

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE NUTRIENTES, CONTAMINANTES E
ELEMENTOS-TRAÇO EM FERTILIZANTES MINERAIS POR
MIP OES**

Mestrando: Alexandre Müller

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Dirce Pozebon

Porto Alegre, julho de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALEXANDRE MÜLLER

**DETERMINAÇÃO DE NUTRIENTES, CONTAMINANTES E
ELEMENTOS-TRAÇO EM FERTILIZANTES MINERAIS POR
MIP OES**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^ª. Dr^ª. Dirce Pozebon
Orientadora

Porto Alegre, julho de 2019

(...)
súbito é bom ter um corpo pra rir e sacudir a cabeça.
A vida é mais tempo alegre do que triste.
Melhor é ser.

Adélia Prado

Agradecimentos

Ao longo deste trabalho imaginei que esta página fosse contar com algumas poucas linhas. Felizmente pude contar com muitos amigos para agradecer e expressar minha gratidão:

A meus pais e meu irmão pela criação e pelo carinho incondicional.

À Professora Dr^a Dirce Pozebon pela oportunidade de orientação, pelo estímulo nos momentos mais complicados e pela amizade cultivada neste período.

Ao Professor Dr. Valderi Luiz Dressler, por todo o apoio prestado durante o período de realização das análises de fertilizantes por MIP OES no município de Silveira Martins, RS.

À doutoranda Graciela Heidrich, da UFSM, pelas análises de fertilizantes realizadas mediante ICP OES.

À química Silvana, funcionária do Laboratório Base do município de Silveira Martins, pela disponibilização do espectrômetro e pelo auxílio fornecido.

Ao Professor Dr. Anderson Schwingel Ribeiro da Universidade Federal de Pelotas (UFPEl) pela contribuição ao ensino e à pesquisa na sua área de atuação. Seu esforço e sua dedicação fizeram este trabalho acontecer.

À Meibel Lisboa, Daísa Bonemann, Emanoelli Lopes e à toda a equipe Laboratório de Metrologia Química – LabMeQui – da UFPEl pela simpatia e permanente disposição em auxiliar no que fosse preciso.

Ao colega Lucas Barnet, do LANAGRO/RS, por fornecer as amostras e materiais de referência necessários à execução do projeto do meu mestrado.

À química Vera Dias, colega na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) e presente desde o início da minha carreira. Agradeço por apresentar-me à técnica analítica utilizada neste trabalho e pelo incentivo dado durante todos esses anos.

Às colegas de CIENTEC Salete Satte e Paula Kazmirczak, pela amizade e pelo conhecimento compartilhado quanto aos métodos de preparo de amostras e técnicas de quantificação por técnicas de espectrometria atômica.

Aos amigos e colegas que a CIENTEC me trouxe. E, de certa forma, agradeço à CIENTEC em si como instituição de pesquisa, cuja contribuição para o desenvolvimento

da economia e sociedade gaúchas por mais de 70 anos não foi suficiente para superar a crise e as políticas de austeridade.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório Central de Saúde Pública do RS (LACEN/RS), que vieram comigo da CIENTEC ou que vim a conhecer, especialmente à Margarete, Jonathan, Camila, Jorge, Pocos, Quitéria, Boa, Ademir, Milton, Marquinho, Alheãn e Seu Neri.

A todos que não foram mencionados, mas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, meu muito obrigado.

Sumário

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Abreviaturas	xi
Resumo	xiii
Abstract	xiv
1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Fertilizantes	18
2.1.1 Industrialização	18
2.1.2 Impactos	20
2.3 Plasmas sustentados por micro-ondas	23
<i>2.3.1 Características de emissão do N₂-MIP</i>	33
2.4 Análise de fertilizantes	41
3. OBJETIVOS	45
4. PARTE EXPERIMENTAL	46
4.1 Instrumentação	46
4.2 Materiais e reagentes	48
4.3 Amostras	48
4.4 Preparo das amostras	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Otimização dos parâmetros instrumentais e estimativa dos limites de detecção	51
5.2 Análise dos materiais de referência	61
5.3 Análise dos fertilizantes comerciais	68
6. CONCLUSÃO	82
7. REFERÊNCIAS	83
ANEXO A	87

Lista de Figuras

Figura 1. Principais rotas de produção de fertilizantes. Adaptado da referência 29.	20
Figura 2. Número de publicações em espectrometria óptica de 1970 a 2018, segundo a Web of Science (elaborado pelo autor).	24
Figura 4. Ilustração do modo de propagação magnético transversal (TM) em um guia de ondas retangular. Adaptado a partir da referência 54.	28
Figura 3. Estruturas de ressonância para geração de plasmas de micro-ondas: a) surfatron; b) cavidade de Beenaker; c) tocha para plasma de micro-ondas; d) cavidade de Okamoto. Adaptado a partir da referência 49.	28
Figura 5. Guia de ondas retangular com íris capacitiva à esquerda e guia de ondas contendo janela metálica com orifício oblongo (íris ressonante) à direita. ²²	29
Figura 6. Fenômeno de formação do campo elétrico composto ²² . A imagem à direita ilustra a vista axial do N ₂ -MIP com formato elíptico resultante.	30
Figura 7. Perfis axiais do Ar-ICP (esquerda) e N ₂ (direita) ⁵⁷	31
Figura 8. Gráfico de Boltzmann para linhas iônicas do ferro em Ar-ICP (esquerda) e N ₂ -MIP em cavidade de Okamoto (direita). Adaptado da referência 59.	34
Figura 9. Diagrama de energia representando os níveis excitados do Fe (II) e suas interações com as diferentes espécies do plasma. Adaptado da referência 59.	35
Figura 10. Espectro de emissão de um N ₂ -MIP úmido (uma solução de HNO ₃ foi introduzida). Adaptado da referência 60.	36
Figura 11. Curvas de entalpia estimadas para plasmas gerados com Ar e com N ₂ . Adaptado a partir da referência 60.	37
Figura 12. a) Perfil da temperatura do N ₂ -MIP em função da vazão da solução de ferro (5 mg L ⁻¹) introduzida e posição de observação; b) perfil de densidade de elétrons (10 ¹³ cm ⁻³) em função da vazão da solução de ferro (5 mg L ⁻¹) introduzida e posição de observação; c) Perfil de robustez expresso em termos da razão Mg (II) 280,271 nm / Mg (I) 285,213 nm para diferentes vazões de N ₂ e posição de observação do plasma. Adaptado da referência 61.	38
Figura 13. Sistema de controle de temperatura com recirculação de água interligado à cuba de ultrassom.	50
Figura 14. Espectros de emissão de um N ₂ -MIP, sendo os fótons coletados por um detector do tipo CCD. Na figura à esquerda existem bandas estreitas decorrentes da	

emissão do NO para um aerossol úmido derivado de uma solução HNO₃ 1% v/v. Na figura à direita é destacada a linha Zn (I) 213,857 (em vermelho) junto às bandas de NO para uma solução monoelementar contendo 5 mg L⁻¹ do elemento em HNO₃ 1% v/v.

Fonte: o autor..... 56

Figura 15. Vazão do gás de nebulização em função da energia de excitação dos elementos citados na Tabela 5. O raio dos círculos é proporcional ao LD instrumental de linhas atômicas. 59

Figura 16. Recuperação dos analitos na solução da amostra AC08. As barras de erro representam o desvio padrão de três determinações distintas (n = 3). US: extração assistida por ultrassom; MW: digestão assistida por micro-ondas; HP: extração em chapa de aquecimento. 68

Figura 17. Recuperação do analito na solução da amostra AC09. As barras de erro representam o desvio padrão de três determinações distintas (n = 3). US: extração assistida por ultrassom; MW: digestão assistida por micro-ondas; HP: extração em chapa de aquecimento. 70

Lista de Tabelas

Tabela 1. Características das principais fontes de plasmas de micro-ondas. E: campo elétrico; H: campo magnético.....	32
Tabela 2. Condições de operação do MIP OES e linhas espectrais selecionadas.	47
Tabela 3. Limites de detecção e de quantificação instrumentais, em $\mu\text{g L}^{-1}$, referentes às linhas espectrais selecionadas para o estudo.	53
Tabela 4. Linhas espectrais e condições selecionadas.....	55
Tabela 5. Energia das transições eletrônicas, razão sinal/ruído (SBR) e condições otimizadas para as linhas espectrais selecionadas. A razão SBR não foi determinada para o B.	58
Tabela 6. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), em mg kg^{-1} , em função do método de extração ou decomposição da amostra. As linhas espectrais são informadas na Tabela 4. FD: fator de diluição.....	60
Tabela 7. Massas e volumes empregados para cada tipo de preparo e amostra.	61
Tabela 8. Resultados da análise do multi-nutriente certificado (SRM 695), em função dos métodos de preparo da amostra. As incertezas referem-se ao desvio padrão de três determinações ($n = 3$). Os valores substituídos por “n.d.” indicam que os elementos não foram detectados.....	63
Tabela 9. Resultados da análise de calcário dolomítico certificado (SRM 88b), em função dos métodos de preparo da amostra. As incertezas referem-se ao desvio padrão de três determinações ($n = 3$). Os valores substituídos por “n.d.” indicam que os elementos não foram detectados.....	64
Tabela 10. Resultados da análise da rocha fosfática certificada (SRM 694), em função dos métodos de preparo da amostra. As incertezas referem-se ao desvio padrão de três determinações ($n = 3$).	67
Tabela 11. Análise da amostra AC08, superfosfato simples. A recuperação refere-se às concentrações encontradas por ICP OES para a amostra digerida em forno micro-ondas, conforme descrito na seção 4.....	75
Tabela 12. Análise da amostra AC09, derivado do mineral langbeinita. A recuperação refere-se às concentrações encontradas por ICP OES para a amostra digerida em forno micro-ondas, conforme descrito na seção 4. Os valores marcados com “a” são os respectivos LQs.	77

Tabela 13. Comparação e entre as concentrações determinadas por FAAS e informadas pelo LANAGRO/RS e as determinadas por MIP OES. Os valores informados para MIP OES são a média e o desvio padrão (n = 3) dos valores das concentrações encontradas. Para FAAS, o número de réplicas (n) foi 4 a 6, conforme o informado.....	79
Tabela 14. Teores mínimos de nutrientes exigidos para cada fertilizante e resultados de análise.	80
Tabela 15. Valores máximos permitidos de contaminantes para a amostra comercial AC08, superfosfato simples.....	81
Tabela 16. Valores máximos permitidos de contaminantes para a amostra comercial AC09, langbeinita.....	81

Lista de Abreviaturas

- CCD – do inglês, *charge-coupled device*
- CMP – do inglês, *Capacitively Coupled Microwave Plasma*
- DCP – do inglês, *Direct Current Plasma*
- EIE – do inglês, *Easily Ionizable Elements*
- FAAS – do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*
- FAO – do inglês, *Food and Agriculture Organization of the United Nations*
- FD – fator de diluição
- FLIC – do inglês, *fast linear interference correction*
- GF AAS – do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*
- HP – do inglês, *hot plate*
- ICP-MS – do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- ICP OES – do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
- ICPs – do inglês, *Inductively Coupled Plasmas*
- LD – limite de detecção
- LIBS – do inglês, *Laser Induced Breakdown Spectrometry*
- LQ – limite de quantificação
- LTE – do inglês, *Local Thermal Equilibrium*
- MAD – do inglês, *Microwave Assisted Digestion*
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
- MIP OES – do inglês, *Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry*
- MIPs - do inglês, *Microwave Induced Plasmas*
- MICAP – do inglês, *Microwave Inductively Coupled Atmospheric-Pressure Plasma*
- MPT – do inglês, *Microwave Plasma Torch*
- MRC – Material de Referência Certificado
- MW – do inglês, *microwave*
- MWP – do inglês, *microwave plasma*
- m/m – massa por massa
- m/v – massa por volume
- NIST – do inglês, *National Institute of Standards and Technology*
- REE – do inglês, *rare earth elements*
- RSD – do inglês, *relative standard deviation*
- SBR – razão sinal/ruído; do inglês, *signal-to-background ratio*

SFC – superfosfato de cálcio

SRM – do inglês, *Standard Reference Material*

T_e – temperatura do elétron

US – ultrassom

VMP – valor máximo permitido

v/v – volume por volume

XRF – do inglês, *x-ray fluorescence*

Resumo

No presente trabalho foi avaliado o desempenho da técnica espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), empregando-se nitrogênio alimentado com 1 kW de potência para a geração do plasma, na determinação de 23 elementos em fertilizantes minerais: Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, V e Zn. Foram analisadas duas amostras de fertilizantes comerciais (um derivado do mineral langbeinita e um superfosfato simples) e três materiais de referência certificados - MRCs (calcário dolomítico, rocha fosfática e mistura de micronutrientes) para fins de avaliação da exatidão e precisão da técnica. As amostras foram submetidas a três procedimentos de extração do analito: digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, extração assistida por ultrassom e extração em chapa de aquecimento (segundo método oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA). Para os MRCs foi constatada boa concordância entre os valores de concentração encontrados e os certificados ou informados. Para as amostras comerciais, foram feitos testes de recuperação do analito os quais resultaram em recuperações de 93% a 140% para 18 elementos no derivado do mineral e de 68% a 122% para 13 elementos na análise do superfosfato simples. A análise dos MRCs revelou que o procedimento de decomposição (digestão ácida assistida por radiação micro-ondas) foi o melhor entre os três avaliados, na determinação via MIP OES. Este foi então fixado como referência para a comparação dos valores obtidos por MIP OES e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Nas amostras comerciais analisadas, não foram observadas inconformidades quanto aos valores mínimos de garantia para nutrientes nem quanto à concentração máxima permitida de contaminantes em relação à legislação vigente. Efeitos de matriz, possivelmente causados por elementos facilmente ionizáveis, foram observados para Cr, Li, Ni e Tl. Contudo, a MIP OES demonstrou bom desempenho na análise de matrizes complexas como as analisadas, com limites de detecção (LDs) satisfatórios para atender às atividades de fiscalização pelo MAPA e também ao controle de qualidade de fertilizantes minerais.

Abstract

The optical emission spectrometry microwave induced plasma (MIP OES) technique was evaluated in the present work, using nitrogen under 1 kW for plasma generation, in the determination of 23 elements in mineral fertilizers: Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, V and Zn. Two commercial fertilizers (one was from the langbeinite mineral and the other from single superphosphate) and three certified reference materials (dolomitic limestone, phosphate rock and a multi-nutrient fertilizer) were analyzed in order to evaluate the accuracy and precision of the technique. The samples were submitted to three different analyte extraction or decomposition procedures; acid digestion assisted by microwave radiation, extraction by heating on hot plate (this procedure followed the official method from Ministry of Livestock Agriculture and Supply - MAPA) and ultrasonic assisted extraction. There was good agreement between the concentration values found and those certified or informed for the CRM when microwave assisted digestion was used. Analyte recovery tests were carried out for the commercial samples analyzed and the distinct composition of them generated different recovery ranges. Recoveries of 93 to 140% for 18 elements were observed for the langbeinite derived, whereas for single superphosphate the recoveries were 68 to 122% for 13 elements. The analysis of the CRM showed that microwave assisted digestion was the best procedure among the three evaluated, and was then set as a reference for comparison of the values obtained later by MIP OES and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). In the commercial samples analyzed, there were no nonconformities regarding the minimum guarantee values for nutrients nor regarding the maximum permitted concentration of contaminants in relation to current legislation. Matrix effects, possibly caused by easily ionizable elements, were observed for Cr, Li, Ni and Tl. However, MIP OES has demonstrated good performance in the analysis of complex matrices such as those analyzed, with satisfactory limits of detection (LODs) to meet the Brazilian legislation and also for quality control of mineral fertilizers.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil, por sua extensão e clima favorável, é uma potência agrícola, caracterizando-se como o quarto consumidor mundial de fertilizantes, atrás de China, Índia e Estados Unidos.¹ No que diz respeito à agricultura extensiva, o uso de fertilizantes propicia o desenvolvimento de vegetais mais resistentes a pragas e intempéries com vistas ao aumento da produtividade e do suprimento do mercado consumidor. Entre 1977 e 1990, observou-se uma estagnação na produção de grãos, no total da área plantada, e no consumo de fertilizantes do tipo NPK no Brasil. Esta tendência da série histórica foi interrompida nos anos seguintes, dando lugar a um expressivo crescimento da produção de grãos e do consumo de fertilizantes no país, comportamento que se estende até os dias atuais.²

Apesar dos benefícios já conhecidos da prática, a fertilização sem o devido planejamento pode ocasionar efeitos adversos à produtividade e ao meio ambiente. Dentre as consequências possíveis estão a salinização do lençol freático³, a interferência negativa no desenvolvimento dos vegetais⁴, além da dispersão e do acúmulo de metais em plantas e alimentos^{5,6}. Dessa maneira, a fiscalização do setor de insumos agrícolas evita que produtores rurais sejam prejudicados ao garantir os teores mínimos de nutrientes na composição do produto, enquanto que a análise de elementos tóxicos naturalmente presentes na composição dos fertilizantes reduz os impactos advindos da atividade agrícola.

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), por intermédio dos Laboratórios Nacionais Agropecuários (LANAGROs), é o órgão responsável pela fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes destinados à agricultura no Brasil. Com especial atenção aos fertilizantes minerais, os procedimentos operacionais seguidos pelos LANAGROs para quantificação de macronutrientes são ainda baseados em métodos clássicos, como gravimetria e volumetria, em virtude da sua relativa alta concentração. À exceção dos macronutrientes, os micronutrientes e contaminantes são em geral determinados por espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta e visível e espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Contudo, desde 2007 o Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos do MAPA propõe a quantificação por espectrometria de emissão

óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou outra técnica instrumental aplicável como alternativas às técnicas clássicas.⁷

A análise de fertilizantes por meio de diversas técnicas instrumentais, incluindo ICP OES⁸, *laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS)⁹, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)¹⁰, fluorescência de raios-x (XRF)¹¹ e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)¹², foi demonstrada previamente. Oliveira¹³, por exemplo, desenvolveu metodologia analítica para a determinação de P, B, S e Mo em fertilizante inorgânico por ICP OES. Para a linha P 213,618 nm houve linearidade na faixa entre 3 e 48 mg L⁻¹ e interferência espectral do Cu. Outros elementos, incluindo K, Ca, Mg, Zn e Mn, comumente presentes em fertilizantes minerais, não influenciaram no sinal dos analitos. Em abordagem semelhante, Albuquerque et al.⁸ analisaram condicionantes orgânicos de solo decompostos com ácido em sistema fechado sob a ação de micro-ondas. Na determinação de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, S, Se, V e Zn por ICP OES, foram obtidas recuperações de 80 a 120% e constatado que o melhor desempenho analítico foi proveniente da digestão com HNO₃ e HBF₄.

Os plasmas indutivamente acoplados (ICPs) gerados por energia na frequência das ondas de rádio (RF-ICP) se sobressaem por sua robustez e eficiência para a determinação de diversos elementos. Desde as primeiras aplicações do ICP como fonte de excitação datadas de 1964¹⁴ e 1965¹⁵, este se tornou a fonte de atomização, excitação e ionização mais comumente utilizada. No entanto, ICPs têm a desvantagem da utilização de gases nobres monoatômicos de alto custo, tendo em vista que a potência necessária para a ionização de gases moleculares tornar-se-ia desproporcionalmente elevada por este meio. Em paralelo, a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) se desenvolvia como uma alternativa potencialmente vantajosa frente ao ICP. Apesar de ser uma técnica já consolidada, a MIP OES, como ferramenta analítica, ainda enfrenta resistência em função da baixa estabilidade do plasma observada nos primórdios da técnica.¹⁶ O princípio da geração e sustentação de plasmas por acoplamento de energia de micro-ondas é conhecido, pelo menos, desde a década de 1950, quando Cobine e Wilbur apresentaram um plasma capacitivo com aspecto de chama, formado na extremidade de um eletrodo.¹⁷ Os arranjos e estruturas desenvolvidos desde então tiveram como objetivo aumentar a eficiência do acoplamento de energia na frequência das micro-ondas com o plasma. Alguns destes exemplos são representados pelo dispositivo em formato de tocha para sustentação de plasma por micro-ondas (*microwave plasma torch*,

MPT) desenvolvida por Jin¹⁸ e pela cavidade ressonante de Okamoto¹⁹. Tais concepções estruturais passaram a permitir a sustentação de MIPs à pressão atmosférica com gases moleculares e micro-ondas de potência moderada a alta. Estes plasmas, em geral, são mais robustos e tolerantes ao aerossol líquido e têm desempenho analítico superior às primeiras versões de MIPs gerados em estruturas como o surfatron²⁰ e a cavidade de Beenaker²¹.

A versão comercial mais recente do plasma induzido por micro-ondas consiste de nitrogênio (N₂-MIP), sustentado numa cavidade embutida em um guia de ondas retangular e estreito, conhecida como cavidade de Hammer²². A localização precisa do plasma no interior da cavidade em função do comprimento de onda associado à frequência de 2450 MHz maximiza o campo magnético no eixo do plasma e gera um modo de excitação similar ao observado em ICPs. Desde seu lançamento em 2011 e início da comercialização dos instrumentos MIP OES, estudos sobre a aplicabilidade do MIP têm ganhado novo fôlego, impulsionando as publicações na área. Apesar da expressiva quantidade de trabalhos que abordam o uso da MIP OES na análise de diferentes matrizes tais como mel²³, óleo lubrificante²⁴, pescados²⁵, minérios²⁶ e medicamentos²⁷, até onde se sabe ainda são poucos os que abordaram a análise de fertilizantes e produtos similares. Além do mais, é possível que diversas funcionalidades da técnica ainda não tenham sido totalmente exploradas. A análise de matrizes de composição complexa é útil para avaliar o desempenho de determinada técnica de análise, o que justifica a escolha de fertilizante mineral para avaliar o desempenho da MIP OES. Assim, este trabalho busca avaliar o desempenho e as limitações da MIP OES na análise de fertilizantes minerais.

Tendo em vista a recente difusão da técnica MIP OES no ambiente acadêmico e entre laboratórios prestadores de serviços, este trabalho se propõe a discutir e demonstrar a adequação da referida técnica para a determinação de diversos elementos em fertilizantes, amostras com matrizes de elevada complexidade. Levando-se em consideração que a MIP OES tem menor robustez e sensibilidade para diversos elementos em comparação com a ICP OES, as vantagens operacionais e de custo-benefício podem ser compensatórias, devendo-se avaliar sua aplicabilidade. A publicação de trabalhos com o uso desta ferramenta já é expressiva e estes vêm sendo conduzidos com o estudo de matrizes variadas. No entanto, até onde se sabe, poucos trabalhos abordaram a MIP OES para a análise de amostras geológicas e de natureza similar, como os fertilizantes do tipo superfosfato e o mineral langbeinita.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fertilizantes

2.1.1 Industrialização

Fertilizantes são insumos agrícolas que suplementam a ocorrência natural dos nutrientes do solo ou compensam a perda destes por lixiviação, volatilização ou remoção pós-colheita. Pode ser considerado fertilizante qualquer material natural ou manufaturado, fornecedor de um ou mais nutrientes para as plantas, que contenha, ao menos, 5% de um ou mais dos três nutrientes primários (N, P e K), apresentando-se como uma substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, sob diversas formas físicas, como grânulo, *pellet*, pó, líquido e suspensão.²⁸

Dezesseis elementos são considerados essenciais para o crescimento da maior parte das plantas, sendo o C derivado do CO₂ atmosférico, H e O a partir da água, N do solo e do ar, além de P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo e Cl. Estes elementos benéficos ao desenvolvimento vegetal se fazem necessários em maior ou menor quantidade, de forma que podemos classifica-los em macronutrientes e micronutrientes. Dentre estes, os que são absorvidos em maiores porções são denominados macronutrientes primários: N, P e K, expressos nas formas de nitrogênio (N), pentóxido de fósforo (P₂O₅) e óxido de potássio (K₂O). Os elementos absorvidos em menor proporção são os macronutrientes secundários: Ca, Mg e S, expressos nas formas de Ca ou CaO, Mg ou MgO e S.²⁹

Micronutrientes, ou elementos-traço, são requeridos em pequenas quantidades e somente para corrigir deficiências pontuais de nutrientes, quando não podem ser fornecidos pelo solo, mas que possuem ação tóxica quando disponíveis em níveis levemente acima do normal. O MAPA define como micronutrientes os elementos B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Si e outros que a pesquisa científica vier a definir, expressos nas suas formas elementares.²⁹ Além de fixar concentrações mínimas de nutrientes de acordo com o produto²⁹, o MAPA estabelece ainda limites máximos de contaminantes admitidos (As, Cd, Pb, Cr e Hg em fertilizantes minerais) em relação à concentração de P₂O₅, ao percentual da soma de micronutrientes ou à massa total do fertilizante.³⁰ Adicionalmente para fertilizantes orgânicos, organominerais e condicionadores de solo, são estabelecidos limites para Ni e Se.³¹

O emprego regular de fertilizantes como insumos agrícolas datam da segunda metade do século XIX na Europa, aumentado significativamente a partir da segunda guerra mundial. Baseados em economias majoritariamente agrícolas, desde a década de 1960 os países em desenvolvimento vêm aumentando continuamente o consumo interno de fertilizantes. No Brasil, as primeiras fábricas surgiram em 1940, produzindo misturas de NPK com formulações adaptadas aos solos brasileiros, a partir de fertilizantes simples importados, até meados da década de 1960. A partir de 1970 foi iniciada uma fase de consolidação da indústria de fertilizantes nitrogenados no país, a partir do gás natural. A crescente demanda interna, reprimida pela importação a custos elevados, exigiu a formulação de políticas de fomento ao setor, através do estímulo à criação e modernização de complexos industriais de matérias primas e fertilizantes. Como resultado, nas décadas seguintes foram criadas em diversos estados, unidades de mineração de rocha fosfática, em operação em diversos estados das regiões Sul, Sudeste, Nordeste e Centro-Oeste.

Atualmente, estima-se que sejam aplicados 163,7 kg de fertilizantes por hectare de terra, acima da média mundial correspondente a 137,6 kg/ha, tornando o país o quarto consumidor mundial do insumo agrícola. Cerca de 73% desta demanda interna é atendida por quatro empresas, ordenadas da maior para a menor fatia de mercado: Yara (Noruega), Mosaic (EUA), Fertipar (BR) e Heringer (BR).³²

Os fertilizantes nitrogenados são produzidos em regiões com abundância de gás natural, assim como em regiões de alto consumo. Em 2018 o Brasil importou 8,77 milhões de toneladas de ureia, nitrato de amônio e sulfato de amônio, principalmente da Rússia, China e Argélia. Já os EUA, a região da antiga URSS, China, norte da África e Oriente Médio concentram a produção de fertilizantes fosfatados, enquanto que a produção de derivados de rocha fosfática na Europa entrou em declínio a partir de 1980, em razão de políticas ambientais mais rígidas e questões econômicas. Em 2018 o Brasil importou 5,69 milhões de toneladas de minérios de fosfato, valor que corresponde a 23% do total de importação de NPK naquele ano. Em virtude da pequena quantidade de jazidas já exploradas, o K vem sendo explorado em novas jazidas em alguns países, em especial na Rússia, Bielorrússia, Canadá, Europa Oriental, Israel e Jordânia, responsáveis por 42% das importações do nutriente pelo Brasil em 2018¹. Algumas das rotas de produção de fertilizantes minerais estão resumidas na Figura 1.

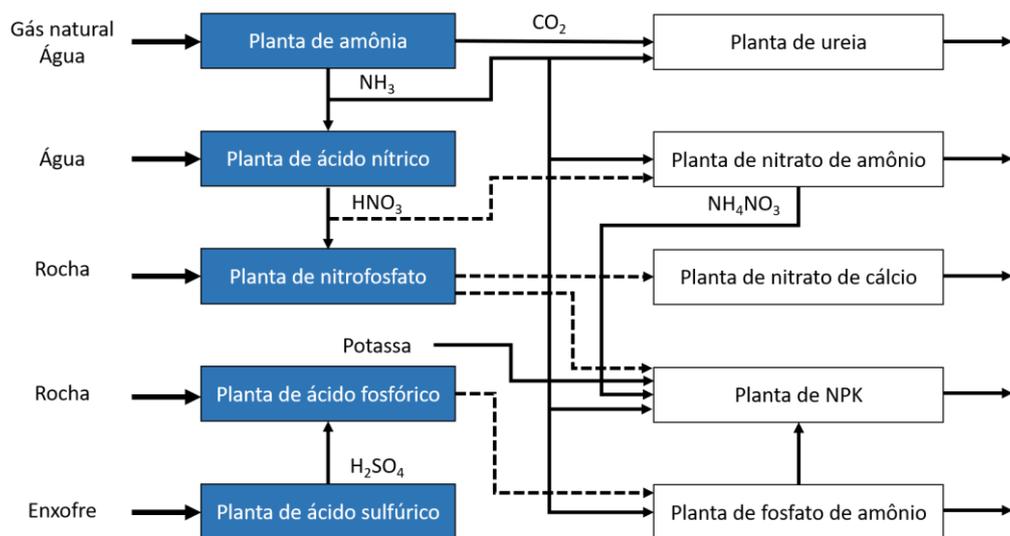


Figura 1. Principais rotas de produção de fertilizantes. Adaptado da referência 29.

O aumento populacional, talvez, represente o principal fator motriz da indústria de fertilizantes. De 1950 a 2019, a população mundial passou de 2,6 para 7,7 bilhões de habitantes³³, forçando a produção mundial de grãos a acompanhar o mesmo ritmo de crescimento populacional. A previsão da FAO para 2019 é que sejam produzidos cerca de 2,68 bilhões de toneladas de grãos.³⁴ O consumo de carne é outro responsável pelo aumento da produção de grãos, voltados para a alimentação do gado de corte, de aves e suínos. Para o ano de 2019 a previsão também é de crescimento no mercado mundial de carnes, alavancado pela China³⁵. Embora seja difícil discriminar a parcela de influência dos fertilizantes na produção agrícola, as inúmeras conclusões advindas de experimentos em campo demonstram uma clara e positiva correlação entre a produção de grãos e a fabricação de fertilizantes.³⁶

2.1.2 Impactos

No Brasil, cerca de 90% dos minérios de fosfato se originam de depósitos de carbonatita, minério que contém as maiores concentrações de elementos terras-raras (REEs) dentre as rochas ígneas.³⁷ Diversos estudos^{38,39,40} abordaram mecanismos de interação de elementos REEs com as plantas e seus efetivos benefícios. Boa parte dos estudos dedicou-se ao comportamento do Ce e La, os mais abundantes entre os REEs na crosta terrestre.⁴¹ Plantas tratadas com La e Ce experimentaram um expressivo crescimento em termos de altura e floração precoce, sugerindo que o La (III) age como

estabilizador da membrana celular enquanto o Ce (III) inibe o crescimento da célula vegetal em benefício da divisão celular, induzindo uma pinocitose de baixa atividade.³⁸ Tais efeitos colaterais tornam a membrana celular mais rígida e seletiva a moléculas que venham a se combinar e difundir via canais proteicos para o interior da célula, além de estimular o desenvolvimento da planta.

Por outro lado, há indícios de que o Ce afeta a absorção de Ca, ao mesmo tempo em que favorece a concentração de P e inibe completamente o crescimento dos vegetais, observado para concentrações 1 μM ou superior de Ce. Segundo Poscic *et al.*³⁹, é improvável que o Ce desempenhe um papel positivo no rendimento das plantações, devendo ser evitado para estes fins. Numa análise ampla, foi observado que pequenos incrementos na concentração de Ce e La no solo resultam em pequena ou nenhuma melhoria do rendimento das plantações, seguido de uma rápida piora no desenvolvimento da planta à medida que cresce a presença dos REEs no meio.

Além do Ce e do La, diversos outros elementos majoritários e minoritários fazem parte da composição das rochas fosfáticas. Ao menos 63 elementos são ocasionais ou frequentemente encontrados em rochas fosfáticas, sendo Si, Ca, Fe e Al correspondentes a 53%; 30%; 14% e 8%, respectivamente, em relação ao percentual de P_2O_5 ⁴². Tang *et al.*⁴³ apontaram indicativos de forte correlação entre a concentração de Hg no solo e a taxa de aplicação de fertilizantes contendo fósforo. A fração orgânica do Hg está diretamente relacionada com a concentração de carbono orgânico e o pH do solo, em faixas de concentração de carbono e pH que propiciam a reprodução de bactérias sulfato-redutoras e metanogênicas. O mesmo estudo demonstrou que o aumento da matéria orgânica no solo em combinação com superfosfato de cálcio (SFC) e K_2SO_4 resultou na produção de grãos contendo metilmercúrio (CH_3Hg^+), este correspondendo a cerca de 79% do mercúrio total encontrado. Quantidades igualmente elevadas de Hg^{2+} e CH_3Hg^+ foram encontradas no perfil superior do solo, provenientes da aplicação dos fertilizantes fosfatados e da palha de arroz empregada como condicionante. Em contrapartida, apesar de representar uma fonte em potencial, o SFC é capaz de inibir a absorção de Hg pela planta, fazendo com que menor quantidade do elemento seja translocada às folhas e maior quantidade permaneça no solo, como fosfato insolúvel ou complexado nas raízes.

Estudo semelhante foi conduzido por Huang *et al.*⁴⁴ que avaliaram a concentração de Tl no solo e em grãos de arroz, provenientes de plantação irrigada parcialmente com a água de uma barragem de rejeitos de mineração de pirita. A concentração de Tl no solo variou de 4,99 a 8,25 mg kg^{-1} e no arroz, de 0,97 a 2,16 mg kg^{-1} , consequência da irrigação

com águas residuais altamente poluídas e da fertilização com SFC. A notável disponibilidade do Tl ao arroz cultivado se deve às frações trocável e reduzível no solo de baixo pH. Devido à possibilidade de troca com o K^+ , a argila caracteriza-se como um hospedeiro natural para o Tl^+ em solos.⁴⁵ Sua toxicidade aguda em organismos vivos é comparável com aquelas do Pb e do Hg, por vezes reportado como mais agudamente tóxico que estes dois metais.⁴⁶

Em solos originados de rochas sedimentares, como encontrado no Paquistão, análises de rochas fosfáticas mostraram que as mesmas continham teores elevados de Pb, variando de 30,1 a 196 $\mu g g^{-1}$. Apesar dos números impressionantes, a elevada alcalinidade dos solos da região imobiliza o elemento, limita a sua absorção e reduz as chances de risco à saúde humana.⁴⁷

Outro elemento largamente estudado em solos e fertilizantes é o Cd, cujo fator de transferência, a partir do solo para qualquer planta é considerado maior quando comparado a outros elementos tóxicos. Há evidências de que a concentração de Cd esteja aumentando em alguns solos, e o elemento pode ser acumulado em algumas culturas, em função das condições do solo. Na Europa, os fertilizantes fosfatados comercializados contêm em média 32 a 2000 $mg kg^{-1}$ de Cd. Eles são provenientes de rochas fosfáticas sedimentares da África, Espanha e Polônia, as quais contêm mais Cd do que as rochas fosfáticas ígneas da Rússia.⁴⁷ Visando regulamentar o comércio de fertilizantes dentro do bloco, a União Europeia vem promovendo, desde março de 2016, debates sobre o assunto envolvendo a comunidade, o setor público, produtores rurais e fabricantes de insumos agrícolas. Uma das proposições aborda a padronização dos limites máximos permitidos de contaminantes em fertilizantes comercializados na União Europeia. Dentre os elementos regulados, o Cd é o mais controverso em função do *lobby* criado entre as grandes indústrias do setor e de pesquisas que mostram conclusões divergentes sobre o impacto ambiental do Cd em solos agricultáveis. Os limites propostos foram aprovados pelo parlamento europeu em outubro de 2017, porém foi sugerido que a redução gradual dos limites ocorresse em um período maior de tempo do que o proposto inicialmente pela comissão; dos atuais 60 $mg kg^{-1}$ para 20 $mg kg^{-1}$, em até dezesseis anos após a adoção da legislação.⁴⁸

2.3 Plasmas sustentados por micro-ondas

As primeiras observações espectroscópicas de que se têm registro foram feitas por Isaac Newton em experimentos de difração da luz com prismas. No início do século seguinte, Wollaston e Fraunhofer inauguraram estudos astrofísicos associando a composição química de corpos celestes com seus respectivos espectros de emissão. Mais tarde, Bunsen e Kirchhoff viabilizaram a determinação de baixas concentrações de elementos com a construção do primeiro modelo rudimentar de um espectroscópio com chama. Somente a partir do século XX foram desenvolvidos instrumentos comercialmente disponíveis para análise quantitativa: fotômetro de chama (1937), espectrômetro de absorção atômica (1962), ICP OES (1970) e ICP-MS (1983).

O desenvolvimento da técnica de MIP OES se deu em paralelo com as mencionadas acima, a partir da década de 1950, porém com dificuldade pra se estabelecer no meio científico. A isto se atribui o fato de que os primeiros plasmas eram produzidos a baixas pressões, instáveis, tinham baixa tolerância a matrizes e demonstravam haver sérias interferências espectrais. Como era requerido um volume muito pequeno de amostra para evitar a extinção do plasma, as primeiras aplicações do MIP ocorreram em associação com outras técnicas, como a cromatografia a gás (GC).⁴⁹

Um levantamento sobre publicações em espectrometria de emissão e absorção atômica, de 1970 a 2018, indexadas pela plataforma *Web of Science* e realizado pelo autor, mostra a evolução das respectivas técnicas expressa em termos de artigos publicados. Na pesquisa foram buscadas as principais técnicas de espectrometria atômica, restringindo a pesquisa às categorias “química analítica” e “espectroscopia” e desconsiderando-se técnicas hifenadas envolvendo cromatografia e espectrometria de massa. A partir do número de publicações foi gerado o gráfico mostrado na Figura 2. Apesar do desenvolvimento tardio em relação à absorção atômica e dos plasmas de micro-ondas, nota-se a expressiva aceitabilidade da ICP OES a partir de 1984, permanecendo preponderante desde então.

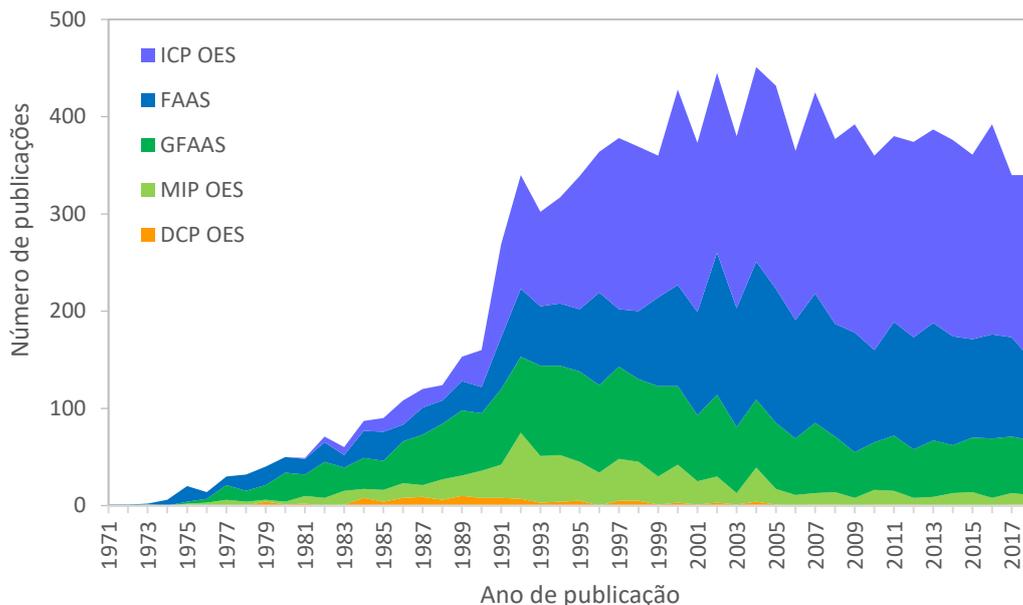


Figura 2. Número de publicações em espectrometria óptica de 1970 a 2018, segundo a Web of Science (elaborado pelo autor).

O uso da MIP OES como ferramenta analítica alcançou seu ápice por volta de 1992, seguido de queda e aparente tendência de estabilização a partir de 2006, com uma média de 11 publicações por ano. Em meados de 2011, Jankowsky⁴⁹ afirmou que progressos podiam ser observados com relação à aceitação da técnica, mas era pouco o interesse por parte de analistas e fabricantes de equipamentos, tendo em vista os percalços observados nos estágios iniciais de desenvolvimento da mesma.

Em uma análise mais detalhada e qualitativa da pesquisa geral, na qual foram consideradas todas as técnicas de quantificação, nota-se que no auge da MIP OES havia uma preferência pelo uso do MIP como fonte de ionização para a espectrometria de massa e como detector óptico em cromatografia na especiação de organohalogenados^{50,51} e organometálicos⁵². Outros trabalhos se destacavam pelo uso de He-MIP na determinação de compostos orgânicos contendo F, Cl, Br, I, P, S e As em matrizes diversas. Em meados dos anos 2000 o foco de aplicação do MIP foi sendo gradualmente deslocado para o campo da determinação de metais, com o uso de plasmas a partir de gases moleculares.

MIPs são gerados a partir do acoplamento de energia na frequência das micro-ondas com um fluxo de gás, produzindo plasmas por indução em cavidades ressonantes. Diferem-se de plasmas capacitivos gerados a partir de micro-ondas (CMP), estes baseados no princípio da capacitância entre um eletrodo metálico alimentado por energia na frequência das mesmas e um gás, ambos em contato. Plasmas sustentados por micro-

ondas são usualmente classificados como não térmicos, marcados pela diferença considerável entre a temperatura do elétron (T_e) e a das partículas pesadas (íons e átomos). Este estado afastado do equilíbrio térmico favorece a excitação das espécies neutras e a detecção de elementos. Tal conceito de afastamento do equilíbrio térmico tende a ser revisto para os MIPs mais recentes gerados em estruturas que permitem a aplicação de potência mais elevada, como será abordado mais adiante. Quando comparado com ICPs, os MIPs possuem T_e mais elevada, embora a densidade eletrônica seja pelo menos uma ordem de magnitude menor. Os MIPs também são mais frios (1000-5000 K) do que os ICPs (5000-10000 K), característica que contribui para a ocorrência de efeitos de matriz por causa da menor capacidade de excitação pelos MIPs.⁴⁹

Os MIPs têm aquecimento homogêneo, pois os elétrons livres adquirem energia cinética rapidamente por toda a extensão da descarga devido à alta amplitude e frequência das micro-ondas. Em contrapartida, a componente elétrica das micro-ondas induz a filamentação do plasma e torna a transferência de energia para a descarga limitada pelo efeito pelicular, ocasionando um gradiente radial da temperatura do gás e, como consequência, uma penetração limitada da amostra no plasma.⁴⁹

Ainda confrontando as particularidades dos plasmas, Zander⁴⁶ concluiu que o MIP consome considerável parte da sua energia no processo de vaporização, em relação ao ICP, resultando em queda da densidade de potência e desestabilização da descarga. Por consequência, o MIP sofre uma contração proporcionalmente maior que o ICP, uma vez que a dificuldade inerente aos MIPs de tolerar descargas homogêneas e volumosas advém de energia menor, ou seja, de radiação com comprimento de onda mais longo, com cerca de 12 cm. Esta questão veio a ser parcialmente contornada com a construção de cavidades ressonantes que permitiram a geração de plasmas mais volumosos a potências próximas de 1000 W e com desempenho similar ao do ICP.

Do princípio às aplicações atuais, os aprimoramentos dos MIPs estiveram relacionados à geometria e engenharia de componentes. Ao longo das décadas surgiram propostas para sanar os maiores problemas associados aos MIPs, em especial a baixa tolerância à introdução de carga (matriz).

Um dos primeiros dispositivos desenvolvidos para gerar um MIP foi o surfatron.²⁰ Este consiste numa cavidade ressonante que induz a propagação de micro-ondas pela superfície das paredes de um tubo de sílica fundida, no qual a transferência de energia ocorre na interface da parede do tubo com a coluna do gás do plasma (Figura 3a). À pressão atmosférica, a partir do argônio era produzido um plasma de pequeno diâmetro

(cerca de 1 mm) e comprimento que variava conforme a potência aplicada. A sua operação à pressão ambiente era possível somente com o uso de gases atômicos pesados e tochas com diâmetro reduzido ao nível capilar, e ainda assim a introdução de material causava certa desestabilização do MIP, ao ponto de causar seu encurtamento significativo. Apesar de requerer baixa potência (~100 W) e consumir menos gás em comparação com outros MIPs produzidos na época, o surfatron não ganhou muita aceitação devido à sua baixa robustez e ao fato de que sua primeira versão exigia a aplicação de vácuo.⁴⁹

Desenvolvida em paralelo com o surfatron, a cavidade de Beenaker (Figura 3b) favoreceu o acoplamento de energia devido à geometria cilíndrica. Operando entre 20 e 200 W a 2450 MHz, o volume da cavidade deveria ser mínimo para elevar a densidade de energia e o tubo de descarga deveria estar localizado no centro da cavidade onde o campo elétrico orientado axialmente atingiria seu máximo. Diferentemente do surfatron, a potência era transferida indutivamente à cavidade por meio de um *loop* de acoplamento, perpendicular ao campo magnético orientado de forma circular.²¹

A cavidade de Beenaker também é conhecida pelo modo de oscilação TM_{010} , no qual “TM” indica que o campo magnético se dispõe transversalmente à direção de propagação da onda (Figura 4) e os índices numéricos denotam o perfil das linhas de força nas três dimensões.⁵⁴

A tocha para plasma de micro-ondas (Figura 3c) introduzida por Jin *et al.*¹⁸, inovou ao contornar os problemas de penetração do aerossol úmido no plasma e de capacidade de excitação do analito à pressão atmosférica. Composta por cilindros metálicos concêntricos na qual a amostra é inserida pelo canal interno e o gás do plasma pelo cilindro externo, classifica-se como um CMP no qual a capacitância que se cria entre o gás e a borda do tubo interno é mais pronunciada que no modelo clássico de eletrodo, por causa da maior superfície de contato. A energia é direcionada ao plasma que circunda o cilindro intermediário mediante o ajuste no sentido axial de uma antena. O plasma com formato de chama gerado nesta tocha era mais robusto que os MIPs desenvolvidos anteriormente, suportando até $0,5 \text{ L min}^{-1}$ de gás à baixa potência (até 40 W para Ar-MIP e até 150 W para He-MIP).

Jin *et al.*¹⁸ afirmou que o He-MIP acoplado a um cromatógrafo a gás somente poderia ser suportado em potências moderadas (~200 W) e a introdução do analito no plasma convertia abruptamente a configuração deste, de toroidal para um filamento ancorado ao canal central de cobre, sem utilidade analítica. Mais tarde foi incorporada

uma corrente protetora de gás e o canal central foi substituído por um tubo de quartzo. O tubo de cobre, o qual operava essencialmente como um guia de ondas coaxial, acabava distorcendo o campo elétrico na ponta do MIP, sendo que o tubo de quartzo com mesmas dimensões era capaz de desempenhar a mesma função, eliminando a distorção, simplificando o ajuste de impedância e minimizando a potência refletida, entre outras vantagens. Outro aprimoramento foi a introdução de uma camada de nitrogênio ao redor do plasma, o que duplicou a intensidade do sinal de emissão de alguns elementos.

A cavidade de Okamoto (Figura 3d) inaugurou a fase dos MIPs sustentados em alta potência, próximos a 1 kW. Tal cavidade circundante à tocha concentra a energia das micro-ondas na borda desta, propiciando a formação de um plasma mais robusto e mais tolerante a aerossóis aquosos ou orgânicos. Esta estrutura propicia a criação um campo elétrico espacialmente não-uniforme, direcionado no sentido da altura diminuta da cavidade com aberturas na extremidade, próximas ao plasma. Ao atingir as aberturas, o campo elétrico se limita a margear o perímetro da tocha, região em que atinge intensidade máxima, decaindo para o centro, induzindo a formação de um plasma toroidal. Foi originalmente projetada para operar com N₂, mas é capaz de sustentar de forma bastante satisfatória plasmas gerados a partir de outros gases.⁵⁵

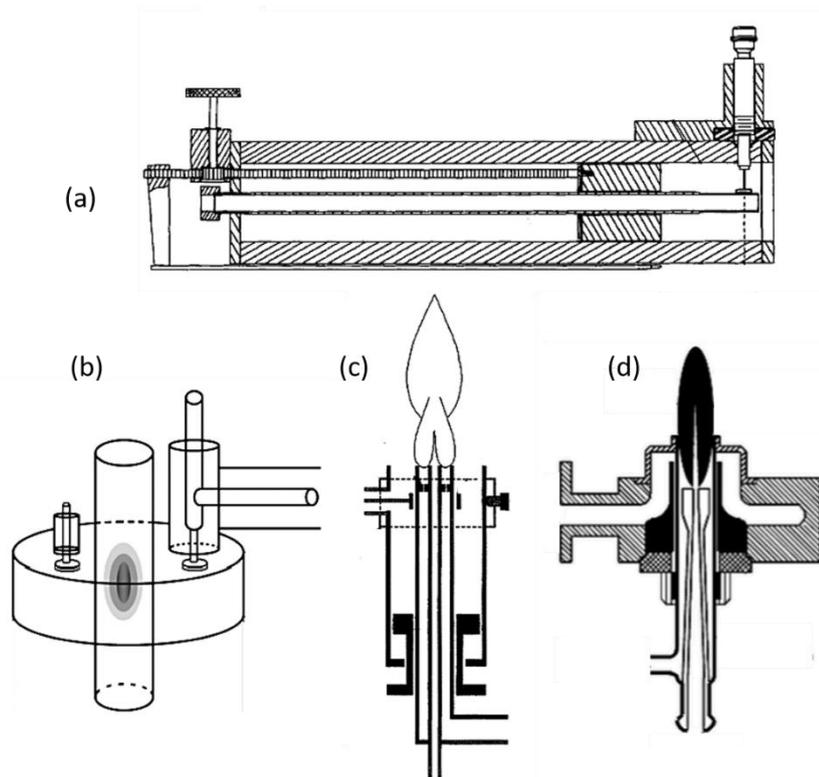


Figura 3. Estruturas de ressonância para geração de plasmas de micro-ondas: a) surfatron; b) cavidade de Beenaker; c) tocha para plasma de micro-ondas; d) cavidade de Okamoto. Adaptado a partir da referência 49.

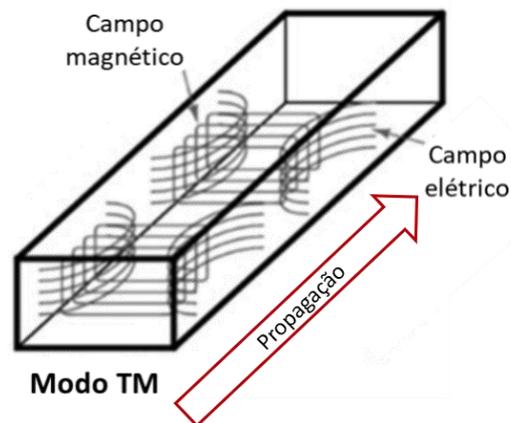


Figura 4. Ilustração do modo de propagação magnético transversal (TM) em um guia de ondas retangular. Adaptado a partir da referência 54.

Na frequência das micro-ondas a energia é usualmente transmitida como um campo eletromagnético suportado por correntes induzidas no interior das paredes de um guia de ondas. Hammer²² inseriu obstruções condutoras no interior desta estrutura com o

objetivo de alterar os padrões do campo, fazendo-as atuar como capacitores ou indutores. Com uma das extremidades do guia de ondas fechada, a reflexão das micro-ondas dá origem a ondas estacionárias com um campo magnético máximo a meio comprimento de onda desta extremidade. A inserção da tocha neste ponto, entre defletores, forma uma estrutura de reatância capacitiva chamada íris (Figura 5), cujo objetivo é amplificar as intensidades dos campos elétrico e magnético. Esse arranjo possibilitou a sustentação de um plasma de argônio a 200 W, afastado das paredes do tubo por um fluxo de gás, com 8 mm de diâmetro externo e espessura de 1 mm, resultando em um plasma com núcleo mais largo e frio.

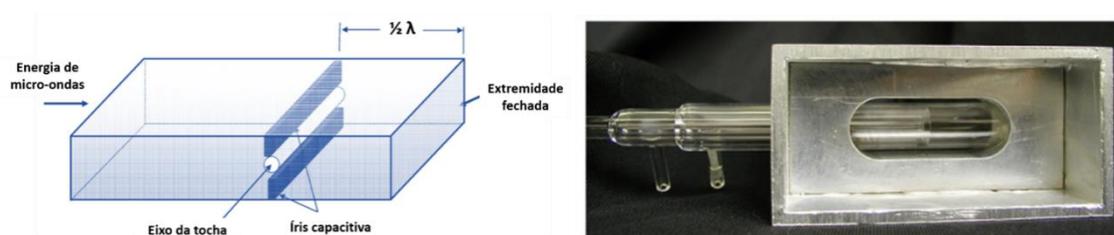


Figura 5. Guia de ondas retangular com íris capacitiva à esquerda e guia de ondas contendo janela metálica com orifício oblongo (íris ressonante) à direita.²²

Os primeiros testes para fins analíticos demonstraram sensibilidade ruim para vários elementos, baixa intensidade das linhas atômicas e ainda menores das linhas iônicas, indicando a persistência de um acoplamento inadequado entre plasma e amostra. A substituição de uma íris capacitiva (Figura 5, à esquerda) por uma íris ressonante (Figura 5, à direita) foi capaz de distorcer o plasma a um formato elíptico, aproximando a parte externa do plasma ao canal central. A íris ressonante atua combinando um campo magnético axial com um campo elétrico transversal, gerando um campo elétrico composto elíptico, como mostrado na Figura 6. O plasma gerado desse modo mostrou boa estabilidade para matrizes orgânicas e aquosas, até mesmo para potências em torno de 300 W.

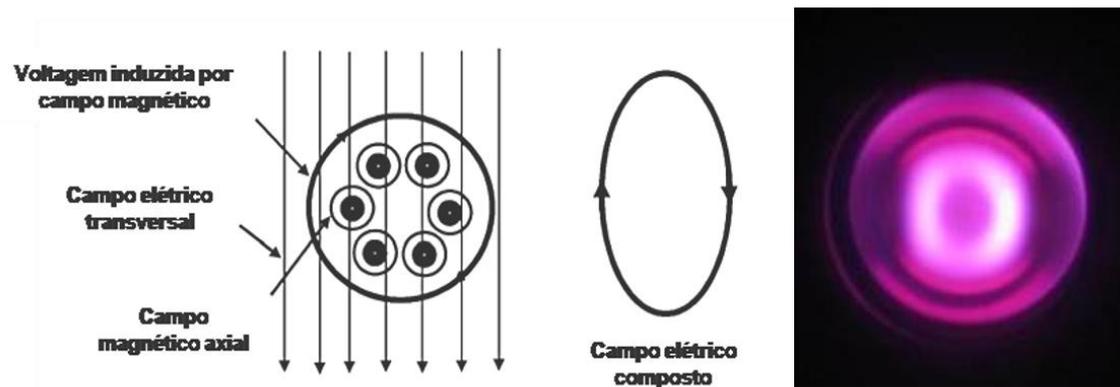


Figura 6. Fenômeno de formação do campo elétrico composto²². A imagem à direita ilustra a vista axial do N₂-MIP com formato elíptico resultante.

Ao contrário de configurações anteriores, Hammer²² acoplou o gerador de micro-ondas diretamente ao guia de ondas, o qual abriga a cavidade de ressonância numa estrutura única e compacta. Essa abordagem simplifica a operação do instrumento ao desconsiderar mecanismos para ajuste de impedância, cujas variações se mostraram negligenciáveis. Ao usar ar atmosférico para geração do MIP, a temperatura de excitação reduzida resultou em limites de detecção (LDs) piores do que os obtidos para um MIP de N₂ à vazão de 22 L min⁻¹ e sob 1 kW de potência. De maneira geral, os LDs obtidos foram inferiores (em valores absolutos) aos relatados para MIPs anteriormente desenvolvidos, nos quais a excitação ocorria via componente elétrica, porém maiores que os estimados para o ICP.

Embora bastante sensível, o ICP tem ainda a desvantagem de elevado consumo de gases atômicos e a dificuldade de obter descargas de baixa e média energia em He ou em gases moleculares. Em compensação, um dos problemas inerentes aos MIPs reside na dificuldade de formação de plasmas com geometria toroidal, formados somente com o uso de dispositivos como as cavidades patenteadas pela Hitachi® (Okamoto) e Agilent® (Hammer). Condições similares às utilizadas na geração do ICP, teoricamente, podem ser simuladas para a geração do MIP. Porém, à pressão atmosférica, a potência necessária para manter a descarga é demasiadamente alta.⁵⁵

Configurações de cavidades e mecanismos de acoplamento da energia das micro-ondas vêm sendo propostas, em geral com o objetivo de equiparar o desempenho do MIP com o do ICP, este sustentado a partir da energia de ondas de rádio. Para gerar um plasma num campo do tipo H, por meio de micro-ondas, as alternativas atuais não se mostram viáveis; enquanto cavidades de ressonância circulares (como as do tipo TE_{01n}) seriam

demasiadamente grandes e de difícil ajuste de impedância, o uso de uma bobina de indução, como no ICP, restringiria a formação de plasmas com diâmetro menor que 5 mm.⁵⁶ Descargas do tipo H são formadas pela indução de uma corrente na circunferência de uma coluna de plasma, com campo elétrico mínimo no eixo deste. O ICP e o MIP gerado na cavidade de Hammer integram o grupo dos plasmas tipo H. Descargas do tipo E são as geradas pela componente elétrica do campo eletromagnético, tais como as geradas na cavidade de Okamoto.¹⁹

Um avanço recente na tecnologia de plasmas foi a geração do plasma atmosférico indutivamente acoplado por micro-ondas (do inglês, *microwave-sustained inductively coupled atmospheric-pressure plasma*, MICAP), que permite a formação de um plasma à frequência das micro-ondas, a partir de ar ou N₂.⁵⁷ O MICAP é gerado em um anel cerâmico de alumina como ressonador dielétrico, com função análoga a uma bobina para ICP. Sob o efeito das micro-ondas, formam-se correntes de polarização de alta frequência no material, as quais geram um campo magnético ortogonal, que por sua vez induz um campo elétrico e provê a sustentação ao plasma. O MICAP dispensa o consumo de argônio, não requer arrefecimento do indutor e minimiza efeitos secundários como acoplamento capacitivo ou eletrostático. Na comparação entre o ICP e o MICAP, apesar da projeção inicial de que a camada externa pudesse ser menor no Ar-ICP do que no N₂-MICAP e o canal central mais largo e frio, experimentalmente os perfis transversais dos dois plasmas se mostraram semelhantes, apenas diferindo no diâmetro (Figura 7). Este comportamento foi atribuído à diferença de densidade eletrônica entre os dois plasmas, havendo alteração da condutividade térmica para valores que compensem a diminuição da espessura da camada externa no Ar-ICP.

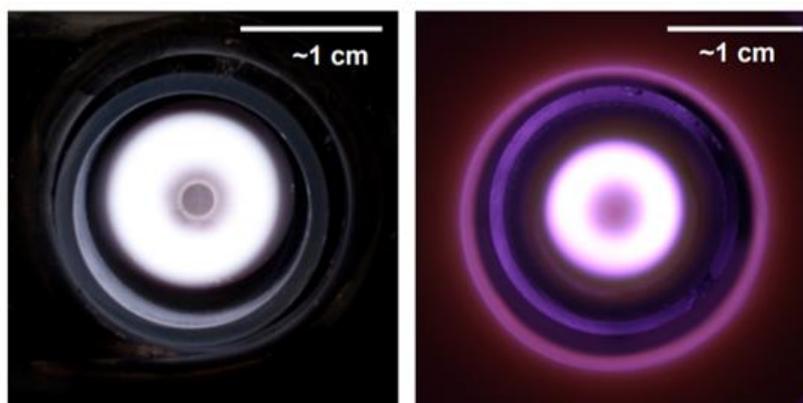


Figura 7. Perfis axiais do Ar-ICP (esquerda) e N₂ (direita)⁵⁷.

O espectro de emissão do MICAP se mostrou similar ao dos MIPs de alta potência produzidos até o momento, sustentados tanto por ar atmosférico quanto por N₂. No entanto, quando do empregos destes dois gases, foi notada a ausência das bandas de emissão do radical hidroxila e de linhas atômicas do hidrogênio, apesar da introdução de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ tanto no ar-MICAP quanto no N₂-MICAP. Assim como os demais MIPs de alta potência sustentados por ar ou N₂, o MICAP mostrou-se problemático, havendo sobreposição das bandas no espectro de emissão e ruído significativo na região do ultravioleta, em particular para o Zn 213,8 nm. Outra característica do N₂-MICAP é que o aproxima do Ar-ICP é, em geral, a maior intensidade das linhas iônicas do que as atômicas. Em geral, o N₂-MICAP tem boa tolerância a solventes orgânicos e soluções aquosas com alta concentração de sais. Com o uso de nebulizador ultrassônico e membrana de dessolvatação, os LDs obtidos para Sr, Mn, Cd e Co foram comparáveis com os estimados para o N₂-MIP com cavidade de Hammer, mas piores para Al, Cr e Pb. Resultados preliminares indicaram que o MICAP pode ser uma ferramenta promissora para fins analíticos, porém mais estudos são necessários.⁵⁷

Os diferentes desenhos e cavidades mencionados até aqui se distinguem, não só no formato das fontes, mas também no comportamento temporal dos respectivos plasmas e nos parâmetros de entrada, como apresentado na Tabela 1. A evolução seguiu uma tendência de aumento da robustez e da potência, aparentemente como efeitos colaterais do aumento da vazão de gás que tais configurações permitiam sem a extinção do plasma. De forma abrangente, plasmas gerados por micro-ondas, para fins analíticos, ainda têm grande potencial de desenvolvimento no que diz respeito à eficiência de acoplamento e ao incremento de potência dissipada.

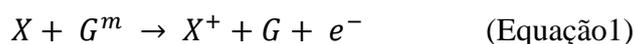
Tabela 1. Características das principais fontes de plasmas de micro-ondas. E: campo elétrico; H: campo magnético.

<i>Design</i>	Acoplamento de energia	Geometria do plasma	Potência, W	Vazão de gás, L min⁻¹	Robustez
Beenaker	E, indutivo	Filamento	70 - 180	0,1 – 2	Baixa
MPT	E, capacitivo	Anular	70 - 300	0,5 - 7	Média
Okamoto	E, indutivo	Anular	600 - 1500	10 – 15	Alta
Hammer	H, indutivo	Anular	1000	20 – 25	Alta

2.3.1 Características de emissão do N₂-MIP

Em um MIP os elétrons livres se movimentam impulsionados pelo campo elétrico das micro-ondas, podendo transmitir sua energia às espécies neutras por colisão inelástica ou através de colisões ionizantes. Em virtude da grande diferença de massa, a transferência de energia entre elétrons e partículas pesadas é ineficiente, o que colabora para a baixa temperatura característica do MIP. Porém, ao contrário de Ar e He, o N₂ possui estados de energia rotacional e vibracional que viabilizam a formação de estados excitados por impacto de elétrons.⁴⁹

Dessa forma, o estado metaestável da molécula de nitrogênio desempenha papel importante na excitação do analito em um N₂-MIP, tendo em vista sua alta reatividade e tempo de vida de 2 a 3 segundos. Ao contrário das colisões térmicas, resultantes da transferência de energia cinética entre parceiros de colisão, as colisões não térmicas acompanham transferência de energia interna de espécies metaestáveis, importantes na excitação de elementos com alta energia de excitação, ionizados pelo processo Penning (Equação1). Tais processos podem ser acompanhados por sucessivas recombinações e trocas energéticas entre espécies, como recombinação radiativa íon-elétron (Equação 2) ou excitação iônica (Equação 3), onde “X” representa o átomo neutro do analito, “G” o átomo do gás do plasma, “m” denota estado metaestável e o asterisco indica o estado excitado.⁴⁹



Devido à dificuldade de se obter experimentalmente um plasma de baixa temperatura que atenda à condição de equilíbrio térmico total, adota-se o conceito de equilíbrio térmico local (do inglês, *local termal equilibrium*, LTE), para o qual a temperatura dos elétrons, íons e partículas neutras é a mesma para uma dada região do plasma. Um critério proposto, mas não decisivo, para provar a existência de LTE foi elaborado por McWhirter⁵⁸ e se baseia na ocorrência de um limiar de densidade eletrônica, expresso por: $N_e \geq 1,6 \times 10^{12} T^{1/2}(\Delta E)^3 \text{ cm}^{-3}$, onde N_e , T e ΔE se referem à densidade eletrônica, temperatura do plasma e diferença de energia entre os níveis não excitado e excitado de um átomo ou íon, respectivamente. Outras ferramentas disponíveis

para avaliar o alcance da LTE compreendem as equações de Boltzmann e de Saha-Boltzmann, através das quais pode-se determinar a temperatura do elétron a partir da inclinação das retas segundo a distribuição de Boltzmann, como é mostrado na Figura 8.

Avaliando os processos fundamentais de ionização e excitação do ferro monoionizado, Satoh e Wagatsuma⁵⁹ compararam a contribuição dos fenômenos de colisão e transferência de carga para Ar-ICP e N₂-MIP em cavidade de Okamoto, monitorando os sinais das linhas de emissão do ferro, entre 234 e 264 nm, com energias de excitação de 4,76 a 9,01 eV. O gráfico de Boltzmann para o Ar-ICP, apresentado na Figura 8, mostra que diversos níveis mais energéticos são superpovoados, em particular aqueles com energia de excitação por volta de 7,8 eV. É considerado que esta superpopulação seletiva seja causada por colisões com transferência de carga entre o íon argônio e o átomo de ferro, em função da compatibilidade da energia de excitação destas espécies.

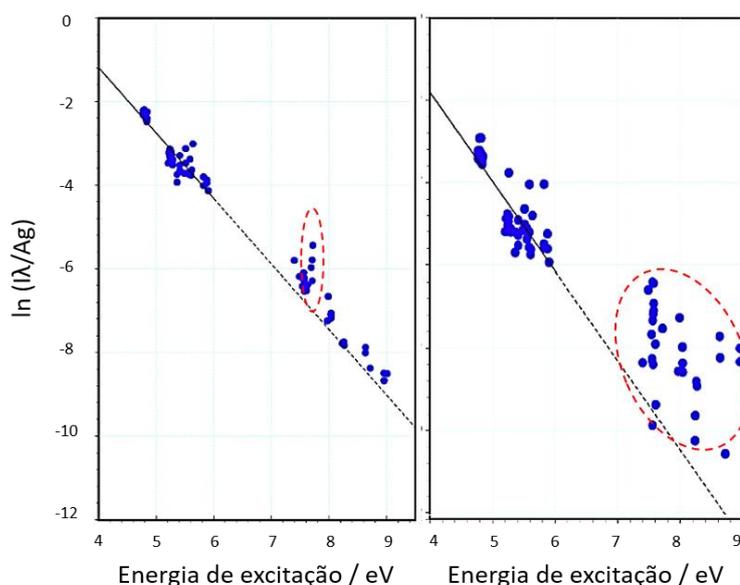


Figura 8. Gráfico de Boltzmann para linhas iônicas do ferro em Ar-ICP (esquerda) e N₂-MIP em cavidade de Okamoto (direita). Adaptado da referência 59.

Para o N₂-MIP produzido em cavidade de Okamoto são observados maiores desvios em comparação com o ICP, pois as linhas iônicas do Fe têm energia de ionização maior que 7 eV, enquanto o estado metaestável do nitrogênio molecular, considerado o nitrogênio ativo, carrega uma energia interna de cerca de 6,5 eV. De acordo com a Figura 8, a superpopulação em níveis de excitação elevados no N₂-MIP em cavidade de Okamoto

se mostra muito mais dispersa e acentuada do que no Ar-ICP, indicando que há processos de excitação e ionização complexos para os níveis excitados de alta energia ($> 7,6$ eV), em adição aos processos térmicos de colisão por elétrons. Estes processos de transferência de carga entre átomos de ferro e íons nitrogênio não ocorrem seletivamente, mas sim de acordo com os diversos níveis excitados das configurações eletrônicas $3d^6 4p$ do Fe (II) e o estado fundamental $X^2\Sigma_g$ do N_2^+ , este contendo inúmeros níveis de energia vibracional e rotacional, conforme esquematizado no diagrama de energia mostrado na Figura 9.

Este estado do nitrogênio é parcialmente preenchido pela energia do estado vibracional excitado $B^2\Sigma_u$ cuja transição corresponde ao “primeiro sistema negativo de bandas”. Assim como ocorre entre a configuração $3d^5$ do Ar^+ e os níveis excitados do Fe (II), esta interação é facilitada pela compatibilidade das energias de excitação entre doadores e receptores da energia de colisão. Desta forma, a contribuição das colisões de transferência de carga envolvendo as linhas iônicas do Fe são maiores para um MIP do que para um ICP, tendo em vista a diferença nos níveis excitados do respectivo gás do plasma.

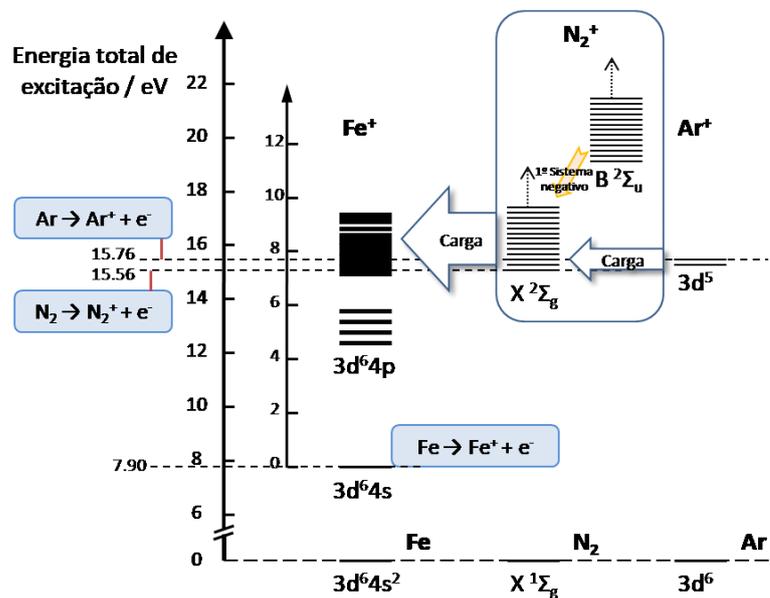


Figura 9. Diagrama de energia representando os níveis excitados do Fe (II) e suas interações com as diferentes espécies do plasma. Adaptado da referência 59.

Em um N_2 -MIP algumas das transições apresentadas na Figura 9 são identificadas no espectro de emissão desse plasma, como mostrado na Figura 10. Na região entre 190 e 250 nm, a linha base aumenta com o aumento do comprimento de onda. Para um plasma

úmido, onde é introduzida solução de HNO_3 , na região entre 180 e 280 nm são observadas bandas decorrentes da emissão do NO, associadas às transições eletrônicas $\text{A}(^2\Sigma^+) \rightarrow \text{X}(^2\Pi)$ e $\text{B}(^2\Pi) \rightarrow \text{X}(^2\Pi)$, além de um intenso sinal devido à transição $\text{A}(^3\Pi) \rightarrow \text{X}(^3\Sigma^-)$ para o NH, observada em 336 nm. Próximo a 308 e 285 nm são observadas as bandas vibrônicas resultantes da emissão dos radicais OH devido à transição $\text{A}(^2\Sigma^+) \rightarrow \text{X}(^2\Pi)$ e entre 550 e 780 nm são observadas as bandas devidas à transição $\text{B}(^3\Pi_g) \rightarrow \text{A}(^3\Sigma_u^+)$ do nitrogênio molecular, as quais foram também observadas para o plasma seco. Os ICPs de Ar e He originam espectros de emissão com menos ruído quando comparados com o N_2 -MIP sob 1 kW de potência. Além disso, as linhas de emissão mais proeminentes de vários elementos ocorrem na faixa do UV (região onde o ruído é maior) e no espectro de emissão deste plasma observam-se diversas bandas originadas da emissão molecular, indicando que pode haver interferência espectral, dependendo do analito.⁶⁰

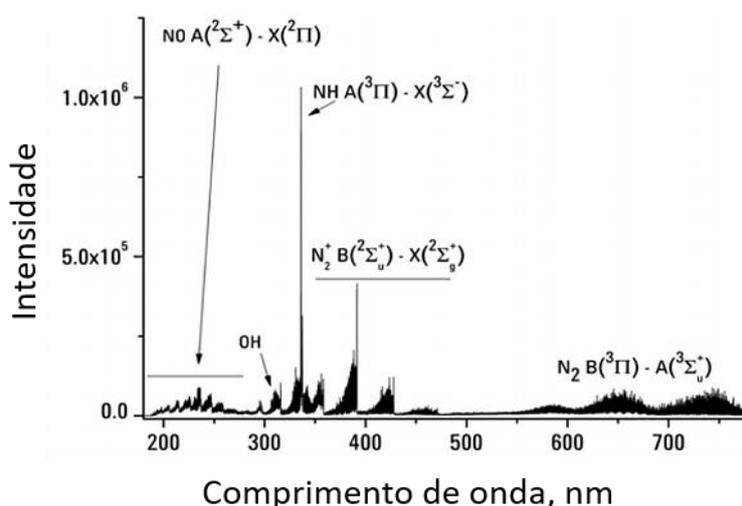


Figura 10. Espectro de emissão de um N_2 -MIP úmido (uma solução de HNO_3 foi introduzida). Adaptado da referência 60.

No espectro de emissão do N_2 -MIP é observado excesso de linhas atômicas em detrimento de linhas iônicas, mas há menos linhas quando comparado com o espectro de emissão do ICP, em função da menor energia do N_2 -MIP. Elementos com potencial de ionização menor que 7 eV são ionizados na sua quase totalidade tanto num Ar-ICP quanto num N_2 -MIP a 500 W. Para potenciais de ionização maiores, o grau de ionização decresce gradualmente em ambos os plasmas, porém muito mais rapidamente no N_2 -MIP. Comparando-se diferentes fontes de excitação com respeito ao grau de ionização dos

elementos, o MIP tem a menor capacidade, seguido por DCP, ICP e centelha, em ordem crescente de energia.⁴⁹

Desconsiderando-se a eficiência de acoplamento da fonte de excitação, a eficiência de ionização de um N₂-MIP se fundamenta na quantidade de energia absorvida pelo nitrogênio molecular com o aumento da temperatura do plasma, evidenciado por curvas de entalpia projetadas em função da temperatura do Ar e do N₂ (Figura 11). Acima de 5000 K, a contribuição crescente da dissociação do N₂ aumenta a entalpia rapidamente, sendo que a partir de 8000 K este já se encontra quase completamente na forma monoatômica. Em contraste, a entalpia do Ar aumenta de forma consideravelmente mais lenta, pois existe somente o grau de liberdade translacional para um gás monoatômico. Como consequência, acima de 5000 K o aumento da potência aplicada não acarreta aumento significativo da temperatura do N₂-MIP, mas no Ar-ICP a temperatura cresce sensivelmente com o aumento da potência, até cerca de 10000 K.⁶⁰

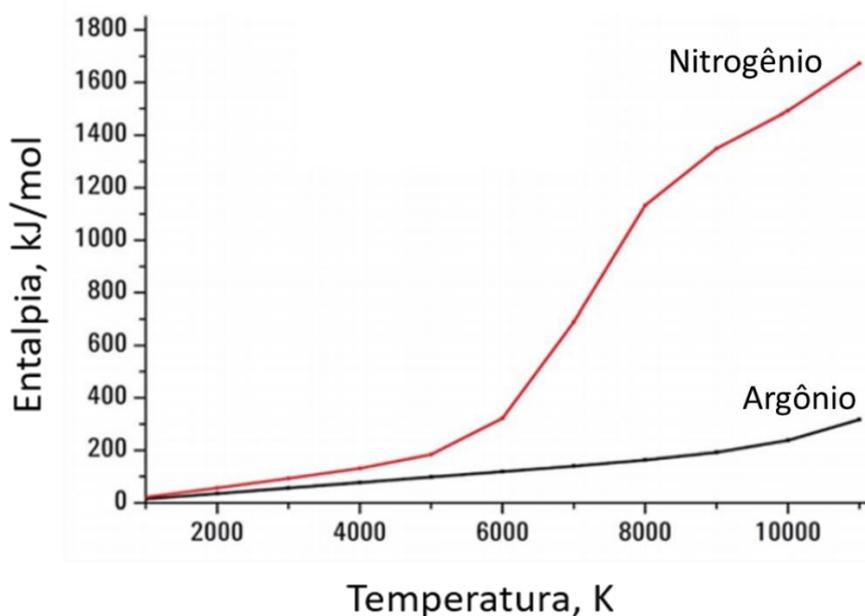


Figura 11. Curvas de entalpia estimadas para plasmas gerados com Ar e com N₂. Adaptado a partir da referência 60.

Considerando-se vazões equivalentes dos gases, potência de 1 kW e 25% de conversão do gás em plasma, estima-se uma temperatura de 5000 K para o N₂-MIP e 7500-8000 K para o Ar-ICP. A diferença de temperatura entre ambos corrobora a informação de que as linhas de emissão para o N₂-MIP tendem a ser atômicas em oposição

às linhas iônicas predominantes para o ICP. Medições realizadas por espalhamento Thomson indicaram temperaturas comparáveis, de excitação, eletrônica e rotacional, mostrando que o N₂-MIP gerado em potência próxima a 1 kW é capaz de atingir condições próximas do equilíbrio térmico local (LTE), possivelmente até mais que o demonstrado para o ICP.⁶⁰

Gonçalves *et al.*⁶¹ traçaram um perfil do N₂-MIP, selecionando treze linhas atômicas do ferro como espécie termométrica, entre 248,327 e 438,354 nm. As intensidades de emissão do ferro para uma solução com 5 mgL⁻¹ do elemento foram usadas para traçar o perfil, em diferentes vazões da solução e posição de visualização do plasma. As temperaturas variaram entre 4220 K a 1,0 L min⁻¹ e 5360 K a 0,7 L min⁻¹. O perfil de temperatura gerado (Figura 12a) permite identificar as zonas mais frias nas laterais e no canal central do plasma, com a presença de uma região quente à direita, possivelmente relacionada à concentração de linhas de campo magnético no local, como consequência do efeito da íris ressonante. Este perfil assimétrico é característico de guias de ondas retangulares energizados por um único lado, o que limita em certa medida a estabilidade dos plasmas sustentados nestas cavidades.⁵⁵

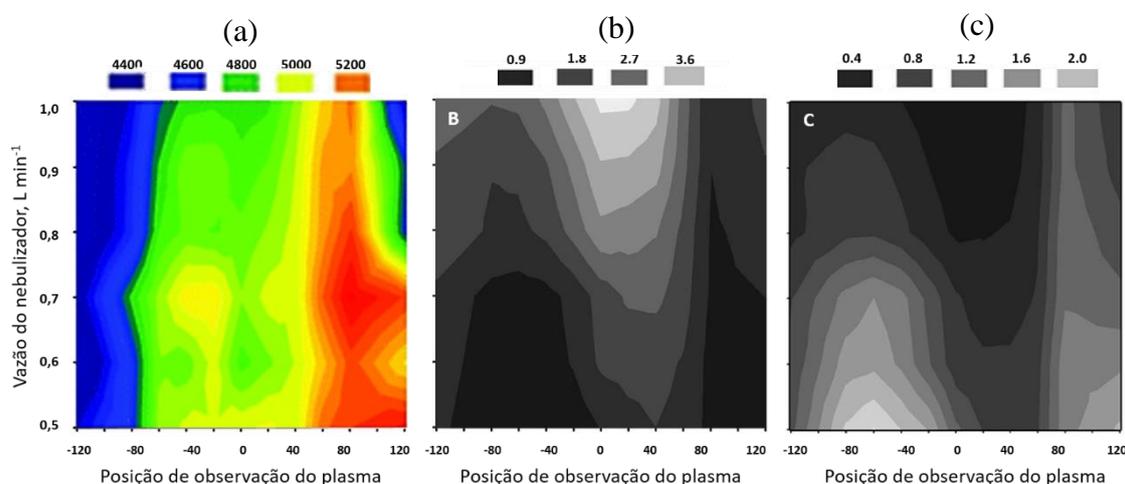


Figura 12. a) Perfil da temperatura (K) do N₂-MIP em função da vazão da solução de ferro (5 mg L⁻¹) introduzida e posição de observação; b) perfil de densidade de elétrons (10¹³ cm⁻³) em função da vazão da solução de ferro (5 mg L⁻¹) introduzida e posição de observação; c) Perfil de robustez expresso em termos da razão Mg (II) 280,271 nm / Mg (I) 285,213 nm para diferentes vazões de N₂ e posição de observação do plasma. Adaptado da referência 61.

Um outro perfil do N₂-MIP foi traçado com respeito à densidade eletrônica (Figura 12b), a partir das intensidades de emissão de linhas iônica e atômica do magnésio e a equação de Saha-Boltzmann adaptada. Na Figura 12b observa-se que numa região mais fria do plasma há a maior concentração de elétrons, cerca de $3,72 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. A razão Mg (II) 280,271 nm/Mg (I) 285,213 nm variou de 0,26 a 2,01, com o menor valor correspondendo à vazão de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ e posição zero (Figura 12 c), cuja posição de visualização coincide com o eixo do plasma. De acordo com os princípios do equilíbrio de ionização, os sinais de Mg (II) são maiores em regiões com menor densidade de elétrons, enquanto que os sinais de Mg (I) são maiores em uma região de alta concentração dos mesmos. Um critério bastante aceito para avaliar a robustez de um ICP reside na razão $\text{MgII/MgI} \geq 10$. No entanto, o mesmo critério não pode ser aplicado a um MIP tendo em vista que razões menores são esperadas para um plasma menos energético e com menor densidade de elétrons. Dessa forma, ao comparar as regiões do N₂-MIP com menor densidade de elétrons com o perfil MgII/MgI obtido experimentalmente, foi proposto 1,6 como valor mínimo para a razão MgII/MgI para classificar um N₂-MIP como robusto.⁶¹

Ao avaliar este mesmo parâmetro, Chalyavi *et al.*⁶⁰ determinaram experimentalmente as razões MgII/MgI para três diferentes vazões da solução de magnésio introduzida no plasma. Os valores obtidos ficaram abaixo da unidade, o que nos leva a crer que a robustez do MIP não pode ser medida pelos mesmos critérios inerentes ao ICP, mas através de parâmetros específicos.

Na presença de elementos facilmente ionizáveis (EIEs), Williams *et al.*⁶² sugeriram a substituição da razão MgII/Mg(I) pelo monitoramento de espécies moleculares naturalmente presentes no plasma, como sugerido anteriormente por Lowery *et al.*⁶³ para a quantificação de Na, Ca, Mg e K em biodiesel por MIP OES. Dentre as principais espécies NO, OH, NH, N₂, N₂⁺, CO⁺, CN, CH e C₂, a razão N₂⁺/OH foi a que propiciou melhores resultados. Tal critério se justifica pela conveniência e pela sensibilidade superior à das linhas do magnésio para este tipo de plasma. Na recuperação de Al, Ba, Mn, Sr e Zn em matrizes fortificadas, com o monitoramento de espécies moleculares para avaliar a melhor vazão do gás nebulizador, o erro foi reduzido de 21% para 2%, para solução com 1000 mg L^{-1} de carbono. A recuperação destes elementos passou de 116, 112, 133, 107 e 126% para 101, 98, 102, 97 e 102%, respectivamente. No entanto, a presença de 1000 mg L^{-1} de Na resultou num efeito muito severo para poder ser corrigido.

Silva *et al.*⁶⁴ utilizaram calibração com padronização interna na determinação de P sob a forma de fosfolípidios em amostras de carne por MIP OES. Comparativamente à técnica de cromatografia iônica com detecção de condutividade, foram obtidas recuperações de 95%, utilizando Te (I) 214,28 nm como padrão interno, necessário para corrigir a instabilidade do sinal do P ao longo do tempo. Em paralelo, foi conseguida uma recuperação de 94% através da correção do sinal do P (I) 213,62 nm, multiplicando a intensidade do sinal desta linha pelo sinal do OH em 309 nm. A calibração externa não teve sucesso, em razão do alto teor de carbono nas amostras e soluções de calibração preparadas em metanol diluído. Apesar da adição de 0,75 L min⁻¹ de ar ao plasma para reduzir os efeitos do carbono, foi obtida uma recuperação insatisfatória, de 420%, com esta estratégia.

Efeitos de matriz relacionados à presença de EIEs tendem a ser mais intensos no MIP do que no ICP. Zhang e Wagatsuma⁶⁵ avaliaram a influência de Na e Ca no sinal de emissão de diversos elementos, empregando N₂-MIP em cavidade de Okamoto em potência de 0,8 a 1,3 kW. A presença de EIEs no N₂-MIP diminui a temperatura de excitação e aumenta a densidade eletrônica. O aumento da população de elétrons desloca o equilíbrio de ionização no sentido da formação de átomos neutros e favorece a intensidade de emissão pelos mesmos, de forma que a intensidade da maior parte das linhas atômicas de baixa energia de excitação (< 4,3 eV) aumentou devido à presença de Na e Ca, entre 0,5 e 5 mg mL⁻¹. Os analitos mais afetados foram Li (I) 670,784 nm e Cr (I) 425,433 nm. Em contrapartida, as intensidades de todas as linhas iônicas estudadas, inclusive as mais energéticas, diminuíram; Cd (II) 228,802, Zn (II) 213,857, Ca (II) 393,366, Sr (II) 407,771 e Mg (II) 280,271, em nm.

Os efeitos de altas concentrações de sódio também foram observados por Gonçalves *et al.*⁶¹ para Al (I) 396,152, Ca (I) 422,673, Ca (II) 393,366, Fe (II) 259,940, Mn (I) 279,482 e Sr (I) 460,733. No sentido de evitar a supressão ou amplificação do sinal destas espécies, foi verificado que em condições mais robustas do plasma, equivalentes às regiões de menor densidade de elétrons, foram obtidos melhores resultados. Considerando os elementos para os quais os melhores LDs foram obtidos, encontraram-se espécies atômicas com baixa energia de excitação. Em comparação com as espécies atômicas, os resultados sugeriram que espécies iônicas com alta energia total (ionização + excitação) são menos afetadas por variações da vazão do gás de nebulização e posição de observação do plasma.

2.4 Análise de fertilizantes

No Brasil, cerca de 90 unidades de espectrômetros de plasma induzido por micro-ondas equipados com a cavidade de Hammer foram comercializadas no país de 2011 a 2019, segundo informações da Agilent Technologies[®]. Quase 90% deles foi destinada aos segmentos “Alimentos”, “Acadêmico”, “Química” e “Energia”. Dentre estes, estão os Laboratórios Nacionais Agropecuários (LANAGROs), vinculados ao MAPA. Das seis unidades LANAGRO no país, em duas delas há metodologias baseadas na utilização de MIP OES em fase de validação ou de implementação para a determinação de macronutrientes em fertilizantes. Almejando modernizar a rotina de análises de fertilizantes, condicionadores de solo e corretivos de acidez, espera-se que estes laboratórios venham a ter um aumento de produtividade aliado a uma queda nos custos operacionais, tendo em vista que o gás que sustenta o plasma é gerado *in loco* e não há a necessidade de aquisição de gases como He e Ar.

O Manual de Métodos Analíticos do MAPA⁷ teve a sua última atualização em 2016. A atualização incluiu, dentre outras novidades, a determinação de potássio em fertilizantes minerais e micronutrientes em enxofre elementar. Este último incremento permite a possibilidade de decomposição da amostra assistida por micro-ondas (segundo a norma US EPA 3051) e posterior determinação dos elementos por ICP OES ou outra técnica instrumental aplicável. Ademais, as formas de quantificação indicadas ainda permanecem restritas à gravimetria, volumetria, espectrofotometria, fotometria de chama e absorção atômica em chama (FAAS). No caso de fertilizantes minerais destinados à aplicação em solo, o manual indica a aplicação do procedimento de extração em chapa de aquecimento e determinação alternativa por FAAS para os elementos K, Ca, Mg, Zn, Cu, Mn, Fe, Mo, Co e Ni.

Alguns trabalhos mais recentes se dedicaram a explorar a MIP OES para a determinação de diversos elementos em fertilizantes minerais e orgânicos. Li *et al.*⁶⁶ determinaram Fe, Mn, Cu e Zn em fertilizantes mediante decomposição da amostra em chapa de aquecimento ou em forno micro-ondas. Como técnicas comparativas, os metais foram quantificados por FAAS e ICP OES. A MIP OES demonstrou maior faixa linear para os elementos testados em comparação à FAAS, mas LDs instrumentais ligeiramente maiores que ICP-OES. A exceção foi constatada para o Mn 257,610 cujo LD foi menor em relação à técnica ICP OES. A elevada concentração do digerido original exigiu que diferentes diluições do mesmo fossem testadas. Tratamento estatístico empregando

análise de variância revelou que o desempenho do MIP OES foi comparável ao do ICP OES em relação às amostras analisadas.

Whitty-Léveillé *et al.*⁶⁷ avaliaram três procedimentos diferentes de preparo de amostras com matrizes minerais, tais como granito e bauxita para a quantificação de REEs: digestão ácida em copo aberto sob aquecimento em chapa metálica, digestão ácida assistida por micro-ondas e fusão alcalina. Dos três métodos, a fusão alcalina propiciou melhor exatidão e precisão, em oposição à digestão em copo aberto. Apesar do maior teor de sais na solução da amostra, o desvio do sinal analítico observado num período de 5 horas de operação não foi significativo e a instabilidade do sinal pôde ser compensada com o uso de Rh como padrão interno. Das técnicas instrumentais testadas (MIP OES, ICP OES, ICP-MS e ICP-MS/MS), foram observadas para ICP-MS interferências por íons poliatômicos para diversos REEs, em virtude da presença de interferentes contendo Si, que impactam o sinal na razão m/z 45. Dos 16 REEs, somente Tm e Lu ficaram abaixo do LD do método para MIP OES. Apesar da exatidão do MIP OES ser comparável à do ICP OES para aquela técnica os maiores LDs para REEs na matriz estudada foram observados. De forma análoga ao procedimento seguido por Li *et al.*⁶⁶, altas diluições das soluções das amostras foram testadas para quantificação via MIP OES, de modo que a baixa temperatura deste plasma é, por vezes, insuficiente para promover a excitação e ionização dos analitos quando soluções com alto teor de sólidos dissolvidos são introduzidas no plasma.

Berg⁶⁸ estudou matrizes complexas adicionadas de NaCl até 50 g L⁻¹. Na análise de cinzas de carvão digeridas foi demonstrada a adequação da MIP OES para matrizes complexas, mas houve acentuada queda de sensibilidade a partir de 5 g NaCl L⁻¹ para os elementos estudados. Com atenção ao Cu 324,754 e o Zn 213,857, a partir de 1 g NaCl L⁻¹ a queda da intensidade de emissão foi exponencial, mas o comportamento inverso foi observado para o Li 670,784 cujo sinal foi magnificado pela presença do NaCl. A autora recomenda o uso de CsNO₃ como supressor de ionização em matrizes dessa natureza, para as quais as melhores respostas foram obtidas para soluções contendo 1,25 g CsNO₃ L⁻¹.

De forma similar, Karlsson *et al.*⁶⁹ buscaram contornar os efeitos de interferências espectrais observadas em MIP OES na análise de biomassa de girassol preparada via digestão com ácido nítrico concentrado e com o uso de supressor de ionização. Na determinação de Na e K, a adição de 1,25 g CsNO₃ L⁻¹ favoreceu a calibração linear e o

parâmetro exatidão para ambos os elementos. Em adição, os autores recomendaram o uso preferencial de linhas atômicas e o uso de padrões internos.

A MIP OES, assim como a ICP OES, também encontra aplicação na análise de elementos geradores de hidretos e de mercúrio por geração de vapor frio. Ao determinar As, Se, Sb e Hg, Lima *et al.*⁷⁰ empregaram a sonicação na extração de fertilizantes minerais combinado com CV/HG-MIP OES (50-100 mg de amostra em água-régia e sonicação por 15 minutos). Concentrações de NaBH₄ maiores que 1% geraram excesso de H₂, turbulência no separador gás-líquido, redução no sinal analítico do Hg e instabilidade no plasma. Concentrações de HCl acima de 3 mol L⁻¹ provocaram efeitos semelhantes aos causados pelo excesso de NaBH₄, com redução da precisão para o Hg. A presença de altas concentrações de Cu (3,5%) e Mn (4,6%) no fertilizante estudado dificultou a análise em virtude da formação de um resíduo escuro no separador gás-líquido, já que metais de transição podem formar precipitados ao reagirem com NaBH₄, adsorvendo ou co-precipitando o analito. O mesmo não foi verificado com o material de referência NIST 695 (*trace elements in multi-nutrient fertilizer*), devido ao baixo teor relativo de Cu (0,12%) e Mn (0,30%). Em comparação com a extração assistida por micro-ondas, não houve diferenças significativas entre os resultados ($\alpha = 0,05$).

O mesmo efeito supressor do sinal analítico observado por Machado *et al.*⁷¹ não foi observado por Lima *et al.*⁷⁰, possivelmente pelo uso de SnCl₂ 10% como solução redutora em substituição ao NaBH₄, na quantificação de Hg por CV-MIP OES. Monitorando o efeito de interferentes como Cu e Mn na geração de vapor frio de mercúrio, nas proporções 1:1, 10:1 e 100:1 (interferente/Hg), as recuperações mantiveram-se na faixa de 99 a 102%. Outros interferentes comumente encontrados em fertilizantes minerais (Zn, Fe, K Pb, Cd, Cr, As, Se) não tiveram influência significativa na recuperação do Hg, tanto para o procedimento oficial do MAPA (96-107%) quanto para a extração assistida por ultrassom (150 mg de amostra, HCl 30% v/v, 5 minutos) e quantificação por CV-MIP OES. Ambos os procedimentos se mostraram adequados para determinação de Hg em fertilizantes minerais, mediante CV-MIP OES ou CV-AAS. Na comparação entre as duas técnicas, melhor LD foi obtido para MIP OES.

Dentre os diversos procedimentos de digestão e extração de analito das amostras, Lima *et al.*⁷² propôs a extração por aquecimento e aplicação de ultrassom (40 kHz, 200 W) em fertilizantes orgânicos e posterior determinação de Cu, Mn, Zn, Pb, Cd e Cr por MIP OES. O estudo mostrou que o emprego de HCl em detrimento de HNO₃ consistia numa condição melhor, por sua capacidade de complexação e extração mais eficiente dos

elementos Cd, Cr e Mn em comparação com as propriedades oxidativas do HNO₃. Foram obtidas recuperações entre 99 e 114% para a maioria dos elementos, com exceção do Cd cuja recuperação foi menor que 50% para todas as variações de temperatura e tempo avaliadas. Somente a aplicação de calor às soluções ácidas das amostras sem a assistência da sonicação mostrou ser insuficiente para a extração dos metais estudados.

Teixeira *et al.*⁷³ propôs uma alternativa aos procedimentos de decomposição ácida, empregando extração assistida por ultrassom (20 KHz, 500 W) com o auxílio de um sonorreator do tipo *cup-horn*, visando a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de fertilizantes orgânicos. As condições testadas foram replicadas nesta dissertação e o procedimento encontra-se descrito no item 4.4.1, adequando a aplicação do ultrassom pelo uso de um banho ultrassônico ao invés de um sonorreator. Naquele estudo, foi verificado que o tempo e a amplitude de ultrassom são fatores que não afetam significativamente o processo de extração. Por outro lado, o uso de HF, a composição e o volume do extrator são fatores que afetam a eficiência. Dentre os fatores estudados, o HF teve efeito positivo sobre o processo (cerca de 15%), sendo responsável por um aumento médio de 20% na extração dos analitos. Além de complexar com os metais e favorecer a solubilização da fração inorgânica, o HF desestabiliza estruturas de silício contendo oxigênio e alumínio, fragmenta os agregados e aprimora a extração. Os resultados foram comparáveis aos obtidos por digestão assistida com micro-ondas (MAD), com RSD > 10%.

Neste trabalho, alguns dos métodos de preparo de amostra abordados foram empregados, tendo em vista a variedade de elementos a serem determinados em fertilizantes. Dessa forma, os diferentes tipos de preparo utilizados garantem que a avaliação dos parâmetros de mérito forneça indícios relacionados à etapa de quantificação e não exclusivamente da abertura da amostra.

3. OBJETIVOS

Objetivo geral

Estimar os parâmetros de mérito dos métodos avaliados frente à técnica de MIP OES na determinação de diversos elementos (Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, V e Zn) presentes em fertilizantes minerais, em termos de exatidão, precisão e sensibilidade.

Objetivos específicos

Avaliar os parâmetros de mérito precisão, exatidão, limites de detecção e razão sinal-ruído para os elementos acima citados;

Determinar as concentrações de elementos diversos em amostras comerciais de fertilizantes (superfosfato simples e langbeinita) e avaliar a conformidade destas em relação às legislações vigentes.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentação

A determinação dos elementos investigados foi realizada por meio de um espectrômetro MIP OES modelo 4200 MP-AES, acoplado a um gerador de nitrogênio modelo 4107, ambos da Agilent Technologies. O nitrogênio gerado tem pureza mínima de 99,5%, com uma vazão de até 25 L min⁻¹ a 500 kPa. O instrumento 4200 MP-AES é do tipo sequencial, equipado com monocromador Czerny-Turner, grade de difração com 2.400 ranhuras mm⁻¹ e detector CCD (532 x 128 pixels) refrigerado a 0 °C por efeito Peltier. A resolução espectral do sistema óptico é de 0,050 nm, com distância focal a 600 mm. Equipamentos deste tipo foram disponibilizados pelo Laboratório BASE, localizado no município de Silveira Martins/RS e pelo Prof. Anderson Schwingel Ribeiro na Universidade Federal de Pelotas. Em paralelo, para comprovação de resultados mediante técnica comparativa, os analitos nas soluções das amostras extraídas foram determinados por ICP OES, no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, onde foi utilizado um espectrômetro de ICP OES modelo Optima 3000 DV, da PerkinElmer.

Previamente às determinações por MIP OES, procedeu-se ao alinhamento da tocha, à calibração da corrente escura do detector e à calibração do comprimento de onda através da introdução de uma solução padrão multielementar contendo 5 mg L⁻¹ de diversos elementos, incluindo os deste estudo. A vazão do gás nebulizador e a posição de visualização do plasma são dois parâmetros automaticamente otimizados pelo *software* disponibilizado no instrumento, para cada elemento, previamente a cada determinação. A posição de visualização corresponde ao número de passos do motor do espelho móvel localizado no eixo do plasma, e tem por objetivo fixar a posição de máximo sinal de intensidade detectado para determinado comprimento de onda. Anteriormente às determinações, estes parâmetros foram ajustados para a máxima razão sinal/ruído, analisando-se uma solução contendo todos os analitos à concentração de 1 mg L⁻¹. As demais condições de operação do espectrômetro estão listadas na Tabela 2.

Como sistema de introdução de amostras no plasma foi utilizado um nebulizador OneNeb, tolerante a altos teores de sólidos dissolvidos, ajustado a uma câmara de nebulização de vidro do tipo ciclônica com duplo passo. A estes, para a propulsão das soluções, foi conectada a bomba peristáltica que acompanha o instrumento MIP OES

utilizado, mediante capilares de PVC com 0,76 mm de diâmetro interno. Para drenar a solução descartada na câmara de nebulização, a esta foi conectado um capilar de PVC Solvaflex[®], com 1,65 mm de diâmetro interno.

Para a decomposição das amostras, foi utilizado um forno micro-ondas, modelo Mars 6, da fabricante CEM, disponibilizado pela Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS. Além deste, foram utilizados os seguintes instrumentos disponibilizados pelo LACEN/RS: um banho ultrassônico, modelo Ultra Cleaner 1600A, da Unique, com frequência de 40 kHz e 250 W de potência - interligado a um banho termostaticado com recirculação de água, da Quimis - e uma chapa com aquecimento resistivo, modelo 3A21, também da Quimis. Para a sedimentação dos sólidos na suspensão, foi empregada uma centrífuga modelo Excelsa 206BL, da Fanem.

Tabela 2. Condições de operação do MIP OES e linhas espectrais selecionadas.

Potência do plasma	1 kW
Frequência do plasma	2,45 GHz
Vista de observação do plasma	axial
Vazão do gás do plasma	20 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Vazão do gás nebulizador	0,3 – 1,0 L min ⁻¹
Vazão da amostra	0,79 – 2,31 mL min ⁻¹
Tempo de aspiração da amostra	10 s
Tempo de estabilização	10 s
Tempo de integração do sinal	3 - 20 s
Correção do <i>background</i>	Automático
Comprimento de onda, nm	Ag (I) -328,068; Al (I) -394,401; B (I) -249,772; Ba (II) -614,171; Be (I) -234,861; Ca (II) -393,366; Cd (I) -228,802; Co (I) -345,351; Cr (I) -425,433; Cu (I) -324,754; Fe (I) -385,991; K (I) -766,491; La (II) -433,374; Li (I) -670,784; Mg (II) -280,271; Mn (I) -403,307; Na (I) -588,995; Ni (I) -361,939; Pb (I) -363,957; Sr (II) -407,771; Tl (I) -535,046; V (I) -437,923; Zn (I) -213,857.

4.2 Materiais e reagentes

Foram utilizados ácido nítrico (HNO_3) 65% m/m, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% m/m e ácido fluorídrico (HF) 40% m/m, todos da marca Merck, além de ácido clorídrico (HCl) 37% m/m da Panreac e ácido bórico (H_3BO_3) da Synth. O HF era de grau Suprapur® e os demais reagentes eram de grau p.a. (para análise). Todas as soluções e amostras foram preparadas com água purificada, com resistividade 18,2 $\text{M}\Omega$ cm, em sistema Milli-Q® da Merck/Millipore.

No estágio de otimização das condições de análise e estimativa dos LDs e LQs, as soluções de calibração e soluções teste foram preparadas a partir de uma solução multielementar da CPA Chem, contendo 100 mg L^{-1} de Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Se, Si, Sr, Te, Tl, V e Zn. Foram acrescentados às soluções do estudo os elementos Ce e La, por diluições adequadas de soluções padrão monoelementares contendo 1000 mg L^{-1} de Ce ou La, provenientes da Fluka. Em todas as determinações foi utilizada a calibração externa, cuja faixa de concentração variou de 0,010 a 40 mg L^{-1} , em função da concentração do analito, em HNO_3 1% v/v.

Para fins de estimativa dos LDs e LQs instrumentais foram preparadas curvas de calibração compreendendo 10, 20, 40, 60, 80 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos em HNO_3 1% v/v.

A faixa de concentração das curvas de calibração elaboradas para a análise dos MRCs e amostras de fertilizante foram projetadas para incluir as concentrações certificadas ou previstas.

Todos os frascos e vidraria utilizados, seja para o armazenamento das amostras e soluções das mesmas ou preparo das soluções de calibração, foram previamente descontaminados mediante contato com HNO_3 5% v/v por 24 horas. Ao final, todos foram lavados com água ultrapura e secos ao ar em ambiente livre de contaminação.

4.3 Amostras

Foram analisadas duas amostras comerciais de fertilizantes inorgânicos fornecidas pelo Laboratório de Análises de Fertilizantes e Corretivos (LAFIC) do LANAGRO/RS, utilizadas em análises intralaboratoriais para fins de controle. Uma destas amostras era um derivado do mineral langbeinita de nome comercial K-Mag® (identificada como AC09), enquanto a outra era de superfosfato simples (identificada como AC08). O

superfosfato simples é derivado da reação da rocha fosfática moída com ácido sulfúrico concentrado, resultando em um produto rico em P, Ca e S. Foram ainda analisados três materiais de referência certificados; concentrado de rocha fosfática (SRM 694), calcário dolomítico (SRM 88b) e um misto de multinutrientes (SRM 695), todos provenientes do *National Institute of Standard and Technology* – NIST. Para este último há mais elementos certificados em comparação aos demais MRCs analisados, sendo ele uma mistura de fosfato de amônio, ureia, nitrato de potássio, potassa, bórax e oxissulfatos metálicos.

4.4 Preparo das amostras

As amostras de fertilizantes minerais foram recebidas como preparadas pelo LANAGRO, previamente quarteadas, moídas e peneiradas em peneira de aço com abertura de 0,50 mm.

A determinação da umidade foi feita submetendo-se alíquotas das amostras e dos materiais certificados à secagem em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas. O SRM 695 exigiu um procedimento diferenciado de secagem, em dessecador contendo perclorato de magnésio ao longo de duas semanas, visando evitar a decomposição de carbonatos e compostos de amônio.

As amostras foram decompostas mediante três procedimentos diferentes, conforme descrito nos itens que seguem.

4.4.1 Extração assistida por ultrassom (US)

Foram pesados 240 mg de amostra diretamente em tubo de polietileno graduado e com tampa roscada, com capacidade para 50 mL. A esta massa foi adicionado 1 mL de solução ácida contendo HNO_3 , HCl e HF , todos concentrados, na proporção 5:5:3, permanecendo em contato com a amostra por 20 minutos. Após este período, foi adicionado 1 mL de água a cada tubo. Em seguida, os tubos contendo as amostras foram submetidos a US durante 10 minutos à temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, em um banho termostático com recirculação de água, conforme esquematizado na Figura 13. Após este período, foram adicionados 3 mL de solução de H_3BO_3 4% m/v e o conteúdo foi avolumado a 25 mL no próprio tubo, a mistura homogeneizada e centrifugada a 3000 rpm por 10 minutos.

Alíquotas do sobrenadante foram retiradas para as diluições posteriores: 10, 25, 50 e 100 vezes em água. Este procedimento de extração foi adaptado da referência 73.

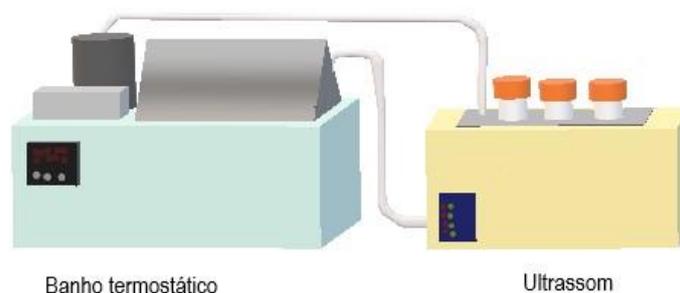


Figura 13. Sistema de controle de temperatura com recirculação de água interligado à cuba de ultrassom.

4.4.2 Digestão assistida por micro-ondas

Foram pesados 200 mg de amostra diretamente em vasos de teflon que acompanham o forno micro-ondas utilizado. Em seguida, foram adicionados, na sequência, 4,5 mL de HNO_3 , 1,5 mL de HCl , 2 mL de H_2O_2 e 2 mL de água, totalizando a capacidade mínima de 10 mL, requerida pelo fabricante do forno micro-ondas. A programação de temperatura obedeceu à seguinte sequência, a uma potência de 1000 W: aquecimento por 20 minutos até 200 °C, seguido por patamar de 15 minutos e resfriamento durante cerca de 1 hora. O conteúdo dos vasos foi transferido quantitativamente para tubos de polietileno graduado com capacidade para 50 mL e o volume elevado a 25 mL mediante adição de água. Após centrifugação a 3000 rpm por 10 minutos, alíquotas do sobrenadante foram retiradas para as diluições posteriores: 10, 25, 50 e 100 vezes em água. Este procedimento de extração foi adaptado da referência 73.

4.4.3 Extração em chapa de aquecimento

Foi pesado 1 g de amostra em copos Béquer com capacidade para 150 mL. A esta massa foram adicionados 10 mL de HCl . Os copos foram cobertos com vidro de relógio e o conteúdo aquecido em chapa elétrica por 30 minutos. Após o desprendimento de fumos brancos e clareamento da mistura, foram adicionados mais 20 mL de água e 5 mL

de HCl, seguido de 10 minutos de fervura. Após resfriamento, foram adicionados 20 mL de água e a mistura foi filtrada em papel diretamente para balão volumétrico e o volume do balão completado com água a 100 mL. Alíquotas foram tomadas para posteriores diluições: 10, 25, 50 e 100 vezes em água. ⁷

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização dos parâmetros instrumentais e estimativa dos limites de detecção

Comparado à configuração de instrumentos de ICP OES, o instrumento MIP OES utilizado não permite que o usuário varie parâmetros como a potência do plasma e distância de visualização do mesmo. Em relação à composição do plasma, é possível introduzir ar comprimido em vazões de 0,5 a 1,0 L min⁻¹, principalmente para a análise de amostras de natureza orgânica. De certa forma, pode-se dizer que o instrumento se caracteriza como um sistema óptico com interface mais limitada e menos personalizável em relação aos instrumentos de ICP OES. Portanto, as variáveis utilizadas para a obtenção de maiores sinais de emissão e menor linha base foram a vazão da amostra e o tempo de integração do sinal. A vazão da amostra está associada à velocidade de rotação da bomba peristáltica e ao diâmetro interno do capilar por onde a solução é aspirada. Com base na rotação usual da bomba peristáltica para o instrumento utilizado, 15 rpm, foram propostas velocidades múltiplas deste valor para os testes de avaliação da influência da vazão da amostra: 15, 30 e 45 rpm. Estas velocidades correspondem às vazões de 0,79 mL min⁻¹, 1,54 mL min⁻¹ e 2,31 mL min⁻¹, respectivamente. Os tempos de integração permitidos pelo *software* de operação do instrumento também foram discriminados em grupos de três valores: 3 (padrão), 5 e 10 segundos.

Foram selecionados 23 elementos para serem determinados: Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Ni, Na, Pb, Sr, Tl, V e Zn. Para cada elemento, foram selecionados os três primeiros comprimentos de onda listados pelo *software* do instrumento em ordem decrescente de intensidade de emissão, à exceção dos casos em que interferências espectrais significativas entre elementos foram sinalizadas. Por consequência, o comprimento de onda seguinte foi selecionado e nova avaliação realizada até que não restassem indícios de interferência espectral. Os principais casos foram verificados entre os seguintes pares de linhas espectrais: Al (I) 309,271 e V (II) 309,311; Zn (II) 202,548 e Mg (I) 202,582; Zn (I) 481,053 e Sr (I) 481,188.

O comportamento do sinal de cada linha espectral foi monitorado através de um estudo simplificado de exatidão e precisão. Neste estudo, após otimização da posição de visualização e vazão da amostra para cada linha, feita automaticamente pelo *software* do instrumento, foi analisada uma solução multielementar contendo $60 \mu\text{g L}^{-1}$ dos 35 elementos, listados na seção 4.2 em HNO_3 1% v/v, cujos sinais foram medidos em triplicata. Para calibração, foi utilizada uma solução contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos, preparada no mesmo meio. Como branco foi utilizada solução de HNO_3 1% v/v.

Em geral, observou-se uma tendência de redução do desvio padrão relativo (RSD) com o aumento do tempo de integração. O aumento da vazão da amostra ocasionou um aumento do sinal de algumas linhas espectrais, como o Cr (I) 425,433, Fe (I) 385,991, K (I) 766,491 e o Na (I) 588,995. Para o Ni (I) 361,939, o aumento da vazão da amostra causou diminuição da intensidade de emissão. Isto porque à medida que mais amostra nebulizada atinge o plasma, tanto o incremento do sinal quanto um efeito desestabilizante podem ocorrer concomitantemente. Dentre as linhas avaliadas por elemento, aquela com melhor performance foi selecionada para as determinações subsequentes. Para tal, o critério de seleção adotado levou em consideração a condição que fornecesse o sinal de maior intensidade, menor RSD e que a concentração se aproximasse do valor esperado ($60 \mu\text{g L}^{-1}$). Mediante o teste t ($n = 3$; $\alpha = 0,05$) avaliou-se as condições testadas, com o objetivo de priorizar a menor vazão da amostra e o menor tempo de integração do sinal quando não fossem detectadas diferenças significativas entre os pares. A análise dessas informações permitiu a seleção das melhores condições de análise para cada linha espectral, para as quais foram determinados os respectivos LDs instrumentais.

O LD para cada linha foi estimado a partir da curva analítica com base no método simplificado⁷⁴, calculado como $3s/b$, onde “b” representa o coeficiente angular da equação de regressão linear da curva de calibração e “s” é o desvio padrão de 10 medidas consecutivas do branco (HNO_3 1% v/v). Os LQs foram calculados da mesma maneira a partir da relação $10s/b$. Os LDs e LQs instrumentais calculados são mostrados na Tabela 3 e no Anexo A.

Tabela 3. Limites de detecção e de quantificação instrumentais, em $\mu\text{g L}^{-1}$, referentes às linhas espectrais selecionadas para o estudo.

Elemento	Linha Espectral, nm	LD	LQ
Ag	328,068	0,42	1,4
Al	394,401	0,43	1,1
Ba	614,171	0,17	0,56
Be	234,861	1,06	3,53
Ca	393,366	0,056	0,19
Cd	228,802	10	34
Co	345,351	1,6	5,2
Cr	425,433	0,08	0,27
Cu	324,754	2,4	8,2
Fe	385,991	0,60	1,99
K	766,491	0,14	0,47
La	433,374	0,28	0,95
Li	670,784	0,003	0,008
Mg	280,271	0,26	0,86
Mn	403,307	0,17	0,56
Ni	361,939	2,3	5,3
Na	588,995	0,52	1,7
Pb	363,957	3,1	10
Sr	407,771	0,010	0,032
Tl	535,046	1,2	3,9
V	437,923	0,18	0,61
Zn	213,857	15	50

A partir dos valores de LD foi feita nova triagem a fim de se selecionar para cada elemento a linha espectral mais adequada, para a posterior análise dos fertilizantes comerciais e MRCs. O sinal do Si mostrou-se instável e a calibração não teve sucesso para este elemento possivelmente devido à baixa atomização/excitação no MIP. Portanto, em virtude da instabilidade do sinal, optou-se por não prosseguir com a determinação de Si.

Na Tabela 4 são citadas as faixas de concentração das curvas de calibração, linhas espectrais e condições selecionadas. Para cada linha espectral a calibração seguiu o ajuste linear, à exceção do Be para o qual a calibração foi obtida com ajuste quadrático. Ao contrário do previsto inicialmente, a concentração de elementos facilmente ionizáveis como Na e Ca ficou limitada à concentração máxima de 5 mg L^{-1} , porque a intensidade de emissão para concentrações superiores desses elementos saturava o detector.

Os critérios estabelecidos para que as curvas de calibração fossem aceitas incidiram no coeficiente de correlação que deveria ser ao menos 0,999 e o erro relativo percentual menor que 10% para os pontos da curva. Nesta etapa, a calibração para algumas linhas espectrais mostrou-se problemática, entre elas, Ce (II) 446,021 e P (I) 213,618. Enquanto a curva de calibração do Ce (II) apresentava dois comportamentos lineares distintos na faixa de 0,01 até $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, a do P (I) 213,618 não era linear. É possível que o Ce, assim como os outros lantanídeos, forme compostos refratários no MIP e mais estudos se fazem necessários.

Tabela 4. Linhas espectrais e condições selecionadas.

Elemento	Linha espectral, nm	Vazão da amostra, mL min⁻¹	Tempo de integração do sinal, s	Faixa de concentração da curva de calibração, mg L⁻¹
Ag	328,068	1,34	3	0,01 – 1
Al	394,401	1,34	3	0,10 – 20
B	249,772	2,31	10	0,10 – 10
Ba	614,171	1,34	3	0,05 – 5
Be	234,861	1,34	3	0,05 – 5
Ca	393,366	0,79	3	0,50 – 5
Cd	228,802	1,34	5	0,01 – 1
Ce	446,021	2,31	10	0,01 – 1
Co	345,351	0,79	3	0,01 – 1
Cr	425,433	2,31	5	0,01 – 1
Cu	324,754	0,79	3	0,05 – 5
Fe	385,991	1,34	10	0,10 – 20
K	766,491	0,79	3	0,10 – 20
La	433,374	0,79	3	0,01 – 1
Li	670,784	2,31	5	0,01 – 1
Mg	280,271	0,79	10	0,05 – 5
Mn	403,307	0,79	3	0,05 – 5
Na	588,995	0,79	3	0,10 – 5
Ni	361,939	0,79	3	0,01 – 1
P	213,618	2,31	20	1 – 40
Pb	363,957	0,79	10	0,01 – 1
Sr	407,771	0,79	3	0,05 – 5
Tl	535,046	0,79	3	0,01 – 1
V	437,923	1,34	3	0,05 – 5
Zn	213,857	2,31	10	0,05 – 5

Quanto ao P, a região do espectro de emissão na qual o P 213,618 se encontra já está previamente ocupada pelas bandas de emissão do NO resultantes da transição $A^2(\Sigma^+) \rightarrow X(^2\Pi)$, interferindo na tarefa de identifica-lo. Hammer²² relatou que o Zn 213,857 também é particularmente prejudicado pela sobreposição de três linhas originadas da emissão pelo NO, sendo difícil distinguir o sinal de emissão correspondente a 1 mg L^{-1} de Zn daquele devido à emissão do NO, como demonstrado na Figura 14. Tendo em vista que tanto o Zn (I) 213,8 quanto o P (I) 213,6 são linhas atômicas e possuem a mesma energia de excitação (5,80 eV), por analogia assume-se para o P (I) 213,6 as mesmas interferências observadas para o Zn (I) 213,8 nessa região do espectro eletromagnético, considerando-se a emissão do N₂- MIP. Sendo assim, P e Ce foram também desconsiderados na continuidade do estudo.

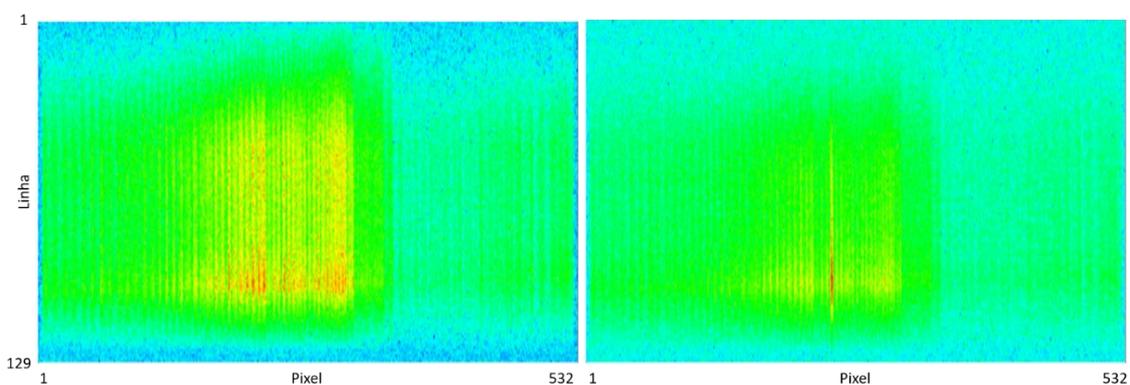


Figura 14. Espectros de emissão de um N₂-MIP, sendo os fótons coletados por um detector do tipo CCD. Na figura à esquerda existem bandas estreitas decorrentes da emissão do NO para um aerossol úmido derivado de uma solução HNO₃ 1% v/v. Na figura à direita é destacada a linha Zn (I) 213,857 (em vermelho) junto às bandas de NO para uma solução monoelementar contendo 5 mg L^{-1} do elemento em HNO₃ 1% v/v. Fonte: o autor.

A medição da intensidade da linha Pb (I) 405,781, a mais sensível do elemento, rendeu alguns resultados satisfatórios nos testes iniciais, mas a calibração mostrou-se difícil. Isto decorre de possível interferência espectral causada pelo Mg (I) 405,751 e o La (II) 405,808. Devido à faixa espectral limitada pelo monocromador do instrumento MIP OES utilizado, optou-se pela linha Pb (I) 363,957, para a qual o LD e LQ são suficientes para atender à legislação brasileira. No entanto, apesar de recuperações

próximas a 100% em alguns dos casos, a precisão para Pb (I) 363,957 não foi boa, alcançando um RSD de 32% para a amostra AC08.

Analisando-se os dados incluídos na Tabela 5, observa-se que a vazão do gás nebulizador, otimizada automaticamente pelo *software* que acompanha o instrumento, segue uma tendência de redução com o aumento da energia de excitação da linha espectral. Existe uma correlação forte entre as duas variáveis ($r = -0,93$), representada na Figura 15, somente para as linhas atômicas dos elementos selecionados, não constando no gráfico os pontos relativos às linhas iônicas Ba 614,174, Ca 393,366, La 433,374, Mg 280,271 e Sr 407,771, para os quais a vazão não indicou correlação com a energia total (atomização e excitação).

Tabela 5. Energia das transições eletrônicas, razão sinal/ruído (SBR) e condições otimizadas para as linhas espectrais selecionadas. A razão SBR não foi determinada para o B.

Elemento	Linha espectral, nm	Estado	Energia, eV	SBR	Posição de visualização	Vazão do nebulizador, L min⁻¹
Ag	328,068	Atômico	3,78	15,0	0	0,60
Al	394,401	Atômico	3,14	19,3	-10	0,90
B	249,772	Atômico	4,96	-	10	0,40
Ba	614,171	Iônico	7,23	68,5	0	0,55
Be	234,861	Atômico	5,28	7,97	10	0,45
Ca	393,366	Iônico	9,26	303	10	0,50
Cd	228,802	Atômico	5,42	2,26	0	0,50
Co	345,351	Atômico	3,59	6,52	-10	0,65
Cr	425,433	Atômico	2,91	56,3	-10	0,75
Cu	324,754	Atômico	3,82	25,8	-10	0,70
Fe	385,991	Atômico	3,21	3,88	-10	0,70
K	766,491	Atômico	1,62	154	0	1,05
La	433,374	Iônico	8,44	17,6	10	0,45
Li	670,784	Atômico	1,85	606	-10	1,00
Mg	280,271	Iônico	12,07	9,19	10	0,45
Mn	403,307	Atômico	3,07	22,2	-10	0,80
Na	588,995	Atômico	2,10	342	0	1,00
Ni	361,939	Atômico	3,42	7,24	-10	0,65
Pb	363,957	Atômico	3,41	2,19	-10	0,60
Rb	421,558	Atômico	1,59	183	0	0,45
Sr	407,771	Iônico	8,73	430	10	0,50
Tl	535,046	Atômico	2,32	7,82	-10	0,95
V	437,923	Atômico	2,83	35,2	-10	0,75
Zn	213,857	Atômico	5,80	1,59	-10	0,45

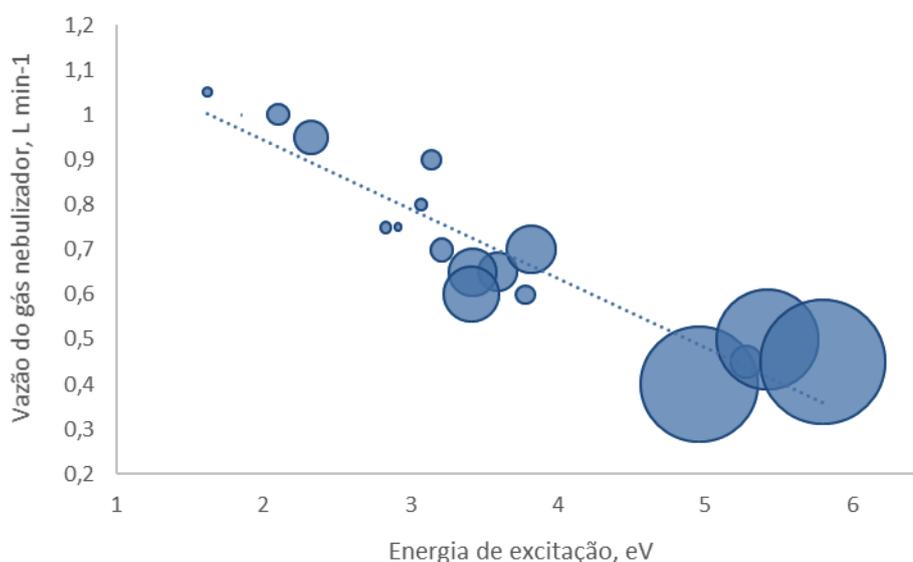


Figura 15. Vazão do gás de nebulização em função da energia de excitação dos elementos citados na Tabela 5. O raio dos círculos é proporcional ao LD instrumental de linhas atômicas.

A tendência observada (vide Tabela 5) revela que o tempo de residência do analito no plasma é aumentado porque a vazão do gás de nebulização é automaticamente diminuída para linhas espectrais de maior energia. Quanto maior o tempo de residência no plasma, maior o tempo disponível para o andamento dos fenômenos de vaporização, atomização, ionização e excitação. Por exemplo, menor vazão do gás de nebulização é selecionada para o Cd(I) 228 e maior para Na (I) 588,995 e K (I) 766,491. É sabido que as linhas iônicas são menos intensas e menos numerosas para um MIP em relação ao Ar-ICP, por causa da maior energia do ICP, reiterado pela proporção de linhas atômicas:linhas iônicas (19:5 na Tabela 5) que podem ser monitoradas para fins analíticos. Para que haja emissão, o plasma deve ser capaz de fornecer uma quantidade de energia superior à soma das energias de ionização e de excitação, o que justifica a distribuição dos pontos no gráfico mostrado na Figura 15. A menor sensibilidade em função do aumento da energia de excitação também é observada com o aumento da área das bolas azuis, associada aos LDs.

Em seguida foram calculados os LDs e LQs do método, os quais são apresentados na Tabela 6. Eles foram calculados a partir das relações 3b/s e 10b/s, no qual “b” representa a inclinação da curva analítica obtida no momento da análise das amostras e “s” representa a média de 10 leituras do branco analítico. As massas de amostra

empregadas e o volume final da solução constam na Tabela 7. Para o método de extração em chapa metálica foi considerada a massa de 1 g em todos os casos. Os valores expressos na Tabela 6 estão multiplicados pelo menor fator de diluição utilizado para a análise de todas as amostras e MRCs deste estudo.

Tabela 6. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), em mg kg⁻¹, em função do método de extração ou decomposição da amostra. As linhas espectrais são informadas na Tabela 4. FD: fator de diluição.

Elemento	Extração Ultrassom			Decomposição Micro-ondas			Extração Chapa Metálica		
	LD	LQ	FD	LD	LQ	FD	LD	LQ	FD
Ag	7,0	23	50	170	55	100	0,40	1,3	10
Al	44	147	25	19	64	25	47	157	25
B	-	-	-	44	148	10	60	199	10
Ba	4,8	16	25	1,6	5,2	25	0,46	1,6	10
Be	1,2	4,0	50	0,22	0,74	10	0,48	1,6	10
Ca	3,7	12	10	91	302	25	1082	3600	25
Cd	1,5	5,0	10	4,3	14	10	2,9	9,6	10
Co	5,6	18	10	3,4	11	10	2,0	6,8	10
Cr	6,7	22	10	1,1	3,8	10	0,90	3,0	25
Cu	2,5	8,3	10	40	132	25	48	162	25
Fe	64	212	10	46	154	10	15	50	10
K	691	2300	10	131	437	10	2080	6930	10
La	6,9	23	10	5,7	19	100	1,0	3,5	25
Li	6,0	20	100	0,60	2,0	50	4,0	13	100
Mg	49	164	25	85	285	25	2142	7150	25
Mn	26	85	50	1,7	5,6	10	1,0	3,4	10
Na	52	173	10	80	268	25	97	325	10
Ni	5,1	17	10	2,6	8,7	10	0,82	2,7	10
Pb	1220	4060	100	14	46	25	26	88	25
Sr	3,0	10	25	0,06	2,1	25	0,36	1,2	10
Tl	9,8	33	10	1,3	4,5	10	1,7	5,5	10
V	17	56	10	0,95	3,2	50	0,32	1,1	10
Zn	3,7	12	10	0,83	2,8	25	34	113	25

Tabela 7. Massas e volumes empregados para cada tipo de preparo e amostra.

Amostra	Ultrassom		Micro-ondas		Chapa metálica	
	Massa (g)	Volume final (mL)	Massa (g)	Volume final (mL)	Massa (g)	Volume final (mL)
AC08 (superfosfato)	0,24	25	0,20	25	1,00	100
AC09 (langbeinita)	0,24	25	0,20	25	1,00	100
SRM 88b (calcário)	0,24	25	0,20	25	0,25	100
SRM 694 (rocha fosfática)	0,24	25	0,20	25	0,50	100
SRM 695 (multinutrientes)	0,24	25	0,20	25	0,25	100

Na Tabela 6 observa-se que os maiores LDs e LQs são os do Ca, K, Mg e Na para extração em chapa metálica. Pelo fato de a extração ter sido realizada em sistema aberto e o procedimento exigir mais manipulação, é bastante provável que tenha ocorrido contaminação em alguma etapa do processo. Para o mesmo procedimento de extração, em chapa de aquecimento, os melhores LDs e LQs foram obtidos para Ba, Co, La, Mn, Ni e em especial para Ag, Cr e Fe. Valores de LD e LQ relativamente altos foram também obtidos para K e Pb na extração assistida por ultrassom, o que também pode ser atribuído à contaminação. Em contrapartida, valores baixos de LD e LQ foram obtidos para Cu e Ca, frente aos demais procedimentos. Ainda com respeito à extração assistida por ultrassom, o LD e o LQ não foram calculados para o B porque foi adicionado H_3BO_3 à solução obtida da amostra, para complexar com o HF residual e contornar o efeito deste no sistema de introdução da solução no plasma. As variações observadas na Tabela 6, para os diferentes procedimentos, são devidas também à quantidade de amostra e volume final da solução, conforme citado na Tabela 7.

5.2 Análise dos materiais de referência

Foram analisados materiais de referência certificados de fertilizantes com a finalidade de se avaliar a exatidão dos resultados obtidos mediante a técnica em estudo (MIP OES). De modo a reduzir as incertezas associadas ao modo de preparo das mesmas, foram avaliados três procedimentos (vide a seção 4.4). Ressalta-se que o procedimento de extração com aquecimento em chapa metálica é o recomendado pelo MAPA, para fertilizantes e corretivos do solo.⁷

Com o objetivo de diminuir o consumo de MRC, para estes a massa de amostra analisada foi a menor possível, obedecendo-se à orientação dada quanto à quantidade mínima exigida para análise, conforme consta nos respectivos certificados e conforme informado na Tabela 7. Nos MRCs foram determinados somente aqueles elementos cujas concentrações são certificadas ou informadas nos respectivos certificados.

A relação dos resultados encontrados para o SRM 695 está disposta na Tabela 8. Este MRC, constituído por uma mistura de materiais e substâncias fertilizantes inorgânicas, rendeu igualmente recuperações satisfatórias, com algumas exceções. A recuperação do B foi baixa para o método de extração em chapa de aquecimento, o qual requer que a amostra permaneça em contato com a vidraria em diversas etapas e por longo tempo, podendo ser ainda considerada a hipótese de volatilização do elemento em copo aberto sob aquecimento. Por outro lado, a concentração de Ni encontrada foi bem maior do que a certificada, para os três procedimentos, mesmo sendo a solução das amostras diluídas mais cem vezes.

Suspeitando-se da interferência espectral do Fe 361,877 sobre o Ni 361,939, aplicou-se a ferramenta denominada FLIC (*fast linear interference correction*) disponibilizada pelo *software* que acompanha o instrumento utilizado. O FLIC se baseia na combinação do modelo de ajuste espectral do interferente com os espectros de emissão do analito e do branco, bastando para isso analisar um padrão monoelementar do interferente com concentração próxima à esperada na amostra.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados da análise do SRM 88b, calcário dolomítico.

Tabela 8. Resultados da análise do multi-nutriente certificado (SRM 695), em função dos métodos de preparo da amostra. As incertezas referem-se ao desvio padrão de três determinações (n = 3). Os valores substituídos por “n.d.” indicam que os elementos não foram detectados.

Elemento	Valor Certificado	Unidade	Concentração Encontrada			Recuperação (%)		
			Ultrassom	Micro-ondas	Chapa Metálica	Ultrassom	Micro-ondas	Chapa Metálica
Al	(0,61 ± 0,03) ^a	%	0,61 ± 0,03	0,59 ± 0,06	0,49 ± 0,02	100	96	80
B	(0,111 ± 0,002) ^a	%	-	0,117 ± 0,050	0,062 ± 0,002	-	105	56
Ca	2,26 ± 0,04	%	2,38 ± 0,04	2,20 ± 0,04	2,29 ± 0,04	106	97	101
Cd	16,9 ± 0,2	mg kg ⁻¹	16,2 ± 0,4	17,5 ± 0,6	n.d.	96	103	-
Co	65,3 ± 2,4	mg kg ⁻¹	68,4 ± 7,9	77,6 ± 10,6	57,1 ± 5,4	105	119	87
Cr	244 ± 6	mg kg ⁻¹	240 ± 0,5	253 ± 12	248 ± 10	98	104	102
Cu	1225 ± 9	mg kg ⁻¹	1265 ± 46	1231 ± 32	1239 ± 59	103	100	101
Fe	3,99 ± 0,08	%	3,63 ± 0,10	3,99 ± 0,08	3,95 ± 0,02	91	100	99
K	11,65 ± 0,13	%	9,19 ± 0,41	8,91 ± 0,18	10,35 ± 0,05	79	76	89
Mg	1,79 ± 0,05	%	1,88 ± 0,01	1,78 ± 0,03	1,79 ± 0,01	105	99	100
Mn	0,305 ± 0,005	%	0,318 ± 0,012	0,304 ± 0,006	0,304 ± 0,009	104	100	100
Na	0,405 ± 0,007	%	0,474 ± 0,004	0,446 ± 0,011	0,416 ± 0,015	117	110	103
Ni	135 ± 2	mg kg ⁻¹	225 ± 2	218 ± 16	268 ± 5	167	161	199
Pb	273 ± 17	mg kg ⁻¹	161 ^b	208 ± 23	273 ± 91	59	76	100
V	122 ± 3	mg kg ⁻¹	167 ± 1	120 ± 1	125 ± 6	137	98	102
Zn	0,325 ± 0,005	%	0,323 ± 0,029	0,332 ± 0,003	0,325 ± 0,008	99	102	100

a: valor de referência; b: somente uma réplica foi analisada

Tabela 9. Resultados da análise de calcário dolomítico certificado (SRM 88b), em função dos métodos de preparo da amostra. As incertezas referem-se ao desvio padrão de três determinações (n = 3). Os valores substituídos por “n.d.” indicam que os elementos não foram detectados.

Elemento	Valor Certificado	Unidade	Concentração Encontrada			Recuperação (%)		
			Ultrassom	Micro-ondas	Chapa Metálica	Ultrassom	Micro-ondas	Chapa Metálica
Al	0,178 ± 0,007	%	0,151 ± 0,003	0,174 ± 0,002	0,047 ± 0,002	85	98	27
Co	(1) ^a	mg kg ⁻¹	15 ± 1	18 ± 7	n.d.	1489	1784	-
Cr	(2,3) ^a	mg kg ⁻¹	2,5 ± 0,2	2,2 ± 0,1	2,7 ± 0,5	108	97	116
Fe	0,194 ± 0,001	%	0,167 ± 0,001	0,196 ± 0,001	0,198 ± 0,003	86	101	102
K	0,0855 ± 0,0020	%	0,0908 ± 0,0038	0,0835 ± 0,0214	n.d.	106	98	-
Mg	12,68 ± 0,04	%	12,34 ± 0,31	11,87 ± 0,24	12,78 ± 0,28	97	94	101
Mn	0,0124 ± 0,0009	%	0,0125 ± 0,0003	0,0127 ± 0,0002	0,0125 ± 0,0001	101	102	101
Na	0,0215 ± 0,0005	%	0,0232 ± 0,0051	0,0270 ± 0,0108	0,0259 ± 0,0051	108	126	121
Sr	0,0064 ± 0,0002	%	0,0064 ± 0,0002	0,0062 ± 0,0001	0,0065 ± 0,00002	100	98	101

a: valor informado.

Na Tabela 9 observa-se uma discrepância para o Co, entre o resultado obtido e o valor informado no certificado. A concentração encontrada, 15 a 18 vezes acima do valor certificado, se justifica por estar abaixo do LQ para a extração assistida por ultrassom e digestão ácida assistida por micro-ondas e relativamente próximo do LQ para o método de extração empregando chapa metálica para aquecimento.

À exceção do Co, as demais recuperações foram entre 27% e 126%. No limite inferior deste intervalo está o percentual de recuperação do Al, no procedimento em que a chapa metálica foi empregada. Sabe-se que o calcário é um material extensivamente utilizado na agricultura para corrigir o pH do solo, o qual atua na redução do Al^{+3} disponível através da troca com íons Ca^{+2} e Mg^{+2} e por precipitação pela reação com os ânions OH^- gerados na hidrólise do carbonato. Sugere-se que a interação entre Al e calcário seja suficientemente forte para que as condições de pH e temperatura oferecidas no procedimento de extração em chapa metálica não exerçam efeito suficiente para a liberação do metal. No entanto, a condição de temperatura em que a amostra é submetida na digestão assistida por micro-ondas pode permitir a liberação do Al, ante a recuperação de 98% do elemento. Previamente ao estudo, esperava-se que o procedimento em que o ultrassom foi empregado, adicionando-se HF ao meio extrator, oferecesse condições mais agressivas e mais eficientes na liberação do Al, pela desestabilização de silicatos de alumínio. No entanto, apesar das recuperações satisfatórias, a digestão ácida assistida por micro-ondas se mostrou mais eficiente para este analito.

Para a aplicação do FLIC, no presente trabalho foi analisada uma solução contendo 1 mg L^{-1} de Fe em HNO_3 1% v/v. No entanto, esta medida não contribuiu para melhorar os resultados até então obtidos para o Ni no SRM 695, misto de nutrientes; pelo contrário, diminuiu-se a precisão e a concentração do níquel encontrada ficou abaixo da certificada. Descartando-se a possibilidade de interferência espectral por outros elementos, em especial por lantanídeos, resta supor que a concentração da solução do interferente que foi analisada pode ter sido subestimada, visto que a concentração de Fe nas soluções da amostra SRM 695 variou de 3 mg L^{-1} a 32 mg L^{-1} , em função das diluições.

Outra possibilidade é a de que o Ni tenha sido fortemente prejudicado pelo efeito dos EIEs presentes no material, como Na, Ca e K. Com base no estudo conduzido por Zhang e Wagatsuma⁶⁵, o Ni (I) 361,939 se enquadra no grupo de espécies suscetíveis ao efeito de incremento do sinal em função do deslocamento de equilíbrio eletrônico

promovido por espécies com baixo potencial de ionização (linhas atômicas com energia de excitação abaixo de 4,3 eV).

Para o SRM 694 as recuperações foram satisfatórias, na faixa de 81% a 116% se desconsiderarmos os resultados para o Cr, como pode ser observado na Tabela 10. O Cr é outro elemento cujos sinais das linhas atômicas se intensificam na presença de EIEs e para o qual as recuperações de 114 a 127% indicam a ocorrência do fenômeno. Zhang e Wagatsuma⁶⁵ avaliaram o sinal da linha Cr (I) 425,42 para matriz similar à do SRM 694 quanto à influência do Ca, observando um incremento do sinal de emissão do Cr, de aproximadamente 100% para um Ar-ICP a 1 kW. No entanto, para o N₂-MIP a interferência pode ser devida principalmente ao Na e K, já que estes são mais ionizados que o Ca.

Com relação ao Ca, a quantificação dele nos MRCs e nas amostras de fertilizante foi em parte prejudicada pelo fator de diluição máximo pré-estabelecido, de cem vezes. Em função das concentrações do elemento e da curva de calibração elaborada, seriam necessárias diluições maiores para que a concentração fosse conhecida. Somente no SRM 695 o Ca pôde ser determinado quando as soluções foram 50 e 100 vezes diluídas, com recuperações entre 97 e 112%, sendo que a extração assistida por ultrassom e a digestão em forno micro-ondas renderam os melhores resultados em termos de exatidão e precisão.

Em linhas gerais, pode-se afirmar que os procedimentos de preparo das amostras avaliados encontram aplicabilidade para amostras geológicas, com alto teor de sólidos dissolvidos e concentração ácida. Outro comportamento observado reside na extração do Fe mediante ultrassom, cujas recuperações foram entre 77% e 91%, as mais baixas frente às obtidas para os demais procedimentos.

Algumas recuperações insatisfatórias observadas podem ser devidas à contaminação, mas também a perdas por precipitação, ou perdas ocorridas nos processos de separação (centrifugação e filtração), principalmente para os procedimentos de extração assistida por ultrassom e de extração em chapa metálica que renderam os resultados mais insatisfatórios para alguns elementos. Desse modo, é provável que o procedimento de preparo das amostras exerceu influência sobre cada analito e que os resultados insatisfatórios observados não se devem tão somente à técnica de quantificação.

Tabela 10. Resultados da análise da rocha fosfática certificada (SRM 694), em função dos métodos de preparo da amostra. As incertezas referem-se ao desvio padrão de três determinações (n = 3).

Elemento	Valor Certificado	Unidade	Concentração Encontrada			Recuperação (%)		
			Ultrassom	Micro-ondas	Chapa Metálica	Ultrassom	Micro-ondas	Chapa Metálica
Al	0,95 ± 0,05	%	0,77 ± 0,004	0,93 ± 0,008	0,88 ± 0,03	81	98	93
Cd	0,0131 ± 0,0026	%	0,0135 ± 0,0006	0,0128 ± 0,0004	0,0128 ± 0,0001	103	98	98
Cr	(0,068) ^a	%	0,086 ± 0,002	0,087 ± 0,003	0,077 ± 0,002	127	127	114
Fe	0,552 ± 0,042	%	0,492 ± 0,008	0,545 ± 0,022	0,550 ± 0,002	89	99	100
K	0,423 ± 0,017	%	0,492 ± 0,034	0,434 ± 0,017	0,345 ± 0,003	116	102	82
Mg	0,199 ± 0,012	%	0,200 ± 0,003	0,198 ± 0,002	0,202 ± 0,001	101	99	102
Mn	0,0090 ± 0,0009	%	0,0091 ± 0,0005	0,0089 ± 0,0002	0,0087 ± 0,0006	101	99	97
Na	0,64 ± 0,03	%	0,63 ± 0,02	0,67 ± 0,01	0,65 ± 0,005	98	105	102
V	0,164 ± 0,039	%	0,168 ± 0,006	0,167 ± 0,004	0,160 ± 0,001	102	102	97
Zn	0,153 ^a	%	0,148 ± 0,004	0,155 ± 0,007	0,157 ± 0,001	97	102	102

a: valor informado.

5.3 Análise dos fertilizantes comerciais

As soluções das amostras dos fertilizantes comerciais foram fortificadas com os elementos citados na Tabela 2, de modo que a concentração adicional fosse igual a 1 mg L⁻¹ no digerido original. Para 12 elementos, as recuperações em função do procedimento de preparo e diluição da solução da amostra são apresentadas graficamente na Figura 16 para a amostra AC08, superfosfato simples. Na Figura 17 são apresentadas as recuperações de 19 elementos para a amostra AC09, mineral langbeinita.

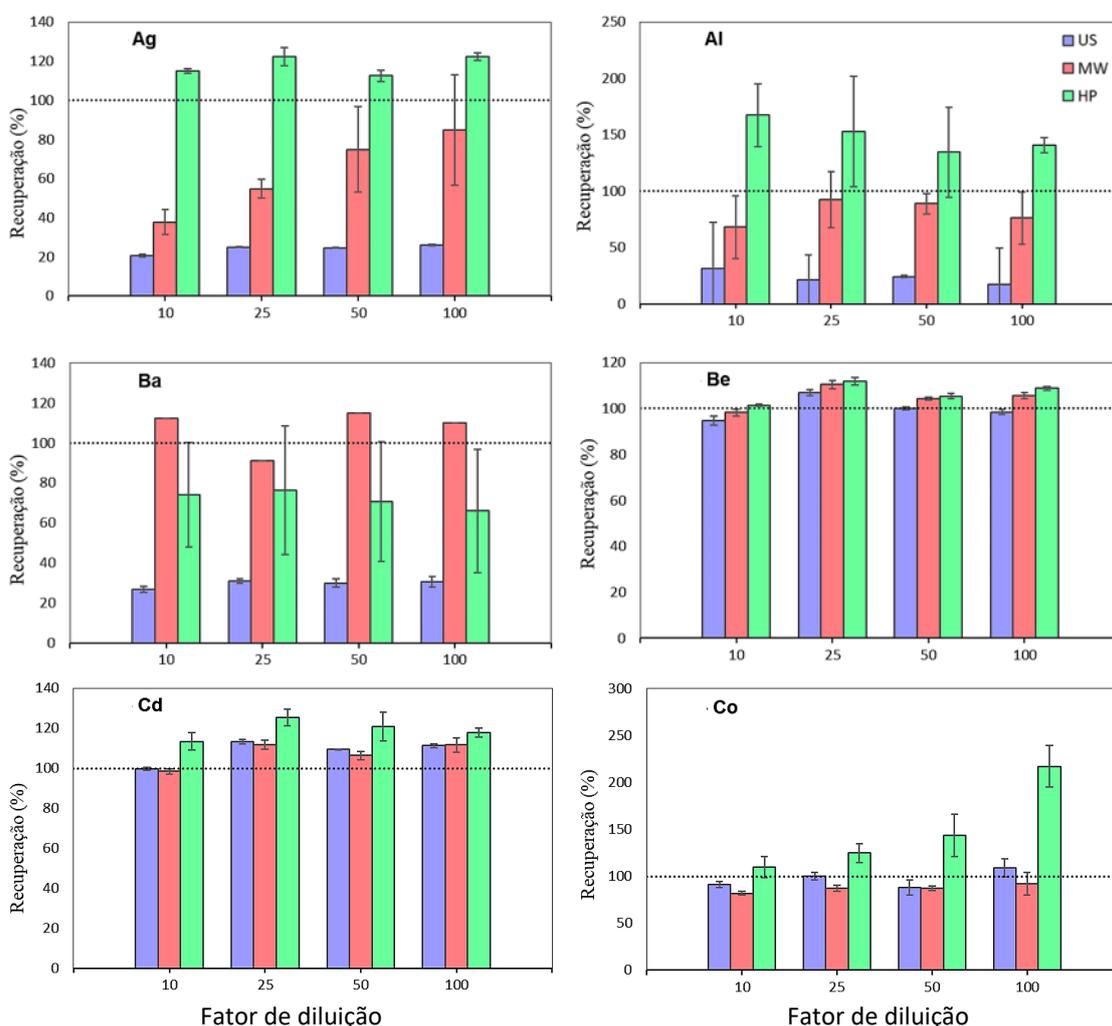
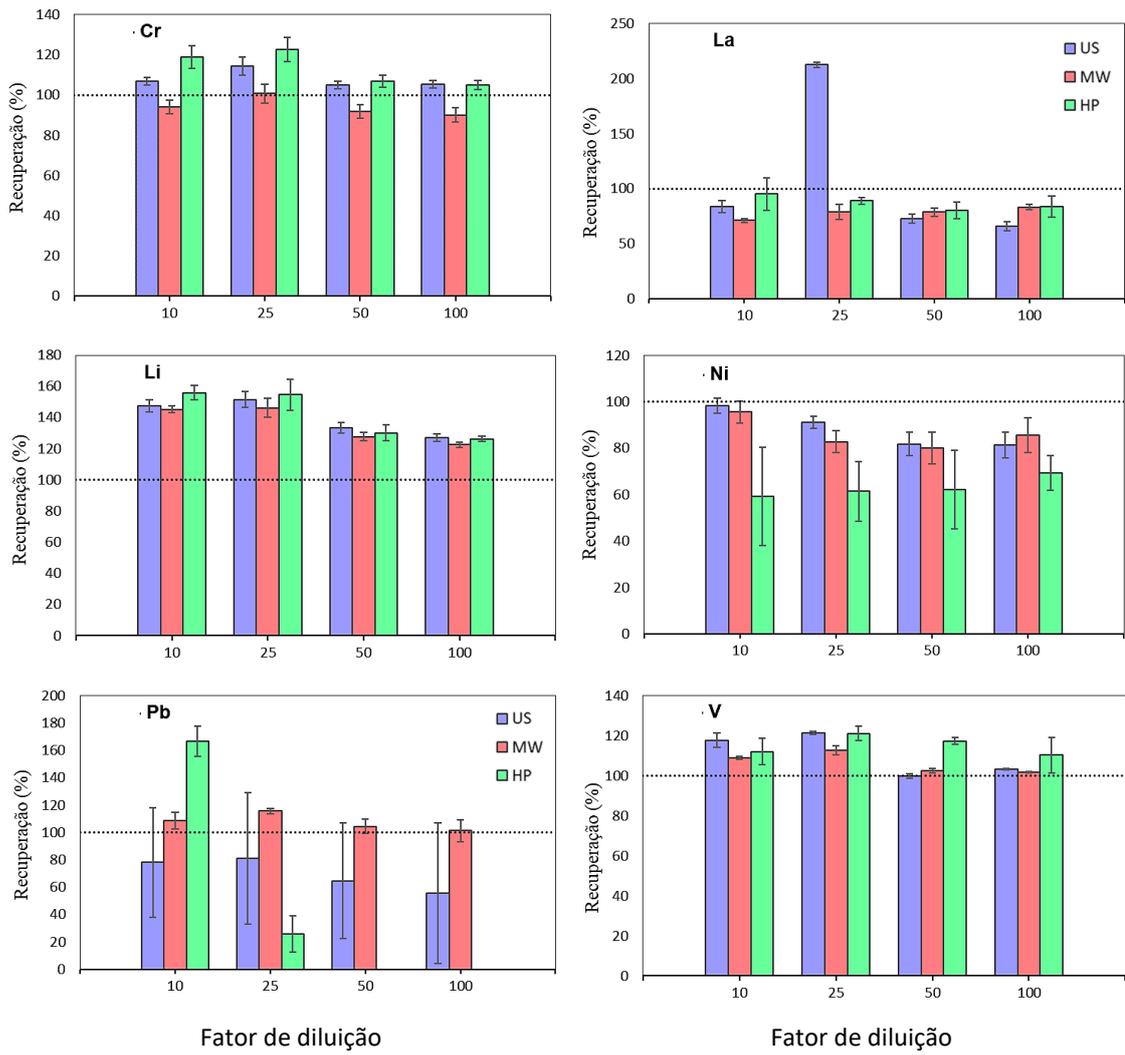


Figura 16. Recuperação dos analitos na solução da amostra AC08. As barras de erro representam o desvio padrão de três determinações distintas (n = 3). US: extração assistida por ultrassom; MW: digestão assistida por micro-ondas; HP: extração em chapa de aquecimento.

Continuação da Figura 16



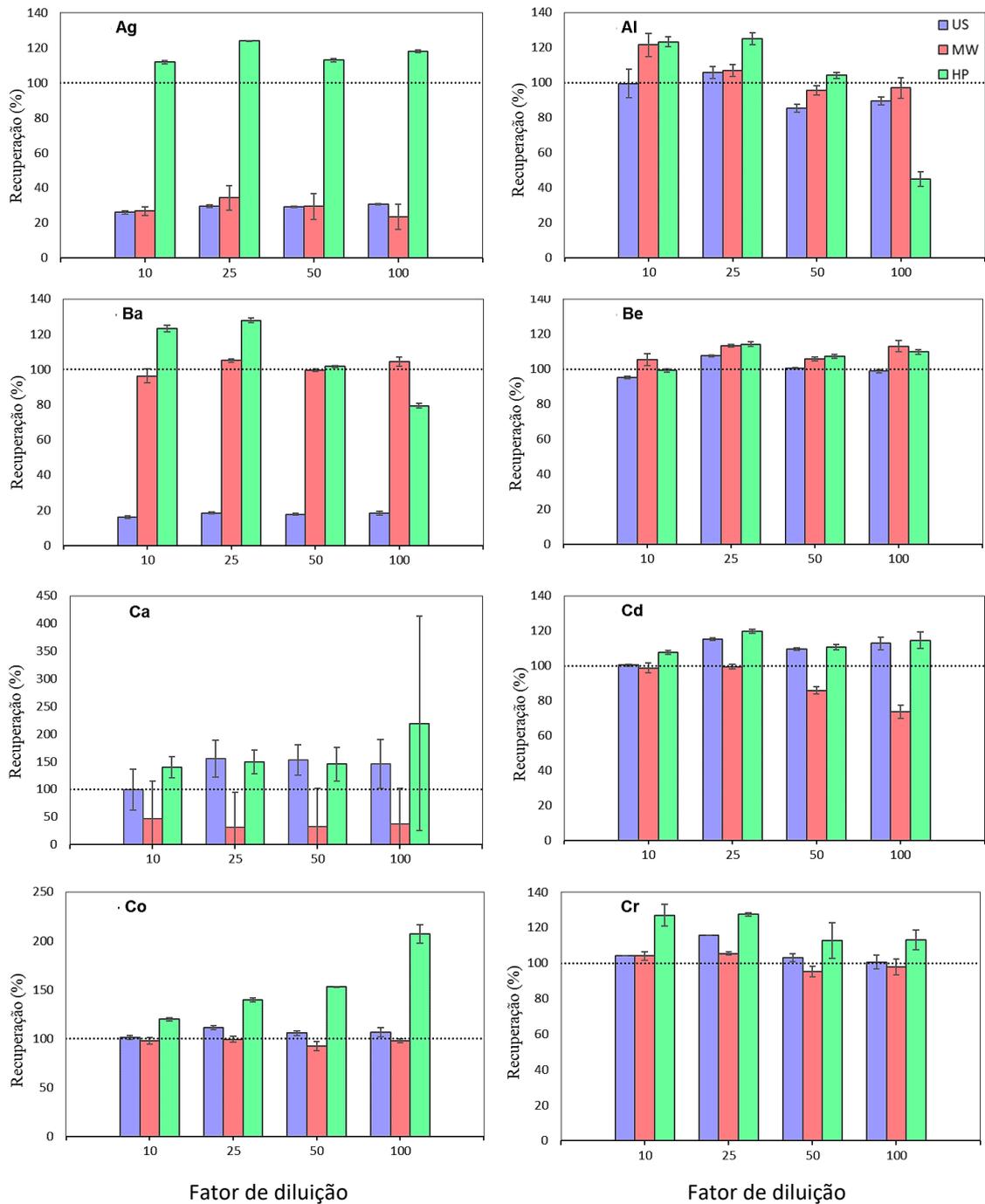
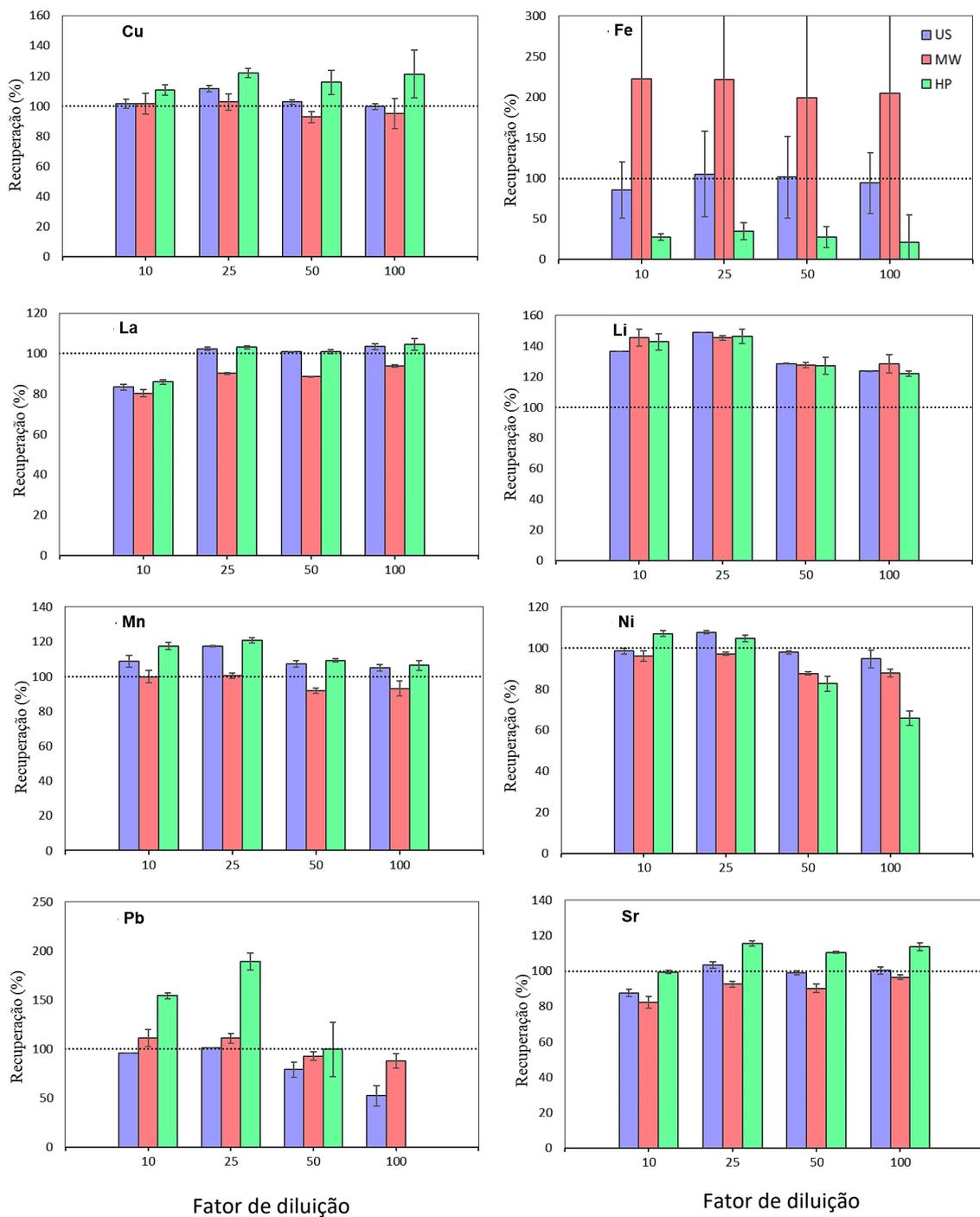
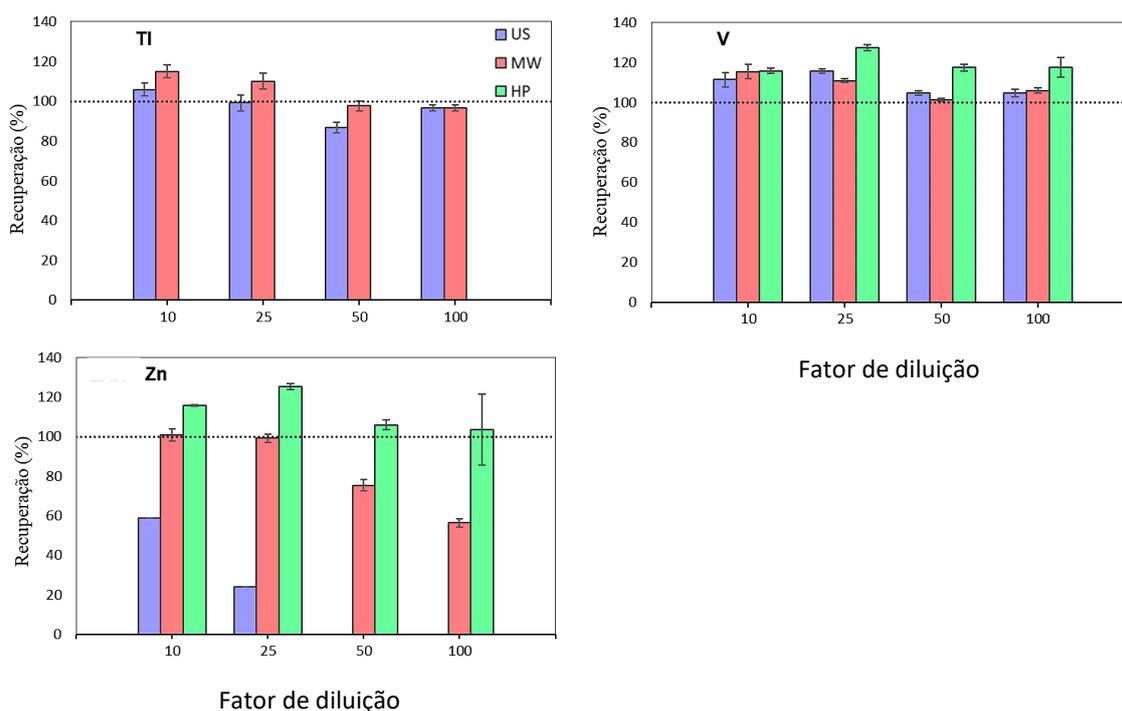


Figura 17. Recuperação do analito na solução da amostra AC09. As barras de erro representam o desvio padrão de três determinações distintas (n = 3). US: extração assistida por ultrassom; MW: digestão assistida por micro-ondas; HP: extração em chapa de aquecimento.

Continuação da Figura 17



Continuação da Figura 17



Considerando-se a grande diferença entre a quantidade de analito adicionado e o naturalmente presente na solução analisada da amostra, a recuperação de vários elementos, principalmente Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, Tl e Zn (recuperações não mostradas nas Figuras 16 e 17) foi prejudicada por causa do erro envolvido. Não obstante, boas recuperações podem ser observadas para Be, Cd, Cr, La e V para os três procedimentos de extração, na faixa entre 80 e 120%. Para outros elementos, como Ba e Pb, somente o preparo mediante micro-ondas resultou em recuperações próximas de 100%. Quando comparada aos demais procedimentos, a recuperação do Pb foi melhor mediante digestão em forno micro-ondas. A recuperação do Li, para todas as diluições e procedimentos de preparo, foi acima da esperada. Por outro lado, a recuperação do Ni foi, em geral, abaixo, sendo contudo satisfatória a boa para os procedimentos envolvendo ultrassom e micro-ondas.

A partir dos resultados obtidos nos testes de recuperação dos analitos, as soluções das amostras AC08 e AC09 foram analisadas por MIP OES e ICP OES (esta aplicada somente para as determinações nas soluções das amostras submetidas à digestão ácida assistida por micro-ondas), cujos resultados são mostrados nas Tabelas 11 e 12. As diluições das soluções da amostra foram adotadas considerando-se a melhor recuperação do analito e o menor RSD. Nas Tabelas 11 e 12 as unidades de concentração são expressas conforme os valores de referência e valores de garantia atribuídos pelo MAPA, sendo que

para os elementos não contemplados foi atribuída a unidade mg kg^{-1} . Não foi feita determinação de B na solução da amostra que foi extraída mediante aplicação de ultrassom, devido à adição de excesso de H_3BO_3 para neutralizar o HF remanescente. O Rb não foi determinado por ICP OES, devido à limitação do instrumento utilizado - radiação com comprimento de onda acima da faixa contemplada pelo detector. O Ca não foi incluído na Tabela 11 em função da elevada concentração do elemento na solução analisada. Apesar de diluída 100 vezes, a concentração extrapolou a faixa de concentração da curva de calibração para o MIP OES e saturou o detector para ICP OES.

Conforme pode ser observado na Tabela 11, bons resultados foram obtidos para Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Na e Zn, independentemente do procedimento de preparo da amostra. Para Ag, a extração assistida por ultrassom mostrou-se melhor. Considerando-se os valores das concentrações encontradas por ICP OES como referência, a exatidão foi boa para Al, Cr, Pb, La, Cd e Ni na amostra submetida à digestão ácida assistida por micro-ondas. A extração assistida por ultrassom foi adequada para 10 elementos, enquanto que o aquecimento em chapa elétrica foi somente para 3 elementos (Cd, Co e La). No entanto, independentemente do procedimento de preparo da amostra, as concentrações de Ba, Be, K, Sr e V determinadas por MIP OES e ICP OES foram discordantes. Mais estudos são necessários para estes 5 elementos, com respeito a interferências espectrais e análise de MRCs com concentrações certificadas para tais elementos. Contudo, de acordo com o fabricante, o fertilizante referente à amostra AC08 traz em sua composição 21% de S sob a forma de sulfato ($\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$). Assim, alguns elementos podem sofrer precipitação na forma do ânion. Para alguns elementos e em todas as amostras analisadas, inclusive MRCs, deve-se considerar também a possível formação de compostos insolúveis e deslocamentos de equilíbrio, de fluoretos na extração assistida por ultrassom e cloretos na extração mediante aquecimento em chapa metálica, por causa da adição de HF e HCl, respectivamente. No caso do K, que não forma compostos insolúveis, é provável que a recuperação melhore diluindo-se mais a solução da amostra, sendo o mesmo válido para a amostra AC09 cujos resultados são mostrados na Tabela 12.

O fertilizante identificado como AC09 tem composição mais simples e contém menos impurezas quando comparado com o AC08. Sendo assim, grande parte dos elementos quantificados na amostra AC08 (vide Tabela 11) não foi detectada na amostra AC09 (vide Tabela 12). Segundo informações fornecidas pelo LANAGRO/RS, o derivado da langbeinita contém baixo teor de cloreto e é altamente solúvel em água. Analisando-se os dados da Tabela 12, percebe-se que para os elementos com concentração acima do LQ, para um ou mais procedimentos de preparo da amostra, houve

boa concordância entre as técnicas para Al, Ba, Ca, Cr, Mg, Mn, Na e Sr, em AC09, diferentemente da concordância para Ag, K, Li, Ni, V e B. A recuperação média do Li foi novamente acima de 120%. Em virtude das recuperações acima 140% em alguns casos e não ter sido detectada provável interferência espectral neste comprimento de onda, o sinal do Li pode ter sido aumentado pelo efeito da matriz da amostra, diferentemente do B, cujo sinal deve ter sido suprimido. Isto indica que a solução da amostra analisada precisa ser mais diluída. No caso da Ag, detectada somente quando a amostra foi sonicada, é provável que tenha havido contaminação. A determinação de baixas concentrações de B por ICP OES é geralmente difícil e, assim sendo, mais testes de recuperação do B devem ser feitos para a amostra AC09 para avaliar melhor a exatidão dos resultados encontrados, assim como para K, Li, Ni e V.

O TI em todas as soluções diluídas das amostras AC08 e AC09 e para todos os procedimentos de preparo das mesmas, mostrou-se muito sensível a efeitos de matriz. Suspeita-se de interferência espectral pelo Sc em 534,92 nm, havendo sobreposição do sinal do interferente. Isto foi também observado para os MRCs analisados.

Tabela 11. Análise da amostra AC08, superfosfato simples. A recuperação refere-se às concentrações encontradas por ICP OES para a amostra digerida em forno micro-ondas, conforme descrito na seção 4.

Elemento	Unidade	MIP OES			Recuperação (%)			ICP OES
		Ultrassom	Micro-ondas	Chapa elétrica	Ultrassom	Micro-ondas	Chapa elétrica	Micro-ondas
Ag	mg kg ⁻¹	8,47 ± 0,76	9,95 ± 2,08	< LD (0,4)	109	128	-	7,78 ± 1,88
Al	mg kg ⁻¹	1714 ± 36	1745 ± 13	1267 ± 24	78	80	58	2183 ± 72
B	%	-	1,012 ± 0,007	0,987 ± 0,008	-	91	89	1,107 ± 0,102
Ba	mg kg ⁻¹	56,2 ± 2,2	2433 ± 147	104 ± 8	9	392	17	621 ± 100
Be	mg kg ⁻¹	18,7 ± 0,2	5,67 ± 0,67	5,52 ± 0,09	257	78	76	7,26 ± 1,20
Cd	mg kg ⁻¹	11,8 ± 0,1	10,1 ± 0,3	8,72 ± 0,55	137	118	101	8,60 ± 0,30
Co	%	0,040 ± 0,002	0,044 ± 0,002	0,034 ± 0,001	118	129	100	0,034 ± 0,003
Cr	mg kg ⁻¹	23,7 ± 0,8	67,1 ± 22,9	26,6 ± 0,5	34	98	39	68,4 ± 11,8
Cu	%	1,009 ± 0,010	0,995 ± 0,046	1,030 ± 0,022	100	98	102	1,011 ± 0,039
Fe	%	1,222 ± 0,008	1,151 ± 0,372	1,205 ± 0,007	104	98	103	1,171 ± 0,028
K	%	0,431 ± 0,012	0,381 ± 0,011	0,364 ± 0,010	66	58	56	0,651 ± 0,035
La	mg kg ⁻¹	645 ± 10	848 ± 2	880 ± 17	72	95	99	892 ± 18
Li	mg kg ⁻¹	41,9 ± 4,4	38,7 ± 0,1	38,8 ± 1,5	93	86	86	45,0 ± 0,8
Mg	%	0,472 ± 0,008	0,464 ± 0,004	0,467 ± 0,019	98	96	97	0,482 ± 0,018
Mn	%	2,033 ± 0,031	1,998 ± 0,085	2,057 ± 0,059	107	105	108	1,897 ± 0,068
Na	%	0,786 ± 0,020	0,815 ± 0,011	0,796 ± 0,011	98	101	99	0,806 ± 0,012
Ni	mg kg ⁻¹	517 ± 39	529 ± 72	586 ± 34	112	114	127	463 ± 33

Continuação da Tabela 11.

Pb	mg kg ⁻¹	< LD (122)	81,5 ± 26,1	47,4 ± 6,8	-	86	50	95,3 ± 6,1
Rb	mg kg ⁻¹	3848 ± 39	4469 ± 110	4543 ± 107	-	-	-	-
Sr	mg kg ⁻¹	4203 ± 28	4328 ± 100	3940 ± 39	459	473	430	916 ± 25
Tl	mg kg ⁻¹	< LD (9,8)	< LD (1,3)	< LD (5,5)	-	-	-	3,19 ± 0,15
V	mg kg ⁻¹	46,7 ± 0,4	13,2 ± 0,3	108 ± 6	220	62	507	21,2 ± 0,8
Zn	%	1,923 ± 0,060	1,881 ± 0,042	1,935 ± 0,043	99	97	100	1,939 ± 0,049

Tabela 12. Análise da amostra AC09, derivado do mineral langbeinita. A recuperação refere-se às concentrações encontradas por ICP OES para a amostra digerida em forno micro-ondas, conforme descrito na seção 4. Os valores marcados com “a” são os respectivos LQs.

Elemento	Unidade	MIP OES			Recuperação (%)			ICP OES
		Ultrassom	Micro-ondas	Chapa elétrica	Ultrassom	Micro-ondas	Chapa elétrica	Micro-ondas
Ag	mg kg ⁻¹	34,0 ± 1,1	< LD	< LD	4355	-	-	0,78 ± 0,11
Al	mg kg ⁻¹	159 ± 4	160 ± 4	< LD	87	87	-	183 ± 34
B	%	-	0,039 ± 0,033	0,004 ± 0,0002	-	53	5	0,074 ± 0,001
Ba	mg kg ⁻¹	3,74 ± 0,07	8,66 ± 1,35	< LD	40	93	-	9,34 ± 1,10
Be	mg kg ⁻¹	10,87 ± 1,04	< LD	0,50 ± 0,06	-	-	-	< LD
Ca	%	0,223 ± 0,014	0,232 ± 0,017	0,222 ± 0,005	96	100	96	0,231 ± 0,004
Cd	mg kg ⁻¹	< LD	< 1,43 ^a	< LD	-	-	-	< LD
Co	%	<0,0002 ^a	0,0059 ± 0,0005	0,0019 ± 0,0002	-	-	-	< 0,0002 ^a
Cr	mg kg ⁻¹	37,6 ± 2,0	57,2 ± 5,1	28,3 ± 0,4	91	138	68	41,5 ± 3,5
Cu	%	< 0,0008 ^a	<0,006 ^a	< 0,007 ^a	-	-	-	0,0001 ± 0,0001
Fe	%	0,033 ± 0,005	0,067 ± 0,021	0,063 ± 0,034	58	118	110	0,057 ± 0,023
K	%	9,20 ± 0,12	13,6 ± 0,3	12,3 ± 0,4	252	374	337	3,65 ± 0,07
La	mg kg ⁻¹	< LD	< LD	< 1,4 ^a	-	-	-	0,019 ± 0,115
Li	mg kg ⁻¹	2,85 ± 0,30	1,22 ± 0,08	2,92 ± 0,48	173	74	177	1,65 ± 0,16
Mg	%	10,4 ± 0,3	10,4 ± 0,2	10,6 ± 0,1	89	90	91	11,6 ± 0,3
Mn	%	<0,00017 ^a	0,0020 ± 0,0002	0,0019 ± 0,0004	-	125	119	0,0016 ± 0,0001

Continuação da Tabela 12.

Na	%	0,726 ± 0,019	0,767 ± 0,048	0,708 ± 0,023	94	99	91	0,775 ± 0,042
Ni	mg kg ⁻¹	20,1 ± 0,2	< LD	< LD	171	-	-	11,8 ± 0,1
Pb	mg kg ⁻¹	< LD	126 ± 38	< LD	-	-	-	< LD
Rb	mg kg ⁻¹	34,8 ± 1,0	30,3 ± 1,7	20,6 ± 1,2	-	-	-	-
Sr	mg kg ⁻¹	32,1 ± 1,0	31,1 ± 3,0	30,3 ± 1,2	108	104	102	29,8 ± 0,7
Tl	mg kg ⁻¹	< LD	< LD	< LD	-	-	-	2,24 ± 0,17
V	mg kg ⁻¹	34,2 ± 0,2	< LD	11,1 ± 0,3	194	-	63	17,6 ± 0,9
Zn	%	0,0063 ± 0,0105	< LD	< LD	-	-	-	< LD

Os resultados obtidos por MIP OES foram comparados com os valores informados pelo Laboratório de Análise de Fertilizantes e Corretivos do LANAGRO/RS, como mostrado na Tabela 13. Naquele laboratório as amostras foram submetidas ao procedimento oficial de extração de fertilizantes minerais destinados à aplicação no solo. O mesmo procedimento, descrito no item 4.4.3, foi usado para MIP OES no presente trabalho, mas com adição do HNO₃. No LANAGRO a determinação dos analitos nas amostras AC08 e AC09 foi feita por FAAS.

Tabela 13. Comparação e entre as concentrações determinadas por FAAS e informadas pelo LANAGRO/RS e as determinadas por MIP OES. Os valores informados para MIP OES são a média e o desvio padrão (n = 3) dos valores das concentrações encontradas. Para FAAS, o número de réplicas (n) foi 4 a 6, conforme o informado.

Amostra	Elemento	FAAS		MIP OES	
		Concentração %	n	Concentração %	Erro Relativo %
AC08	B	0,967 ± 0,016	4	0,987 ± 0,008	2,1
	Ca	17,79 ± 0,31	8	-	-
	Cu	0,981 ± 0,010	6	1,030 ± 0,022	5,0
	Fe	1,294 ± 0,033	6	1,205 ± 0,007	6,9
	Mn	2,156 ± 0,013	6	2,057 ± 0,059	4,6
	Zn	1,967 ± 0,040	6	1,935 ± 0,043	1,6
AC09	K	18,84 ± 0,10	6	12,29 ± 0,37	35
	Mg	10,68 ± 0,14	8	10,55 ± 0,14	1,2

Na Tabela 13 observa-se que o erro relativo é menor que 10%, considerando-se como referência as concentrações informadas pelo LANAGRO. O elevado erro observado para o K se deve à diluição insuficiente das soluções das amostras analisadas por MIP OES, conforme já informado anteriormente. Neste mesmo sentido, o Ca não pôde sequer ser determinado. Diluindo-se mais as soluções, estes elementos poderão ser possivelmente determinados por MIP OES com boa extatidão para ambos os fertilizantes. Conseqüentemente, pode-se afirmar que os elementos informados na Tabela 13 poderão ser extraídos com HCl mediante aquecimento em chapa metálica, conforme método oficial do MAPA.

Ambos os fertilizantes comerciais analisados enquadram-se na classificação de fertilizantes minerais simples, produtos constituídos fundamentalmente por um composto químico contendo um ou mais nutrientes de plantas.⁷⁵ A esta categoria de fertilizante, e para cada tipo de produto, a legislação brasileira determina um valor mínimo de garantia de nutrientes.²⁹ Para o superfosfato simples e para o composto mineral derivado da langbeinita, os resultados são expressos na Tabela 14.

Tabela 14. Teores mínimos de nutrientes exigidos para cada fertilizante e resultados de análise.

Produto	Elemento	Teor mínimo	Determinado pelo LANAGRO
Superfosfato simples	P	18% P ₂ O ₅	17,35%
	Ca	16%	17,79%
	S	10%	Não determinado
Sulfato de Potássio e Magnésio (Langbeinita)	K	20% K ₂ O	22,69%
	Mg	10%	10,68%
	S	20%	Não determinado

Considerando o desvio da média obtida para o P na análise do superfosfato simples, as amostras de fertilizantes analisadas contêm o teor mínimo de macronutrientes estabelecido. Em relação ao teor de contaminantes, o superfosfato simples, em função do seu enquadramento como fertilizante mineral simples que contém P₂O₅ e não contém micronutrientes, os contaminantes devem estar abaixo do valor mínimo permitido, obtido pela multiplicação do percentual de P₂O₅ garantido ou declarado pelo valor informado na coluna A, conforme a Tabela 15.

Tabela 15. Valores máximos permitidos de contaminantes para a amostra comercial AC08, superfosfato simples.

Elemento	Valor admitido em mg kg⁻¹ por ponto percentual de P₂O₅ (Coluna A)	Máximo permitido para a amostra (17,35% P₂O₅), mg kg⁻¹	Determinado neste trabalho, mg kg⁻¹
As	2,00	34,7	Não determinado
Cd	4,00	69,4	10,1
Pb	20,00	347	81,5
Cr	40,00	694	67,1
Hg	0,05	0,87	Não determinado

Por sua vez, a amostra comercial AC09, langbeinita, que se enquadra na especificação de fertilizante mineral contendo N, K, macronutrientes secundários ou fertilizantes com até 5% de P₂O₅, deve atender aos limites estabelecidos na Tabela 16.

Tabela 16. Valores máximos permitidos de contaminantes para a amostra comercial AC09, langbeinita.

Elemento	Valor máximo admitido em mg kg⁻¹ na massa total do fertilizante	Determinado neste trabalho, mg kg⁻¹
As	10,00	Não determinado
Cd	20,00	< 1,43
Pb	100,00	126 ± 38
Cr	200,00	57
Hg	0,20	Não determinado

Levando-se em consideração a média e o desvio padrão, a análise da Tabela 15 e da Tabela 16 nos leva a concluir que ambos os fertilizantes estão em conformidade com a legislação brasileira, para a comercialização em território nacional, no que diz respeito aos teores máximos permitidos de Cd, Pb, Cr³⁰ e ao teor mínimo de nutrientes exigido.²⁹

6. CONCLUSÃO

A técnica MIP OES demonstrou bom desempenho na determinação de diversos elementos em fertilizantes minerais. Estados atômicos são predominantes no N₂-MIP e aqueles com menor energia de excitação têm os menores limites de detecção. No entanto, especial atenção deve ser dada aos efeitos de matriz causados por espécies facilmente ionizáveis que afetam com maior intensidade as linhas iônicas em benefício das linhas atômicas, conforme observado para Cr, Li e Ni em alguns casos.

No espectro de emissão do N₂-MIP foram observadas diversas bandas decorrentes de emissão por moléculas abaixo de 400 nm, causando interferência espectral, conforme constatado para P(I) 213,618 e Zn(I) 213,857.

A determinação de Ca em algumas amostras ficou prejudicada em função da baixa diluição adotada e da alta concentração dos elementos. Apesar de não integrarem o escopo de fiscalização do MAPA, para os elementos Ag e Ba observaram-se limitações, em especial para os casos em que a amostra contém S como nutriente. A determinação de Al resultou em valores de concentração menores que os de referência, principalmente para a extração mediante aquecimento em chapa metálica. Algumas suposições foram feitas para explicar este comportamento, como a dificuldade de remoção do analito da matriz em virtude do meio de extração em sistema aberto ser mais brando e a formação de precipitados a partir da reação do cátion alumínio com ânions fosfato e óxidos em solução. Observou-se supressão do sinal do Tl para todas as amostras, procedimentos de preparo e diluições. Porém, este efeito carece de maiores estudos.

De maneira geral, a MIP OES se caracteriza como uma técnica analítica complementar. Considerando-se somente os nutrientes e contaminantes passíveis de fiscalização pelo MAPA, conclui-se que a MIP OES pode ser incorporada à rotina de análises de fertilizantes minerais sem grandes dificuldades. Sugere-se que para Ni, Cr e Pb sejam monitorados diferentes comprimentos de onda devido aos efeitos de matriz e, para a determinação de metais alcalinos e alcalinos terrosos, sejam monitoradas linhas espectrais de menor intensidade e feita diluição adequada da solução da amostra.

7. REFERÊNCIAS

1. Boletim informativo Globalfert. Disponível em: <globalfert.com.br/boletins-gf/11>. Acessado em 30 de junho de 2019.
2. Disponível em <bndes.gov.br/bib>. Acessado em 30 de junho de 2019.
3. Wu, J.; Lu, J.; Wen, X.; Zhang, Z.; Lin, Y.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol* **2019**, *77*, 79.
4. Riaz, M.; Yasmeen, T.; Arif, M. S.; Ashraf, M. A.; Hussain, Q.; Shahzad, S. M.; Rizwan, M.; Mehmood, M. W., Zia, A.; Mian, I. A.; Fahad, S.; *Chemosphere* **2019**, *222*, 891.
5. Trebolazabala, J.; Maguregui, M.; Morillas, H.; García-Fernandez, Z.; de Diego, A.; Madariaga, J. M.; *J. Food Comp. Anal.* **2017**, *59*, 161.
6. Li, F.; Shi, W.; Jin, Z.; Wu, H.; Sheng, G. D.; *J. Geochem. Explor.* **2017**, *173*, 76.
7. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos. Brasília, **2017**.
8. Albuquerque, L. G. R.; Fioroto, A. M.; Paixão, T. R. L. C.; Oliveira, P. V.; *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2017**, *48*, 2210.
9. Nicolodelli, G.; Senesi, G. S.; Perazzoli, I. L. O.; Marangoni, B. S.; Benites, V. M.; Milori, D. M. B. P.; *Sci. Total Environ.* **2016**, *565*, 1116.
10. Machado, R. C.; Amaral, C. D. B.; Schiavo, D.; Nobrega, J. A.; Nogueira, A. R. A.; *Microchem. J.* **2017**, *130*, 271.
11. Resende, L. V.; Nascentes, C. C.; *Talanta* **2016**, *147*, 485.
12. Rezende, H. C.; Coelho, N. M. M.; *Anal. Methods* **2014**, *6*, 9705.
13. Oliveira, T. C.; Tese de Doutorado em Química. UFRGS, **2016**.
14. Greenfield, S.; Jones, I. J.; Berry, C. T.; *Analyst* **1964**, *89*, 713.
15. Wendt, R. H.; Fassel, V. A.; *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 920.
16. Rosenkranz, B.; Bettmer, J.; *Trends Anal. Chem.* **2000**, *19*, 138.
17. Cobine, J. D.; Wilbur, D. A.; *J. Appl. Phys.* **1951**, *22*, 835.
18. Jin, Q.; Zhu, C.; Borer, M. W.; Hieftje, G. M.; *Spectrochim. Acta B* **1991**, *46*, 417.
19. Okamoto, Y.; Yasuda, M.; Murayama, S.; *J. Appl. Phys.* **1990**, *29*, L670.
20. Hubert, J.; Moisan, M.; Ricard, A.; *Spectrochim. Acta B* **1979**, *33*, 1.
21. Beenakker, C. I. M.; *Spectrochim. Acta B* **1976**, *31*, 483.
22. Hammer, M. R.; *Spectrochim. Acta B* **2008**, *63*, 456.

23. Malhat, F.; Kasiotis, K. M.; Hassanin, A. S.; Shokr, S. A.; *J. Element.* **2018**, 24, 473.
24. Azcarate, S. M.; Langhoff, L. P.; Camiña, J. M.; Savio, M.; *Talanta* **2019**, 195, 573.
25. Ríos, S. E. G.; Ramírez, C. M.; López, B. E.; Macías, S. M.; Leal, J.; Velásquez, C. M.; *Water Air Soil Pollut.* **2018**, 229, 275.
26. Helmeçzi, W.; Helmeçzi, E.; Baker, L. A.; Wang, Y.; Brindle, I. D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, 33, 1336.
27. Oliveira, A. F.; Gonzalez, M. H.; Nogueira, A. R. A.; *Microchem. J.* **2018**, 143, 326.
28. Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAO. *Fertilizers and their use*, 4^a ed. Roma. **2000**.
29. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 39, 8 de agosto de 2018.
30. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 27, 5 de junho de 2016.
31. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 7, 12 de abril de 2016.
32. Banco Nacional do Desenvolvimento – BNDES. BNDES Setorial. Rio de Janeiro: Biblioteca Digital BNDES, 2006.
33. Disponível em: <un.org/development/desa/publications/world-population-prospects-2019>. Acessado em 30 de junho de 2019.
34. Disponível em: <fao.org/worldfoodsituation>. Acessado em 30 de junho de 2019.
35. Disponível em: <fao.org/3/ca4526en/ca4526en.pdf>. Acessado em 30 de junho de 2019.
36. Bruulsema, T.; Heffer, P.; Welch, R.; Cakmak, I.; Moran, K.; *Better Crops* **2012**, 96, 29.
37. Ramos, S. J.; Dinali, G. S.; de Carvalho, T. S.; Chaves, L. Z.; Siqueira, J. O.; Guilherme, L. R. G.; *J. Geochem. Explor.* **2016**, 168, 177.
38. Wang, L.; He, J.; Yang, Q.; Lv, X.; Li, J.; Chen, D. D. Y.; Ding, X.; Huang, X.; Zhou, Q.; *Environ. Pollut.* **2017**, 230, 902.
39. Poscic, F.; Schat, H.; Marchiol, L.; *Sci. Total Environ.* **2017**, 593, 735.
40. Yanjun, R.; Xuejun, R.; Jianjun, MA.; Lijing, Y.; *J. Rare Earths* **2016**, 34, 638.
41. Seredin, V. V.; Dai, S.; *Int. J. Coal Geol.* **2012**, 94, 67.
42. Chen, M.; Graedel, T. E.; *J. Clean. Prod.* **2015**, 91, 337.
43. Tang, Z.; Fan, F.; Wang, X.; Shi, X.; Deng, S.; Wang, D.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, 150, 116.

44. Huang, X.; Li, N.; Wu, Q.; Long, J.; Luo, D.; Huang, X.; Li, D.; Zhao, D.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, 148, 311.
45. Tremel, A.; Masson, P. Sterckeman, T.; Baize, D.; Mench, M.; *Environ. Pollut.* **1997**, 95, 293.
46. Peter, A. L. J.; Viraraghavan, T.; *Environ. Int.* **2005**, 31, 493.
47. Sabiha-Javied; Mehmood, T.; Chaudhry, M. M.; Tufail, M.; Irfan, N.; *Microchem. J.* **2009**, 91, 94.
48. Gilbert, N. European Union debates controversial plans to limit cadmium in fertilizer. Disponível em <sciencemag.org/news>. Acessado em 23/09/2018.
49. Jankowski, K. J.; Reszke, E.; *Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry*, RSC Publishing, **2011**
50. Camuga, F.; Uria, J. E. S.; Mendel, A. S.; *Spectrochim. Acta B* **1993**, 48.
51. Satzger, R. D.; Fricke, F. L.; *Spectrochim. Acta B* **1987**, 42, 705.
52. Bulska, E.; Broekaert, J. A. C.; Tschiipl, P.; Tiilg, G.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, 276, 377.
53. Zander, A. T.; *Anal. Chem.* **1986**, 58, 1139.
54. Horikoshi, S.; Schiffmann, R. F.; Fukushima, J.; Serpone, N.; *Microwave Chemical and Materials Processing: A tutorial*, 2018, ch. 5.
55. Jankowski, K.; Reske, E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2013**, 28, 1196.
56. Giers, J.; Jankowski, K.; Ramsza, A.; Reszke, E.; *Spectrochim. Acta B* **2018**, 147, 50.
- Schwartz, A. J.; Cheung, Y.; Jetvic, J.; Pikelja, V.; Menon, A.; Ray, S. R.; Hieftje, G. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2015** 31, 440.
57. Schwartz, A. J.; Cheung, Y.; Jetvic, J.; Pikelja, V.; Menon, A.; Ray, S. R.; Hieftje, G. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, 31, 440.
55. Evans, E. H.; Day, J. A.; Palmer, C. D.; Smith, C. M. M. *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 1115.
59. Satoh, K.; Wagatsuma, K.; *Spectrochim. Acta B* **2015**, 108, 21.
60. Chalyavi, N.; Doidge, P. S.; Morrison, R. J. S.; Partridge, G. B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2017**, 32, 1988.
61. Gonçalves, D. A.; McSweeney, T.; Donati, G. L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2016**, 31, 1097.
62. Williams, B. C.; Jones, B. T.; Donati, G. L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, 33, 1224.
63. Lowery, K. L.; McSweeney, T.; Adhikari, S. P.; Lachgar, A.; Donati, G. L.; *Microchem. J.* **2016**, 129, 38.

64. Silva, A. B. S.; Higuera, J. M.; Nogueira, A. R. A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2019**, 34, 782.
65. Zhang, Z.; Wagatsuma, K.; *Spectrochim. Acta B* **2002**, 57, 1247.
66. Li, W.; Wu, K.; Cheng, S.; *Talanta* **2015**, 23, 178.
67. Whitty-Léveillé, L.; Turgeon, K.; Bazin, C.; Larivière, D.; *Anal. Chim. Acta* **2017**, 961, 33.
68. Berg, I.; Validation of MP-AES at the quantification of trace elements in heavy matrices with comparison of performance to ICP-MS. Bachelor diploma. Örebro University, School of Science and Technology, 2015. <<http://www.diva-portal.se/smash/get/diva2:853851/FULLTEXT01.pdf>> Acessado em 30 de junho de 2018.
69. Karlsson, S.; Sjöberg, V.; Ogar, A.; *Talanta* **2015**, 135, 124.
70. Lima, A. F.; Da Costa, M. C.; Ferreira, D. C.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.; *Microchem. J.* **2015**, 118, 40.
71. Machado, R. C.; Amaral, C. D. B.; Nóbrega, J. A.; Nogueira, A. R. A.; *J. Agric. Food Chem.* **2017**, 65, 4839.
72. Lima, A. F.; Lima, F. F.; Munoz, A. A.; *Appl. Acoust.* **2016**, 124.
73. Teixeira, L. S.; Vieira, H. P.; Windmüller, C. C.; *Talanta* **2014**, 119, 232.
74. BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. DOQ-CGCRE nº 008, revisão 05, agosto/2016.
75. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 5, 23 de fevereiro de 2007.

ANEXO A

Relação dos LDs instrumentais, parâmetros analíticos e dados relativos às linhas espectrais. Os comprimentos de onda sinalizados com asterisco correspondem às linhas selecionadas para o estudo.

Elemento	Linha Espectral, nm	Energia Total, eV	Estado	LD, $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ, $\mu\text{g L}^{-1}$	Vazão de amostra, mL min^{-1}	Tempo de Integração, s	Ajuste da curva	R
Ag	328,068*	3,78	Atômico	0,42	1,4	1,54	3	Linear	0,99994
	338,289	3,66	Atômico	1,9	6,4	1,54	3	Linear	0,99990
	546,549	2,27	Atômico	-	-	2,31	10	Linear	<0,90000
Al	396,152	3,13	Atômico	0,48	1,3	1,54	5	Quadrático	0,99828
	394,401*	3,14	Atômico	0,43	1,1	1,54	3	Quadrático	0,99916
	309,271	4,01	Atômico	13	25	2,31	5	Quadrático	0,99988
B	249,772*	4,96	Atômico	13	44	2,31	10	Linear	0,99968
	249,677	4,96	Atômico	24	80	2,31	20	Linear	0,99977
	208,957	5,93	Atômico	42	140	0,79	20	Linear	0,99994
Ba	455,403	7,93	Iônico	0,23	0,75	1,54	3	Linear	0,99954
	493,408	7,72	Iônico	0,20	0,68	1,54	3	Linear	0,99971
	614,171*	7,23	Iônico	0,17	0,56	1,54	3	Linear	0,99960

Continuação do Anexo A

	234,861*	5,28	Atômico	1,06	3,53	1,54	3	Linear	0,99990
Be	313,042	13,28	Iônico	-	-	1,54	3	Quadrático	<0,90000
	313,107	13,28	Iônico	107	357	1,54	3	Linear	0,99832
Ca	393,366*	9,26	Iônico	0,056	0,19	0,79	3	Linear	0,99979
	396,847	9,23	Iônico	0,12	0,40	2,31	3	Linear	0,99944
	422,673	2,93	Atômico	0,14	0,46	2,31	5	Linear	0,99954
Cd	228,802*	5,42	Atômico	10	34	1,54	5	Linear	0,99992
	226,502	14,46	Iônico	-	-	1,54	5	Linear	0,98730
	214,439	14,77	Iônico	17	31	2,31	10	Quadrático	0,98684
Co	340,512	3,64	Atômico	7,5	16	0,79	3	Quadrático	0,98433
	345,351*	3,59	Atômico	1,6	5,2	0,79	3	Linear	0,99990
	350,228	3,54	Atômico	5,6	16	2,31	10	Quadrático	0,99412
Cr	425,433*	2,91	Atômico	0,08	0,27	2,31	5	Linear	0,99972
	357,868	3,46	Atômico	0,49	1,1	1,54	3	Quadrático	0,99988
	427,480	2,90	Atômico	0,098	0,33	2,31	10	Linear	0,99986
Cu	324,754*	3,82	Atômico	2,4	8,2	0,79	3	Linear	0,99949
	327,395	3,78	Atômico	2,8	5,4	2,31	5	Quadrático	0,99854
	510,554	2,43	Atômico	3,7	12	1,54	3	Linear	0,99765
Fe	385,991*	3,21	Atômico	0,60	1,99	1,54	10	Linear	0,99979

Continuação do Anexo A

Fe	373,713	3,32	Atômico	8,08	26,93	2,31	3	Linear	0,99534
	358,119	3,46	Atômico	4,57	15,23	1,54	10	Linear	0,99994
K	766,491*	1,62	Atômico	0,14	0,47	0,79	3	Linear	0,99975
	769,897	1,61	Atômico	0,40	1,34	1,54	3	Linear	0,99957
	404,414	3,06	Atômico	-	-	2,31	5	Linear	<0,90000
La	394,910	8,72	Iônico	3,1	8,0	2,31	10	Quadrático	0,99305
	408,672	8,61	Iônico	1,1	3,6	0,79	3	Linear	0,99996
	433,374*	8,44	Iônico	0,28	0,95	0,79	3	Linear	0,99997
Li	670,784*	1,85	Atômico	0,003	0,008	2,31	5	Linear	0,99970
	610,365	2,03	Atômico	0,22	0,72	1,54	10	Linear	0,99993
	460,289	2,69	Atômico	6,53	21,78	0,79	3	Linear	0,99923
Mg	285,213	4,35	Atômico	1,28	4,25	1,54	3	Linear	0,99993
	280,271*	12,07	Iônico	0,26	0,86	0,79	10	Linear	0,99961
	279,553	12,08	Iônico	0,37	1,24	1,54	3	Linear	0,99991
Mn	403,076	3,08	Atômico	0,33	1,1	0,79	3	Linear	0,99920
	403,307*	3,07	Atômico	0,17	0,56	0,79	3	Linear	0,99997
	257,610	12,24	Iônico	16	55	0,79	5	Linear	0,99763
Ni	352,454	3,52	Atômico	17	41	2,31	5	Quadrático	0,99967
	341,476	3,63	Atômico	11	32	0,79	10	Linear	0,99969

Continuação do Anexo A

Ni	361,939*	3,42	Atômico	2,3	5,3	0,79	3	Quadrático	0,99988
	588,995*	2,10	Atômico	0,52	1,7	0,79	3	Linear	0,99973
Na	589,592	2,10	Atômico	-	-	1,54	3	Linear	<0,90000
	330,237	3,75	Atômico	-	-	1,54	3	Linear	<0,90000
Pb	405,781	3,05	Atômico	35	117	2,31	10	Linear	0,99591
	283,305	4,38	Atômico	99	329	2,31	10	Linear	0,91608
	363,957*	3,41	Atômico	3,1	10	0,79	10	Linear	0,99736
Sr	407,771*	8,73	Iônico	0,010	0,032	0,79	3	Linear	1,00000
	421,552	8,63	Iônico	0,07	0,24	1,54	3	Linear	0,99984
	460,733	2,69	Atômico	0,06	0,20	1,54	10	Linear	0,99982
Tl	535,046*	2,32	Atômico	1,2	3,9	0,79	3	Linear	0,99965
	377,572	3,28	Atômico	-	-	2,31	5	Linear	<0,90000
	351,924	3,52	Atômico	-	-	0,79	3	Linear	<0,90000
V	309,311	10,76	Iônico	4,2	15	2,31	5	Quadrático	0,99054
	437,923*	2,83	Atômico	0,18	0,61	1,54	3	Linear	0,99991
	310,229	4,00	Iônico	80	266	2,31	5	Linear	0,98618
Zn	213,857*	5,80	Atômico	15	50	2,31	10	Linear	0,99960
	481,053	2,58	Atômico	7,2	20	1,54	3	Quadrático	0,99666
	202,548	15,51	Iônico	10	21	0,79	10	Quadrático	0,96328