectral observada entre as medições. Em diversos espectros, o pico de emissão de Hg não foi detectado, mesmo em amostras com alta concentração (520 mg kg⁻¹) (Fig. 2), indicando flutuações nas condições do plasma que afetam a excitação dos átomos de Hg. Essa variabilidade está associada à alta massa atômica do Hg e à energia de excitação elevada exigida para suas linhas de emissão iônica, tornando o processo altamente sensível a variações de temperatura do plasma.

A baixa correlação da curva de calibração (Figura 3a), na qual a área de emissão de Hg II não cresce linearmente com a concentração, reflete a influência de efeitos de matriz, instabilidade do plasma e possíveis processos de saturação ou autoabsorção em concentrações mais altas. Mesmo após a exclusão de espectros sem picos detectáveis, a não linearidade persiste, evidenciando que fatores além da concentração — como as dinâmicas de excitação dependentes da matriz — exercem papel crítico na resposta espectral do Hg em LIBS.

A adição de 50 wt% de Cu mostrou-se determinante para aprimorar a sensibilidade do método (Figura 4). O Cu atua como doador de elétrons eficiente devido à sua baixa energia de ionização (7,73 eV), elevando a densidade eletrônica e a temperatura do plasma, o que potencializa a excitação atômica e amplifica as emissões de Hg II. Essa modificação reduziu os efeitos de matriz e melhorou significativamente a linearidade da curva de calibração (Figura 10a) e a precisão das medições (Figura 10b), representando uma estratégia simples e de baixo custo para aprimorar a detecção.

Após a adição de Cu, os parâmetros temporais do sistema DP-LIBS foram otimizados (Figura 5), resultando em uma sequência verde–infravermelho com atraso de 100 ns e interpulso de 500 ns, que aumentou a relação sinal-ruído (SNR). O pulso verde, de maior frequência,

promove fotoionização inicial, enquanto o pulso infravermelho atua no reaquecimento do plasma, favorecendo a dispersão dos íons metálicos. Esse acoplamento entre lasers de diferentes frequências intensifica a excitação dos átomos de Hg, sobretudo em matrizes complexas como o solo.

A otimização óptica via software Zeemax também resultou em aumento de 286% na intensidade das emissões de Hg II (Figura 8). A redistribuição das lentes (Figura 7) demonstrou que ajustes simples na configuração óptica podem gerar ganhos expressivos de sensibilidade, especialmente na região UV, crítica para a detecção do Hg. A avaliação do ganho do espectrômetro (Figura 6) indicou o valor ótimo de 4000, que ampliou o sinal sem comprometer a SNR, mostrando o potencial de parâmetros frequentemente negligenciados na melhoria da sensibilidade da técnica.

O número de espectros coletados influenciou diretamente a confiabilidade das medições. A análise de variabilidade mostrou que 200 espectros (Figura 9) constituem o ponto ótimo, garantindo estabilidade e reprodutibilidade [23], sem aumento significativo de desempenho acima desse valor, o que também contribui para reduzir o tempo de análise e o desgaste do laser.

Após a otimização de todas as condições de medição, foi construída uma curva de calibração completa para o conjunto de amostras. A adição de Cu resultou em uma inclinação da curva de calibração significativamente mais acentuada, aumentando de 0,05 (Figura 3a) para 21,9 u.a./mg kg⁻¹ (Figura 10a), indicando uma resposta experimental mais consistente às variações de concentração de Hg. A correlação alcançada, $r^2 = 0,99$, demonstrou a robustez da técnica otimizada, permitindo quantificação precisa de Hg mesmo em amostras com baixos níveis de contaminação.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) calculados para Hg, de 1,2 mg kg⁻¹ e 3,6 mg kg⁻¹, respectivamente, reforçam o potencial da técnica otimizada, pois os valores se alinham com padrões da literatura para detecção de Hg em solo.

Tabela 1: Comparação dos valores de LOD e LOQ relatados na literatura para detecção de Hg em solo utilizando técnicas baseadas em LIBS.

Estudo / Técnica	Descrição da técnica	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)	Observações
Este trabalho – LIBS otimizado	Técnica otimizada para detecção de Hg	1,2	3,6	Melhoria do LOD e alinhamento com padrões da literatura
Hilbk-Kortenbruck et al. [12]	LIBS + Fluorescência induzida por laser (LIF)	84	252	Sensibilidade ampliada pelo uso de LIF
Srungaram et al. [13] – LIBS	LIBS convencional	483	1449	LOD mais alto em comparação ao SIBS
Srungaram et al. [13] – SIBS	Espectroscopia de emissão induzida por centelha	20	60	LOD muito menor que o LIBS
Popov et al. [14]	LIBS com câmara de plasma confinada	25	75	Expansão restrita do plasma melhorou a relação sinal-ruído
Khumaeni et al. [15]	LIBS usando pó metálico grosso e laser de CO ₂ pulsado	0,7	2,1	Maior sensibilidade alcançada

As metodologias relatadas na literatura para detecção de mercúrio em solos por técnicas baseadas em LIBS geralmente envolvem instrumentação complexa ou preparo de amostras elaborado, como descritas na Tabela 1. Em muitos estudos, a melhora do LOD é obtida pela integração de sistemas auxiliares, como câmaras de confinamento de plasma, pelo acoplamento com outras técnicas — por exemplo, LIBS combinado à fluorescência induzida por laser (LIF) — ou ainda por modificações físicas e químicas nas amostras, como o uso de pós metálicos e lasers de CO₂ pulsados. Embora eficazes, tais abordagens aumentam significativamente a complexidade experimental e o custo de implementação, exigindo configurações ópticas e eletrônicas adicionais, além de etapas de preparo mais demoradas e sensíveis a variações externas.

Em contraste, o presente estudo demonstrou que é possível alcançar redução expressiva do LOD para Hg — de 212 mg kg⁻¹ para 1,2 mg kg⁻¹ — utilizando um sistema DP-LIBS já existente, apenas com otimização dos parâmetros ópticos e temporais e com a adição controlada de Cu às amostras. Essa estratégia simples e de baixo custo mostrou-se altamente eficiente, proporcionando um ganho notável em sensibilidade sem necessidade de instrumentação

adicional ou procedimentos complexos de preparação. O cobre atuou como um intensificador de plasma acessível e eficaz, melhorando a transferência de energia e promovendo maior consistência na detecção de Hg.

A otimização dos parâmetros experimentais e o uso de Cu reforçam a importância de empregar materiais acessíveis e estratégias de ajuste fino em sistemas LIBS, capazes de elevar a qualidade do sinal sem custos adicionais significativos. Ainda assim, alcançar níveis de Hg compatíveis com concentrações naturais ou de contaminação ambiental permanece um desafio. Segundo Milori et al. [24], os teores naturais de Hg em solos variam entre 0,005 e 0,05 mg kg⁻¹, e o limite de contaminação situa-se em torno de 0,5 mg kg⁻¹. Portanto, avanços adicionais em instrumentação LIBS e melhorias na sensibilidade óptica e eletrônica são necessários para viabilizar sua aplicação em quantificações de ultra traços ambientais.

Apesar dessas limitações, a abordagem DP-LIBS combinada com adição de Cu representa uma solução rápida, escalável e eficiente em recursos para a detecção de metais pesados em matrizes complexas. Sua praticidade e desempenho analítico aprimorado a posicionam como uma alternativa promissora para aplicações de campo de baixo custo, permitindo medições confiáveis e com retorno imediato. Potenciais aplicações incluem o monitoramento ambiental em áreas industriais e de mineração, a avaliação de solos contaminados por atividades de garimpo de ouro e o acompanhamento de processos de remediação, com capacidade de fornecer respostas em tempo real.

A técnica também demonstra grande valor para inspeções regulatórias e avaliações de solos agrícolas próximos a fontes conhecidas ou suspeitas de contaminação, apoiando o planejamento do uso do solo e a gestão de riscos ambientais. Embora ainda seja necessário maior refinamento instrumental para detectar níveis de Hg de fundo, o método já se mostra eficaz para identificar contaminações acima dos limites regulatórios, apresentando forte potencial para análises em campo e em larga escala devido à sua portabilidade, rapidez e baixo custo operacional.

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A integração de pó de Cu a um sistema DP-LIBS otimizado demonstrou ser uma estratégia altamente eficaz para aprimorar a detecção e quantificação de Hg em amostras de solo. Com a incorporação de 50 wt% de Cu, a técnica alcançou LOD e LOQ de $1,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $3,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente — valores que representam um avanço expressivo em relação às medições obtidas para o solo puro, cujo LOD e LOQ foram de $212 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $636 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Essa redução significativa evidencia a eficiência da adição de Cu como agente modificador do plasma e intensificador de sinal.

O Cu atuou como doador de elétrons, promovendo o aumento da densidade eletrônica e da energia do plasma, o que resultou em amplificação das emissões de Hg II e em um ganho substancial de sensibilidade e precisão analítica. Esses resultados são fruto de otimizações experimentais cuidadosamente conduzidas, que envolveram ajustes nos parâmetros temporais e ópticos do sistema DP-LIBS, sem a necessidade de instrumentação adicional ou procedimentos complexos de amostragem.

Além do desempenho analítico aprimorado, a abordagem proposta mantém-se economicamente acessível, destacando-se como uma alternativa prática e sustentável para análises de metais-traço em solos. No entanto, considerando que o limite de contaminação de Hg em solos é de $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, torna-se necessário o aperfeiçoamento contínuo da técnica para atingir níveis de detecção compatíveis com concentrações ambientais de ultra traço. Nesse sentido, futuros avanços na instrumentação LIBS e em estratégias de otimização de plasma e coleta espectral serão fundamentais para ampliar a aplicabilidade da metodologia.

Os resultados obtidos também sugerem que a estratégia proposta minimiza os efeitos de matriz entre amostras, especialmente em análises baseadas em modelos univariados, ao mesmo tempo em que aumenta a robustez e a sensibilidade da técnica. Essa abordagem apresenta potencial para ser adaptada a outros tipos de amostras, possibilitando a detecção e quantificação de metais-traço e micronutrientes em diferentes contextos ambientais e agrícolas.

A técnica DP-LIBS combinada com adição de Cu em pó nas amostras mostra-se uma ferramenta promissora para o monitoramento de contaminantes em solos, oferecendo rapidez, confiabilidade e baixo custo operacional. Sua aplicação pode contribuir de forma significativa para a identificação de áreas de risco, avaliação de toxicidade e acompanhamento de processos de remediação ambiental, consolidando-se como uma alternativa viável e eficiente para análises de campo e de rotina laboratorial.

REFERÊNCIAS

- [1] SALLÉ, B. et al. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006. DOI: 10.1016/j.sab.2006.02.003.
- [2] ANZANO, J. M. et al. Multielemental analysis of Antarctic soils using calibration free laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 180, p. 1–7, 2021. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106191.
- [3] BOUSQUET, B. et al. Plasma excitation temperature obtained with Boltzmann plot method: Significance, precision, trueness and accuracy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 204, 2023. DOI: 10.1016/j.sab.2023.106686.
- [4] BORDUCHI, L. C. L.; MILORI, D. M. B. P.; MEYER, M. C.; VILLAS-BOAS, P. R. Reducing matrix effects on the quantification of Ca, Mg, and Fe in soybean leaf samples using calibration-free LIBS and one-point calibration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 198, 2022. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106561.
- [5] BORDUCHI, L. C. L.; MILORI, D. M. B. P.; VILLAS-BOAS, P. R. One-point calibration of Saha-Boltzmann plot to improve accuracy and precision of quantitative analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 160, 2019. DOI: 10.1016/j.sab.2019.105692.
- [6] GAUDIUSO, R. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy of archaeological findings with calibration-free inverse method: Comparison with classical laser-induced breakdown spectroscopy and conventional techniques. *Analytica Chimica Acta*, v. 813, p. 15–24, 2014. DOI: 10.1016/j.aca.2014.01.020.
- [7] PANDHIJA, S.; RAI, A. K. In situ multielemental monitoring in coral skeleton by CF-LIBS. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2009. DOI: 10.1007/s00340-008-3343-5.
- [8] NOLL, R. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [9] MENEGATTI, C. R. et al. Semiquantitative analysis of mercury in landfill leachates using double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, v. 56, p. 3730, 2017. DOI: 10.1364/ao.56.003730.
- [10] BORDUCHI, L. C. L.; MENEGATTI, C. R.; MILORI, D. M. B. P.; IZÁRIO FILHO, H. J.; VILLAS-BOAS, P. R. Application of one-point calibration LIBS for quantification of analytes in samples with distinct matrix characteristics: a case study with Hg. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 38, p. 1155–1163, 2023. DOI: 10.1039/d2ja00399f.
- [11] HU, X. F.; LOWE, M.; CHAN, H. M. Mercury exposure, cardiovascular disease, and mortality: A systematic review and dose-response meta-analysis. *Environmental Research*, v. 193, 2021. DOI: 10.1016/j.envres.2020.110538.

- [12] HILBK-KORTENBRUCK, F. et al. Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 56, p. 933–945, 2001. DOI: 10.1016/S0584-8547(01)00213-0.
- [13] SRUNGARAM, P. K.; AYYALASOMAYAJULA, K. K.; YU-YUEH, F.; SINGH, J. P. Comparison of laser induced breakdown spectroscopy and spark induced breakdown spectroscopy for determination of mercury in soils. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 87, p. 108–113, 2013. DOI: 10.1016/j.sab.2013.05.009.
- [14] POPOV, A. M.; COLAO, F.; FANTONI, R. Spatial confinement of laser-induced plasma to enhance LIBS sensitivity for trace elements determination in soils. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 25, p. 837–848, 2010. DOI: 10.1039/b919485a.
- [15] KHUMAENI, A. et al. Coarse metal powder-assisted pulsed CO₂ laser-induced breakdown spectroscopy for the direct determination of heavy metals in soil. *Analytical Letters*, v. 50, p. 1992–1999, 2017. DOI: 10.1080/00032719.2016.1254222.
- [16] DÍAZ PACE, D. M. et al. Quantitative analysis of metals in waste foundry sands by calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 131, p. 58–65, 2017. DOI: 10.1016/j.sab.2017.03.007.
- [17] CORSI, M. et al. Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: A new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils. *Applied Geochemistry*, v. 21, p. 748–755, 2006. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.02.004.
- [18] CAPITELLI, M. et al. Laser-induced plasma expansion: Theoretical and experimental aspects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 59, p. 271–289, 2004. DOI: 10.1016/j.sab.2003.12.017.
- [19] BORDUCHI, L. C. L.; MILORI, D. M. B. P.; VILLAS-BOAS, P. R. Study of the effects of detection times in laser-induced breakdown spectroscopy and missed variation of plasma parameters with gate width. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2022. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106409.
- [20] TOGNONI, E.; CRISTOFORETTI, G. Signal and noise in Laser Induced Breakdown Spectroscopy: An introductory review. *Optics & Laser Technology*, v. 79, p. 164–172, 2016. DOI: 10.1016/j.optlastec.2015.12.010.
- [21] VUOLO, J. H. *Fundamentos da teoria de erros*. São Paulo: Edgard Blücher, 1992. ISBN: 9788521200567.
- [22] VILLAS-BOAS, P. R.; BORDUCHI, L. C. L. A statistical definition of limit of detection for calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 205, 2023. DOI: 10.1016/j.sab.2023.106690.
- [23] LEDNEV, V. N. et al. Non-Gaussian signal statistics' impact on LIBS analysis. *Photonics*, v. 11, 2024. DOI: 10.3390/photonics11010023.
- [24] MILORI, D. M. B. P. et al. *Soil analysis using laser-induced breakdown spectroscopy*. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2023. DOI: 10.1016/B978-0-12-822974-3.00211-1.