UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

GISLAYNE APARECIDA RODRIGUES KELMER

**Propostas de métodos para determinações de
As, Cd, Cr(III), Cr(VI), Hg, Ni, Pb e Se em
fertilizantes minerais por AAS e ICP OES**

**Versão corrigida da Tese defendida conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
25/10/2016

GISLAYNE APARECIDA RODRIGUES KELMER

**Propostas de métodos para determinações
de As, Cd, Cr(III), Cr(VI), Hg, Ni, Pb e Se em
fertilizantes minerais por AAS e ICP OES**

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

Orientador: Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira

São Paulo
2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

K29p Kelmer, Gislayne Aparecida Rodrigues
Propostas de métodos para determinações de As, Cd, Cr(III),
Cr(VI), Hg, Ni, Pb e Se em fertilizantes minerais por AAS e ICP
OES / Gislayne Aparecida Rodrigues Kelmer. -- São Paulo,
2016.
156p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Oliveira, Pedro Vitoriano de

1. Preparação de amostras : Química analítica 2. Espectrometria
I. T. II. Oliveira, Pedro Vitoriano de, orientador.

543.02 CDD

**Propostas de métodos para determinações de As, Cd, Cr(III), Cr(VI), Hg, Ni, Pb
e Se em fertilizantes minerais por AAS e ICP OES**

GISLAYNE APARECIDA RODRIGUES KELMER

**Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de
Doutora em Ciências – Área: Química.**

Aprovada por:

**Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira
(Orientador e Presidente)**

**Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira
(EMBRAPA – São Paulo)**

**Prof. Dr. Dário Santos Junior
(Universidade Federal de São Paulo - Diadema)**

**Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura
(Instituto de Química – USP)**

**Prof. Dr. Jorge Cesar Masini
(Instituto de Química – USP)**

**São Paulo
18 de novembro de 2016**

*Aos meus pais Elza e Gilberto por terem
acreditado em mim e nos meus sonhos e ao
meu grande amigo Del Gomes pelo apoio
incondicional e por ter sido meu alicerce
durante todos esses anos.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

A fé em Deus nos faz ter a certeza de que tudo é possível, por isso agradeço por todas as oportunidades que surgiram em minha vida, pela proteção e força para enfrentar os obstáculos. Sou grata pelas bênçãos e pela alegria de viver na presença de Deus.

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira, pela orientação, paciência, dedicação, respeito, confiança e pela oportunidade de realizar a pós-graduação em seu laboratório.

Às portas do Instituto de Química da Universidade de São Paulo que se abriram para realização desse trabalho.

Aos meus pais Elza e Gilberto pelo incentivo, amor, cuidado e por sempre me acolherem com tanto carinho em Juiz de Fora. Obrigada por compreenderem que a distância é grande, mas que o nosso amor nos fortalece. À minha irmã Gisele pela amizade, carinho e compreensão.

Ao meu grande amigo Del Gomes, pessoa com a qual divido minha vida, o irmão que Deus me permitiu escolher. Obrigada por estar presente em todos os momentos, pela sua amizade, amor, carinho, respeito e valiosos conselhos. Você fez com que minha vida em São Paulo fosse (e ainda é) muito feliz. Agradeço à toda sua família que hoje é minha família, em especial Tia Rosa e Mãe Marisa Gomes, por todo amor, cuidado, atenção e por me tratarem como uma filha.

A minha chow chow, Princesa Amy, por ser essa fiel companheira, carinhosa e por fazer eu chegar em casa sempre sorrindo.

A todos os queridos amigos e companheiros que passaram pelo Grupo de Análises e Pesquisas em Espectrometria (GAPE): Angerson, Valeska, Maciel, Flávio, Gabriel, Leandro, Lelaine, Pedro, Bruno, Raquel, Rogério e Vinícius pelo agradável convívio e ajuda na realização do trabalho.

Aos amigos do GAPE que são muito especiais: Luiza, Daniel, Alexandrina, Aline e Sandra. Agradeço pelos ótimos momentos que passamos juntos, pelas conversas, risadas. Vocês fizeram essa caminhada ser muito prazerosa e feliz.

Ao Moreninho (Alexandre) por ser um companheiro de trabalho muito especial, para todas as horas, agradeço por estar sempre disposto a ajudar, pelas conversas, caronas e pelo apoio na realização do meu trabalho.

Aos amigos Diego, Sidnei, Vivian, Samara e Rodrigo Chelegão que passaram pelo GAPE e deixaram muita saudade.

Aos Professores Thiago Regis Longo Cesar da Paixão e Dário Santos Júnior pelas preciosas contribuições no meu exame de qualificação.

Às queridas Professoras Cassiana Seimi Nomura e Juliana Naozuka pelo carinho, amizade e importantes conversas e conselhos.

Aos Professores do IQ-USP pelos ensinamentos nas disciplinas.

Aos Professores da Universidade Federal de Juiz de Fora pela valiosa contribuição na minha formação.

Aos amigos da graduação da turma de Química do 2º semestre de 2005 da UFJF (melhor turma), pela agradável convivência, estudos, almoços, churrascos e festas.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial aos da Secretaria de Pós-Graduação: Cibele, Emiliano, Milton e Marcelo. Às amigas Fernanda e Fátima da diretoria. E as queridas técnicas Luciana, Priscila e Aline, muito obrigada pela ajuda e por atender atenciosamente aos meus pedidos.

Aos amigos e familiares de Juiz de Fora que apesar da distância estão sempre torcendo por mim.

À minha querida amiga Renata Cavaca pelos longos anos de amizade e por sempre me receber em Minas com muito carinho.

Aos amigos que são companheiros fiéis Luciano, Isaac, Will, Beto, Rafael Rangel e Tarcísio pelos bons momentos, risadas e carinho.

Às amigas Polly e Mary e ao amigo Raphael Alvim muito obrigada pelos conselhos, amizade, torcida e inúmeros bons momentos em São Paulo. Vocês são especiais.

Recebi alguns presentes nesse ano de 2016, pessoas que apesar do “pouco tempo” se tornaram essenciais e especiais na minha vida. Anderson Corrêa e Edgard Castelli, já temos muitas histórias para contar, obrigada pela amizade, carinho e por todos os momentos incríveis.

Ao Dr. Leônidas Paixão Passos e Maria Coletta Vidigal pela amizade e incentivo no início da minha vida científica e a todos os amigos do Laboratório de Biotecnologia e Fisiologia Vegetal da Embrapa Gado de Leite em Juiz de Fora.

À FAPESP pela bolsa concedida (Processo 2012/00133-8).

Ao CNPq e CAPES e pelo apoio financeiro.

Enfim a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Muito obrigada!

*Esforça-te, e tem bom ânimo; não temas, nem te espantes;
porque o Senhor teu Deus é contigo,
por onde quer que andares.
(Josué 1:9)*

RESUMO

Kelmer, G.A.R. **Propostas de métodos para determinações de As, Cd, Cr(III), Cr(VI), Hg, Ni, Pb e Se em fertilizantes minerais por AAS e ICP OES.** 2016. 156p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de métodos visando às determinações de As, Cd, Cr(III), Cr(VI), Hg, Ni, Pb e Se em fertilizantes minerais por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Foi empregado Material de Referência Certificado de fertilizante inorgânico (SRM[®] 695, NIST) e amostra de candidato a Material de Referência Rastreado (MRR), mix-micro, cedida pelo LANAGRO de Goiânia. A análise da amostra MRR, obtida por fluorescência de Raios-X (XRF), mostrou a complexidade dessa matriz devido, principalmente à presença de elevados teores de Al, Si, Fe, Ti, Mn e Ca. Foram feitas otimizações do ICP OES visando condições robustas para determinações de As, Cd, Cr, Ni e Pb em soluções com nebulização direta e As, Hg e Se com nebulização combinada com geração de vapor. Foi verificado que os métodos de preparo de amostras, 3051 e 3052 recomendados pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), podem ser aplicados apenas para determinação de As, Cd e Pb. Elementos fortemente ligados a matriz, como Cr e Ni, não foram quantitativamente extraídos. A digestão pelo método 3052 na presença de H₃BO₃ alterou o erro relativo de -36% para -15% para o Cr e a concentração de Ni também foi maior nesse caso. Para a determinação simultânea de As, Hg e Se no ICP OES por geração de vapor (VG-ICP OES), foi utilizado um procedimento de pré-redução para Se(VI), envolvendo aquecimento a 90°C das soluções em meio de HCl 6 mol L⁻¹. A etapa adicional para redução de Se não prejudicou as determinações de As e Hg. A geração de vapor para a determinação simultânea dos elementos ocorreu com a separação gás-líquido dentro da câmara ciclônica. A extração usando banho e sonda ultrassônica, na presença de ácidos diluídos (HCl, HNO₃, H₃PO₄), não influenciou consideravelmente as determinações de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES e Se por GF AAS. O borbulhamento de ar atmosférico foi suficiente para uma eficiência de extração comparável aos dispositivos ultrassônicos. A utilização de pequenos volumes de ácidos concentrados mostrou ser adequada para melhorar a eficiência de extração, principalmente para o Ni. O HCl concentrado foi a condição mais adequada para a extração. Com relação à determinação de Cr(VI), foram estudadas diferentes soluções extratoras alcalinas e, além do uso do banho termostático, foi avaliada a extração utilizando ultrassom. Devido à complexidade das amostras de fertilizantes, estratégias foram adotadas para adequar o método da difenilcarbazida a essa matriz. Além da espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, a determinação do teor de Cr(VI) nos extratos foi feita por GF AAS e as concentrações de Cr(VI) estavam abaixo do limite de detecção do método.

Palavras-chave: fertilizantes minerais, preparo de amostras, geração de vapor, ICP OES, GF AAS

ABSTRACT

Kelmer, G.A.R. **Proposed of methods for the determination of As, Cd, Cr(III) Cr(VI), Hg, Ni, Pb and Se in mineral fertilizers by AAS and ICP OES.** 2016. 156p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The aim of this work was the development of methods for the determination of As, Cd, Cr(III) Cr(VI), Hg, Ni, Pb and Se in mineral fertilizers by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). It was employed a Certified Reference Material (SRM[®] 695 - Trace elements in multi-nutrient fertilizer) from the National Institute of Standards and Technology (NIST) and an in-lab candidate of Reference Material (MR), mix-micro sample (raw material used in formulation of mineral fertilizers to improve micronutrient content) provided by LANAGRO (Laboratório Nacional Agropecuário, Goiania, Brazil). The analysis of MR sample by X-ray fluorescence (XRF) showed the matrix complexity, mainly due to the presence of high levels of Al, Si, Fe, Ti, Mn and Ca. The ICP OES optimization was carried out aiming robust conditions for As, Cd, Cr, Ni and Pb determination by direct nebulization solutions, and As, Hg and Se with nebulization combined with vapor generation. It was found that the methods of sample preparation, USEPA 3051 and 3052 (US Environmental Protection Agency), can be applied only for the determination of As, Cd and Pb. Elements that are strongly bound to the matrix, such as Cr and Ni were not quantitatively extracted. Digestion by method USEPA 3052 in the presence of H₃BO₃ alter the relative error from -36% to -15% for Cr and Ni concentration was also higher in this case. For the simultaneous determination of As, Hg and Se by ICP OES vapor generation (VG-ICP OES), a pre-reduction procedure for Se (VI) was necessary, involving heating at 90 °C of the solutions in HCl 6 mol L⁻¹. The additional step for Se reduction did not impair Hg and As determination. The vapor generation for simultaneous elements determination with the gas-liquid separation occurring within the cyclonic spray chamber. The extraction using bath and ultrasonic probe in the presence of dilute acids (HCl, HNO₃, H₃PO₄) did not influence considerably the determination of As, Cd, Cr, Ni and Pb by ICP OES and Se by GF AAS. Only atmospheric air bubbling was enough for an efficient extraction providing results comparable to ultrasonic devices. The use of small volumes of concentrated acids proved to be suitable for improving extraction efficiency, particularly for Ni. Concentrated HCl was the most suitable condition for extraction. For Cr(VI) determination, various solutions and alkaline extractant was studied, and the use of the thermostatic bath and ultrasound bath was evaluated. Due to the complexity of fertilizer samples, strategies were adopted to adapt diphenylcarbazide method to this matrix. Besides Cr(VI) determination in extracts by molecular absorption spectrophotometry in the visible region, it was also performed by GF AAS and Cr(VI) concentration was below limit of detection of the method.

Keywords: mineral fertilizers, sample preparation, vapor generation, ICP OES, GF AAS

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 1: Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos ao longo de 10 anos (CONAB, 2016):</i> ■ milhões de hectares; ■ milhões de toneladas.....	20
<i>Figura 2: Esquema do sistema comercial para introdução de amostras multifuncional – Multimode Sample Introduction System (MSIS) [adaptado de Pohl e Sturgeon, 2010].</i>	40
<i>Figura 3: Câmara de nebulização modificada sem introdução de aerossol da amostra [adaptado de Pohl et al., 2003].</i>	41
<i>Figura 4: Esquema VG-ICP OES com separador gás-líquido (GLS) [adaptado de Grotti et al., 2006].</i>	42
<i>Figura 5. Diagrama esquemático do sistema de geração de hidretos usando o nebulizador com tecnologia FBMN. R1: redutor (NaBH_4 em KOH) e tiourea; R2: HCl e padrão interno; S: padrão de calibração e amostras; PP: bomba peristáltica; e SP: câmara de nebulização [adaptado de Pereira et al., 2014].</i>	44
<i>Figura 6: Sistemas de introdução de amostras utilizados no ICP OES: a) nebulizador concêntrico; b) câmara de nebulização ciclônica; c) tubo injetor de cerâmica e d) de quartzo; e) sistema resistente à HF; f) tocha de quartzo do sistema convencional e g) do sistema resistente à HF com nebulizador Burgener Miramist. (Figuras retiradas e adaptadas de “iCAP 6000 Series ICP-OES Spectrometer Hardware Manual”).</i>	54
<i>Figura 7: Diagrama esquemático do sistema utilizado para determinações de As, Hg e Se por VG-ICP OES: R = NaBH_4 em meio de NaOH; S = soluções analíticas de calibração ou amostras; D = aspiração do descarte; BP = bomba peristáltica; C = confluência em Y; BR = bobina de reação (20 cm); N = nebulizador concêntrico; e CC = câmara de nebulização ciclônica com restrição.</i>	67
<i>Figura 8: Foto do aparato experimental para determinações de As, Hg e Se por VG- ICP OES.</i>	67
<i>Figura 9: Aparato experimental para extração dos elementos por sonda ultrassônica, mostrando a bomba de aquário para borbulhamento de ar.</i>	72
<i>Figura 10: Distribuição do tamanho de partículas (a) Amostra MRR moída fornecida pelo LANAGRO; amostra MRR submetida à moagem por moinho automático por: (b) 10 minutos, (c) 20 minutos e (d) 40 minutos.</i>	80

Figura 11: Valores da razão $MgII/MgI$ em função da potência de radiofrequência aplicada para o (•) sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica e para o (•) sistema de introdução de amostras resistente à HF.	87
Figura 12: Valores da razão $MgII/MgI$ em função da rotação da bomba peristáltica para o (•) sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica e para o (•) sistema de introdução de amostras resistente à HF.	88
Figura 13: Valores da razão $MgII/MgI$ em função da vazão do gás auxiliar para o (•) sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica e para o (•) sistema de introdução de amostras resistente à HF.	89
Figura 14: Valores da razão $MgII/MgI$ em função da vazão do gás do plasma para o (•) sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica e para o (•) sistema de introdução de amostras resistente à HF.	90
Figura 15: Valores da razão $MgII/MgI$ em função da vazão do gás de nebulização para o (•) sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica e para o (•) sistema de introdução de amostras resistente à HF.	90
Figura 16: Perfil do sinal analítico de Cr em solução aquosa e em presença do SRM preparado pelo método 3051.....	95
Figura 17: Perfis dos sinais de emissão de Al, Cr e Si provenientes dos resíduos das amostras digeridas pelo método 3052 após dissolução com H_3BO_3	101
Figura 18: Comparação entre as sensibilidades obtidas para As e Se usando (•) geração de vapor e (•) nebulização convencional.	104
Figura 19: Curvas de calibração para os diferentes comprimentos de onda de As, Hg e Se.	106
Figura 20: Perfis dos sinais de emissão de As, Hg e Se em solução aquosa e na presença de solução do digerido do MRR.	107
Figura 21: Perfis dos sinais de emissão de uma solução de $50 \mu g L^{-1}$ Se(IV) e Se(VI) em meio de HCl 10% ($v v^{-1}$), introduzido na forma de hidreto.	108
Figura 22: Efeito da concentração de NaCl, $NaNO_3$ e de Na_2SO_4 (0,1-5 % $m v^{-1}$), nas intensidades de emissão de soluções de $50 \mu g L^{-1}$ de (a) As, (b) Hg e (c) Se, todas em meio de HCl 5% ($v v^{-1}$).	110
Figura 23: Efeito da concentração de HCl (1-15%), HNO_3 (1-15%) e de HCl 5% + HNO_3 1-15% nas intensidades de emissão de soluções de $50 \mu g L^{-1}$ de (a) As, (b) Hg e (c) Se.....	112

<i>Figura 24: Otimização da concentração de NaBH₄ (0-1% m v⁻¹) em meio de NaOH 0,05% (m v⁻¹) para uma solução de 50 µg L⁻¹ de As, Se e Hg em meio de HCl 10% (v v⁻¹).</i>	<i>114</i>
<i>Figura 25: Otimização da vazão do gás de nebulização (0,2-0,8 L min⁻¹) para uma solução de 50 µg L⁻¹ de As, Hg e Se meio de HCl 10% (v v⁻¹).</i>	<i>115</i>
<i>Figura 26: Perfil analítico da linha de emissão do Se (196,090 nm) em solução aquosa (10 µg L⁻¹) e na presença da matriz do SRM digerido.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 27: Perfis das linhas de emissão de uma solução de 50 µg L⁻¹ de Se(IV) e Se(VI) em meio de HCl 10% (v v⁻¹) e de uma solução de 50 µg L⁻¹ de Se(VI) em HCl 6 mol L⁻¹, aquecida a 90 °C por 30 min.</i>	<i>121</i>
<i>Figura 28: Curvas de calibração (15-150 µg L⁻¹) de soluções de As(V) em meio de HCl 10% (v v⁻¹) e HCl 50% (v v⁻¹) (90°C/ 30 min); Hg(II) em meio de HCl 10% (v v⁻¹) e HCl 50% (v v⁻¹) (90°C/ 30 min); Se(IV) em meio de HCl 10% (v v⁻¹) e de Se(VI) em meio de HCl 10% (v v⁻¹), HCl 50% (v v⁻¹) e HCl 50% (v v⁻¹) (90°C/ 30 min).</i>	<i>122</i>
<i>Figura 29: Curvas de calibração (10 – 100 µg L⁻¹) de soluções de As(III) e As(V) em meio de HCl 50% (v v⁻¹).</i>	<i>123</i>
<i>Figura 30: Avaliação das diferentes soluções extratoras e massa de amostra nas extrações com sonda ultrassônica e determinação por ICP OES (A barra horizontal nas figuras indicam os valores considerados como referência, obtidos por digestão com micro-ondas).</i>	<i>127</i>
<i>Figura 31: Efeito da moagem do fertilizante inorgânico nas extrações utilizando sonda ultrassônica e determinação por ICP OES.</i>	<i>128</i>
<i>Figura 32: Comparação dos diferentes aparatos instrumentais para extração dos analitos em meio de ácidos diluídos e determinação por ICP OES.</i>	<i>130</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Parâmetros avaliados para otimização das condições robustas do ICP OES</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 2: Programas de aquecimento recomendados pela USEPA</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 3: Programa de aquecimento do forno de micro-ondas para digestão em meio de HCl + HNO₃</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 4: Programa de aquecimento utilizado para determinação de Cr por GF AAS</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 5: Comprimentos de onda (λ) selecionados para obtenção das curvas de calibração de As, Hg e Se por VG-ICP OES</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 6: Programa de aquecimento do forno de micro-ondas para digestão das amostras que foram analisadas por VG-ICP OES</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 7: Programa de aquecimento para determinação de Se por GF AAS</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 8: Programa de aquecimento para determinação simultânea de Cd e Pb por SIMAAS</i>	<i>75</i>
<i>Tabela 9: Programa de aquecimento para determinação de Cr por GF AAS</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 10: Fluorescência de Raios-X do SRM e do MRR</i>	<i>82</i>
<i>Tabela 11: Determinação de As, Cd, Cr e Se por INAA (n= 5) no SRM® 695</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 12: Determinação de As, Cd, Cr e Se por INAA (n= 5) no MRR</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 13: Resultados da avaliação do desempenho do ICP OES utilizado nessa pesquisa</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 14: Condições robustas de operação do ICP OES para o sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de expansão ciclônica e para o sistema resistente à HF</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 15: Comprimentos de onda selecionados para as determinações por ICP OES</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 16: Parâmetros das curvas analíticas de calibração para determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES</i>	<i>93</i>
<i>Tabela 17: Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES no SRM® 695 pelos métodos USEPA 3051 e 3052</i>	<i>94</i>
<i>Tabela 18: Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb no MRR pelos métodos USEPA 3051 e 3052 (n=3 amostras)</i>	<i>96</i>
<i>Tabela 19: Determinação de As, Cd e Pb em amostras de fertilizantes e matérias-primas pelos métodos USEPA 3051 e 3052 (n=3)</i>	<i>97</i>

<i>Tabela 20: Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb no MRR e no SRM® com digestão em meio de HCl + HNO₃ concentrados (n= 2 amostras).</i>	99
<i>Tabela 21: Balanço de massas para Cr obtidos na determinação por GF AAS (n=2 amostras) considerando massa pesada de aproximadamente 200 mg.</i>	99
<i>Tabela 22: Determinações de As, Cd, Cr, Ni e Pb no SRM 695 pelos métodos USEPA 3051 e 3052, com e sem adição de ácido bórico.....</i>	102
<i>Tabela 23: Determinações de As, Cd, Cr, Ni e Pb no MRR pelos métodos USEPA 3051 e 3052, com e sem a adição de ácido bórico.....</i>	103
<i>Tabela 24: Comprimentos de onda escolhidos para determinação de As, Hg e Se por VG-ICP OES</i>	107
<i>Tabela 25: Parâmetros das curvas analíticas de calibração para determinação de As, Hg e Se por VG-ICP OES.....</i>	116
<i>Tabela 26: Determinação de As, Hg e Se por VG-ICP OES no SRM® 695 (n=3 amostras).....</i>	117
<i>Tabela 27: Determinação de As, Hg e Se no MRR (n=2 amostras) em comparação com os resultados fornecidos pelo LANAGRO e obtidos por INAA</i>	118
<i>Tabela 28: Parâmetros instrumentais para determinações de As, Hg e Se por VG- ICP OES</i>	120
<i>Tabela 29: Determinação de As, Hg e Se no SRM® 695 por VG- ICP OES</i>	124
<i>Tabela 30: Determinação de As, Cd, Cr, Ni, Pb e Se no SRM® 695, após extração por sonda ultrassônica (n=3 amostras).....</i>	131
<i>Tabela 31. Parâmetros das curvas analíticas de calibração de Cd e Pb por SIMAAS</i>	133
<i>Tabela 32: Determinação de Cd e Pb no SRM® 695 por SIMAAS</i>	133
<i>Tabela 33: Determinação de Cd e Pb no MRR por SIMAAS (extração com HNO₃ + Triton X-100) ..</i>	134
<i>Tabela 34: Parâmetros das curvas analíticas para determinação de Cr(VI) por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível.....</i>	136
<i>Tabela 35: Porcentagens de recuperação de Cr(VI) na presença e na ausência de Cr(III)</i>	137
<i>Tabela 36: Parâmetros das curvas de calibração para determinação de Cr(VI) nas soluções extratoras por GF AAS</i>	140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Conab - Companhia Nacional de Abastecimento

ANDA - Associação Nacional para a Difusão de Adubos

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês “Environmental Protection Agency”

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

NIST - Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia, do inglês “National Institute of Standards and Technology”

Lanagro - Laboratório Nacional Agropecuário

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês “Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry”

F AAS - Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês “Flame Atomic Absorption Spectrometry”

HG AAS - Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, do inglês “Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry”

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês “Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”

INAA - Análise por ativação neutrônica instrumental, do inglês “Instrumental Neutron Activation Analysis”

XRF - Espectrometria de fluorescência de Raios-X, do inglês “X-ray fluorescence”

ICP-MS - Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês “Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”

MRR - Material de Referência Rastreado

SRM - Material de Referência Certificado, do inglês “Standard Reference Material”

VG-ICP OES - Geração de vapor acoplada a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês “Vapor generation associated to inductively coupled plasma optical emission spectrometry”

SIMAAS - Espectrometria de absorção atômica simultânea, do inglês “Simultaneous Atomic Absorption Spectrometry”

HR-CS-GF AAS - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com forno de grafite e fonte contínua, do inglês “High-resolution continuum source Graphite Furnace atomic absorption spectrometry”

CCD - Dispositivo de carga acoplada, do inglês “Charge Coupled Device”:

MIP ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas, do inglês “Microwave Induced Plasm Optical Emission Spectrometry”

LQ - Limite de quantificação

AAS - Espectrometria de absorção atômica, do inglês “Atomic Absorption Spectrometry”

MSIS - Sistema de introdução de amostras multifuncional, do inglês “Multimode Sample Introduction System”

GLS - Separador gás-líquido, do inglês “gas-liquid separator”

FBMN - Nebulizador múltiplo baseado na tecnologia *Flow Blurring*[®], Flow Blurring Multiple Nebulization”

CID - Dispositivo de Carga Injetada, do inglês “Charge Injection Device”

EDL - Lâmpada de descarga sem eletrodo, do inglês “Electrodeless Discharge Lamp”

HCL - Lâmpada de Cátodo Oco, do inglês “Hollow Cathode Lamp”

LD - Limite de detecção

RSD - Desvio Padrão Relativo, do inglês “Relative Standard Deviations”

BEC - Concentração Equivalente à Radiação de Fundo, do inglês “Background Equivalent Concentration”

SBR - Razão sinal do analito/radiação de fundo, do inglês “signal-to-background ratio”

Sumário

1. Introdução.....	19
1.1 Considerações sobre os elementos de interesse da pesquisa	24
1.2 Métodos de determinações elementares em fertilizantes minerais	31
1.2.1. Geração de vapor acoplada a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (VG-ICP OES).....	38
1.3 Preparo de amostras inorgânicas para determinações elementares	45
1.3.1 Extração por aquecimento assistido por radiação micro-ondas	46
1.3.2 Extração assistida por ultrassom	48
2. Objetivo.....	52
3. Parte experimental	53
3.1 Instrumentação	53
3.1 Reagentes	57
3.2 Amostras.....	58
3.3 Procedimento Experimental.....	60
3.4.1 Moagem e avaliação da distribuição do tamanho de partículas	60
3.4.2 Determinações por fluorescência de Raios-X	60
3.4.3 Determinações de As, Cd, Cr e Se pelo método INAA	60
3.4.4 Avaliação do desempenho do ICP OES	61
3.4.5 Preparo das amostras para as determinações de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES	63
3.4.6 Determinações de As, Hg e Se por VG-ICP OES.....	66
3.4.6.1 Escolha das linhas de emissão para determinação de As, Hg e Se por VG-ICP OES.....	68
3.4.6.2 Avaliação da influência das concentrações de sais e de ácidos nas determinações de As, Hg e Se por VG-ICP OES	69
3.4.6.3 Otimização da concentração de NaBH ₄ e da vazão do gás de nebulização na determinação de As, Hg e Se por VG-ICP OES.....	70
3.4.6.4 Preparo das amostras para determinações de As, Hg e Se por VG-ICP OES.....	70
3.4.7 Determinações de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES e Se por GF AAS após extração usando sonda e banho ultrassônico.....	71
3.4.8 Determinação simultânea de Cd e Pb por SIMAAS	74
3.4.9 Espectiação de Cr(VI)/Cr(III) por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível e por GF AAS.....	75

4. Resultados e Discussões	79
4.1 Moagem e avaliação da distribuição do tamanho de partículas.....	79
4.2. Determinações dos elementos por fluorescência de Raios-X.....	81
4.3. Determinações de As, Cd, Cr e Se no SRM® 695 e no MRR por INAA	83
4.4. Resultados da avaliação do desempenho do ICP OES	85
4.5. Determinações de As, Cd, Cr, Ni e Pb nos fertilizantes e matérias-primas pelos métodos USEPA 3051 e 3052	92
4.6. Determinações de As, Se e Hg por VG-ICP OES	103
4.6.1 Escolha das linhas de emissão dos elementos As, Se e Hg para determinação por VG-ICP OES	105
4.6.2 Avaliação do efeito da concentração de ácidos e de sais na determinação de As, Se e Hg por VG-ICP OES	108
4.6.3 Otimização da concentração de NaBH ₄ e da vazão do gás de nebulização para determinação de As, Se e Hg por VG-ICP OES.....	113
4.6.4 Determinação de As, Hg e Se por VG-ICP OES	115
4.6.5. Avaliação da pré-redução de Se(VI) a Se(IV)	119
4.7 Extração de As, Cd, Cr, Ni e Pb usando sonda e banho ultrassônico e determinação por ICP OES e Se por GF AAS	125
4.8 Determinações simultânea de Cd e Pb por SIMAAS utilizando método por ultrassom .	132
4.9 Especificação de Cr(III)/Cr(VI) por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível e por GF AAS	134
5. Conclusões	142
6. Bibliografia	145

1. Introdução

O Brasil é hoje destaque mundial na produção agrícola por ser o primeiro país do mundo no cultivo de grãos. Toda essa intensa atividade agrícola está relacionada ao aumento das pesquisas e da tecnologia aplicada ao plantio, cultivo e colheita dos produtos. Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), estatal vinculada ao Ministério da Agricultura, a área cultivada com grãos na safra 2015/2016 é estimada em 59 milhões de hectares, com produção em torno de 214 milhões de toneladas (Conab, 2016).

A Figura 1 mostra o crescimento da produção agrícola brasileira de grãos em relação à área utilizada para cultivo, ao longo dos últimos 10 anos. Por esses dados é possível constatar que a área plantada aumentou em 28% (46 para 59 milhões de hectares) e, no mesmo período, a produção agrícola teve um aumento expressivo de 63% (131 para 214 milhões de toneladas), o que representa um ganho de 83 milhões de toneladas (Conab, 2016). Esse expressivo crescimento da produção para o menor aumento da área plantada está relacionado com o uso de tecnologias de plantio, melhores sementes, colheita, transporte e, particularmente, com a utilização de fertilizantes (Alves, 2015; Ferreira, 2015; Custodio *et al.*, 2016). Corroborando com esses resultados estão os dados da Associação Nacional para a Difusão de Adubos (ANDA), informando que a quantidade de fertilizante entregue aos consumidores finais, no período de janeiro a dezembro de 2015, foi de mais de 30 milhões de toneladas, sendo que em 2006 esse valor estava em torno de 20 milhões de toneladas (Anda, 2016).

Figura 1: Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos ao longo de 10 anos (CONAB, 2016): ■ milhões de hectares; ■ milhões de toneladas.

Em uma definição geral, fertilizantes (também chamados de adubos) são substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes essenciais para o crescimento das plantas. São aplicados na agricultura com o intuito de repor ao solo os elementos retirados em cada colheita, com a finalidade de manter ou ampliar o seu potencial produtivo. Portanto, são essenciais para o aumento da produtividade agrícola. Existem dois grandes grupos de fertilizantes: os minerais e os orgânicos. Os fertilizantes minerais são misturas de compostos inorgânicos que foram extraídos de jazidas minerais e sofreram transformações em indústrias químicas. Podem também ser incorporados aos fertilizantes minerais, como fontes de matéria-prima, resíduos de indústrias metalúrgicas, químicas e petroquímicas. Os principais elementos presentes nos fertilizantes minerais são N, P e K, considerados os nutrientes primários, S, Mg, Ca e Na os nutrientes secundários e B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn os micronutrientes que são essenciais para o crescimento das plantas. Portanto, sua aplicação tem como

objetivo suprir essa necessidade, uma vez que o solo de cultivo pode se encontrar deficiente desses elementos (Leita *et al.*, 1999; Rodella, 2005; Dias e Fernandes, 2006; Hernández *et al.*, 2014). Em geral, esses nutrientes são assimilados diretamente pelas plantas ou sofrem pequenas transformações no solo para serem absorvidos. Os fertilizantes orgânicos são provenientes de resíduos animais ou vegetais, sendo de ação mais lenta que os minerais, visto que necessitam de maiores transformações antes de serem utilizados pelas plantas. Promovem o desenvolvimento da flora microbiana e, por consequência, melhoram as condições físicas do solo, acelerando a atuação dos adubos químicos (Lapido-Loureiro *et al.*, 2009).

Embora os fertilizantes sejam essenciais para o aumento da produtividade agrícola, eles podem conter elementos, principalmente metais, que podem ser potencialmente tóxicos para as plantas e seres humanos, destinatários finais dos produtos oriundos da agricultura (Otero *et al.*, 2005; Rodella, 2005). Alguns elementos traços como As, Cd, Cr, Hg, Pb e Ni são encontrados em fertilizantes fosfatados, pois são derivados de rochas fosfáticas, um mineral que comumente contém esses elementos que, durante o processamento, podem não ser separados e acabam por fazer parte da composição final dos fertilizantes (Carnelo *et al.*, 1997; Al-Masri *et al.*, 2004). Além disso, resíduos industriais, que também podem conter elementos potencialmente tóxicos como fontes de contaminação, são utilizados para produção de fertilizantes (Rodella, 2005). Uma vez presentes no solo, esses elementos poderão ser absorvidos pelas plantas. Porém, a translocação para as plantas dependerá, basicamente, das formas químicas que estão presentes no solo, a qual está relacionada com o conteúdo argiloso e mineralógico, tipo de matéria orgânica e pH (Fergusson, 1990; Lee *et al.*, 1997).

Adicionalmente, o uso indiscriminado e incorreto de fertilizantes pode interferir negativamente nos sistemas aquáticos e solos. Os compostos presentes nos fertilizantes podem ser lixiviados pela água de chuva, alcançando corpos d'água ou percolados através do solo, alcançando o lençol freático. Esses processos levam a eutrofização, contaminação dos lençóis freáticos (por exemplo, com nitrato) e também com os elementos potencialmente tóxicos, os quais, por sua vez, podem ser bioacumulados e biomagnificados na cadeia alimentar (Lee *et al.*, 1997; Leita *et al.*, 1999; Jiao *et al.*, 2015; Valiela *et al.*, 2016).

Atualmente, as legislações vigentes em vários países, não estabelecem regras gerais com respeito aos limites máximos de elementos, por exemplo, As, Cd, Cr, Hg e Pb, presentes em fertilizantes. Entretanto, a EPA (*Environmental Protection Agency*), órgão que cuida de assuntos relacionados aos temas ambientais, adotou como diretriz para a quantidade de elementos presentes em fertilizantes, uma lei aprovada no Estado de Washington, em 18 de março de 1998 (USEPA, 1997; Francis, 2000). Esta, por sua vez, estabelece limites para alguns elementos nestes insumos. Desta maneira, muitos dos fertilizantes para serem comercializados nos Estados Unidos necessitam de um registro prévio no Departamento de Agricultura de Washington, indicando os teores de As, Cd, Co, Pb, Hg, Mo, Ni, Se e Zn (Fergusson, 1990; USEPA, 1997; Rodella, 2005).

No Brasil, que também não tem leis federais para controlar os elementos acima relacionados, a regulamentação dos limites máximos permitidos para elementos presentes nos fertilizantes se dá apenas por meio de instrumentos normativos, tais como a Instrução Normativa SDA Nº 27/2006 (MAPA, 2006). Nesse documento foram estabelecidos os limites máximos de 10 mg/kg de As, 20 mg/kg de Cd, 100 mg/kg de Pb, 200 mg/kg de Cr e 0,2 mg/kg de Hg. O Ni e o Se não estão previstos na normativa

para fertilizantes minerais. Porém, dada a importância do Ni para o crescimento das plantas (Harasim e Filipek, 2015) e do Se como um elemento essencial para o homem (Ros *et al.*, 2016), os mesmos foram incluídos nessa pesquisa. É importante ressaltar que os teores máximos de Ni (70 mg/kg) e Se (80 mg/kg) estão previstos na normativa para fertilizantes orgânicos (Abisolo, 2016). A aplicação dessa Instrução Normativa tem gerado preocupação aos membros da ANDA que, em conjunto com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estão buscando parceiros para o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação desses elementos em fertilizantes.

Um dos entraves para se estabelecer e aplicar leis rigorosas que controlam as concentrações de elementos potencialmente tóxicos em fertilizantes ainda está relacionada à falta de métodos analíticos simples e de baixo custo, que podem ser aplicados nos laboratórios das indústrias para controle de qualidade de matérias-primas e produtos acabados. Além disso, a falta de variados materiais de referência para auxiliar os laboratórios das indústrias no estabelecimento de protocolos, visando ao controle de qualidade das matérias-primas e produtos acabados também é um dos entraves.

Entretanto, esse quadro está sendo gradativamente alterado com a produção de material de referência de fertilizantes para concentrações maiores, menores e de elementos traços (Mackey *et al.*, 2007; Nogueira *et al.*, 2015). O *National Institute of Standard and Technology* (NIST), reconhecido órgão produtor de materiais de referência nos Estados Unidos, tem disponível hoje o SRM® 695 – *Trace Elements in Multinutrient Fertilizer*. Aqui no Brasil, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Pecuária Sudeste), com sede em São Carlos, está liderando a produção de

materiais de referência de fertilizantes fosfatados e de matéria-prima para micronutrientes, juntamente com várias outras Instituições de pesquisa nacionais.

Essas iniciativas juntamente com o aparelhamento dos laboratórios com moderna instrumentação, capaz de atender aos mais modernos protocolos analíticos e o treinamento e a contratação de pessoal melhor qualificado, principalmente nos laboratórios brasileiros ligados ao MAPA, vem melhorando a cada dia o controle de qualidade de fertilizantes e matérias-primas.

Os Laboratórios Nacionais Agropecuários (LANAGRO), que são laboratórios oficiais do MAPA, tem interesse nessa pesquisa porque necessitam de métodos simples e de baixo custo, de preferência que façam uso de procedimentos de extração e determinação por técnicas espectrométricas, para que sejam implementados em diversos outros laboratórios credenciados e prestadores de serviço.

1.1 Considerações sobre os elementos de interesse da pesquisa

O papel desempenhado pelos elementos químicos nos organismos vivos tem sido alvo de interesse nas comunidades científicas há mais de um século (Iyengar *et al.*, 1997; Rodriguez *et al.*, 2011; Kaiser *et al.*, 2012; Losfeld *et al.*, 2015; Mesko *et al.*, 2016; Taylor *et al.*, 2016). Os elementos metálicos, metaloides e não metálicos, nas formas iônica, livres ou associados a outras espécies químicas, estão presentes nos sistemas biológicos e desempenham importantes papéis na manutenção do bom funcionamento dos organismos vivos (Iyengar *et al.*, 1997; Marschner, 2011). Diversos processos biológicos que ocorrem nos organismos humanos podem ser afetados devido à carência e/ou ao excesso de alguns elementos (Marschner, 2011). Em contraste com o papel benéfico dos elementos essenciais à saúde, é possível

contrapor a toxicidade e os efeitos comprovadamente maléficos de elementos como As, Cd, Hg e Pb. No geral, os efeitos tóxicos dos elementos afetam negativamente vários processos metabólicos e, quando ingeridos em concentrações relativamente altas, podem causar danos irreversíveis e até levar a morte do indivíduo (Iyengar *et al.*, 1997; Goyer, 2013; Tian *et al.*, 2015).

Os alimentos são uma das fontes naturais de elementos essenciais, não-essenciais e potencialmente tóxicos ao nosso organismo. Por isso, conhecer a composição elementar dos alimentos é importante porque nos traz informações que podem ser relacionadas ao valor nutricional, à toxicidade e também, em alguns casos, à origem geográfica, importante hoje em dia para garantir padrões de qualidade e rastreabilidade. Além disso, informações sobre a distribuição e forma química dos elementos nos alimentos também é importante para estimar o grau de absorção, benefícios e, eventualmente, riscos à saúde causados pela ingestão dos mesmos (Kwan *et al.*, 1979; Martin *et al.*, 1998; Di Bella *et al.*, 2016)

Considerando que a principal fonte dos elementos químicos para os alimentos é o solo em que foram cultivados, o uso adequado de fertilizantes e defensivos agrícolas, aliados ao controle de qualidade dos mesmos, pode contribuir para a qualidade dos alimentos, colocando à mesa dos consumidores alimentos mais saudáveis. Adicionalmente, sendo o Brasil um dos principais produtores de grãos do mundo, o controle de qualidade dos fertilizantes e alimentos é de grande importância para evitar problemas relacionados à exportação, pois o controle de qualidade exigido pelos países importadores de produtos brasileiros é bastante rigoroso (Oliveira, 2009; Cunha e Espíndola, 2015; Nolasco *et al.*, 2016).

Entre os elementos químicos de interesse dessa pesquisa, os mais importantes a serem considerados em termos de contaminação de alimentos são As, Cd, Hg e Pb,

em que solos enriquecidos com esses analitos por atividades agrícolas, processamento industrial e atividades urbanas desenvolvidas pelo homem estão entre as maiores vias de contaminação (Szynkowska *et al.*, 2009; Tóth *et al.*, 2016). No caso do Se, altas concentrações no solo, muitas vezes são restritas ao tipo de atividade agrícola, aquelas cujo interesse particular é aumentar a concentração desse elemento no alimento ou devido à origem geológica (McLaughlin *et al.*, 1999; Bañuelos *et al.*, 2016).

Arsênio é um elemento potencialmente tóxico para humanos, animais e plantas. A principal via de contaminação por As no solo está relacionada ao uso generalizado de inseticidas, herbicidas e desfolhantes para produção agrícola. Altos níveis de As ocorrem naturalmente em algumas rochas sedimentares e em áreas geotermicamente ativas. Pode ser utilizado como aditivo de alimentos nas produções de aves e suínos e os adubos resultantes dessas produções podem constituir uma importante fonte de As para o solo, quando esses são utilizados com finalidades de adubos (Li e Chen, 2005). Fertilizantes fosfatados, queima de combustíveis fósseis e resíduos de esgotos municipais são consideradas fontes relativamente menores de As para o solo. Em solos, a forma inorgânica As(V), que tem química semelhante aos ortofosfatos, geralmente predomina. Arseniato (AsO_4^{3-}), é absorvido pelas raízes das plantas através do sistema de alta afinidade de transporte para P, desta forma o fosfato pode inibir, por competição, a captação de As. Uma vez ingerido pelos seres vivos, animais e humanos, as formas solúveis de arsênio são absorvidas a partir do trato gastrointestinal para o sangue e distribuídas para os órgãos e tecidos, depois da primeira passagem pelo fígado. Mudanças na pigmentação da pele, queratoses e carcinomas podem estar associados à contaminação por arsênio. Os efeitos tóxicos do arsênio estão ligados aos seus estados de oxidação. Compostos de arsênio

inorgânico, As(III) e As(V) são muito mais tóxicos do que as formas orgânicas e preferencialmente acumuladas nos organismos (McLaughlin *et al.*, 1999; Crispino, 2013; Hettick *et al.*, 2015).

As principais fontes antropogênicas de Cd são as emissões das instalações industriais, como fundição de metais, aciarias, incineradores e usinas de energia (Lu *et al.*, 2012). Em adubos, Cd é encontrado predominantemente em fertilizantes fosfatados, devido à presença desse elemento como impureza em todas as rochas fosfáticas. Na maioria dos solos agrícolas, a solubilidade do Cd é provavelmente controlada por reações de adsorção/dessorção com a fase sólida do solo, predominantemente matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês. O pH e a força iônica desempenham um papel importante no controle da retenção de Cd pela superfície do solo. A absorção de Cd pelas plantas é regida por uma série de fatores que estão relacionados com as reações que governam a solubilidade no solo e fatores da planta que controlam a absorção e particionamento na planta. O Cd é conhecido por ser altamente tóxico para os animais, plantas e seres humanos, mesmo em baixas concentrações e pode ser acumulado em vários órgãos, principalmente nos rins e no fígado (McLaughlin *et al.*, 1999; Guimarães *et al.*, 2008; Hazer *et al.*, 2009; Rolka, 2015; Roy e McDonald, 2015).

O Hg é inadvertidamente adicionado aos solos em fertilizantes, rejeitos de indústria de cloro-soda, calcário, estrume (principalmente de origem marinha), resíduo de esgoto e, intencionalmente em fungicidas contendo Hg. Rochas fosfáticas e, conseqüentemente fertilizantes fosfatados, geralmente apresentam baixa concentração de Hg (<0,4 mg/kg) (Van Kauwenbergh, 1995). O Hg forma complexos estáveis com Cl^- , OH^- , S^{2-} , e grupos orgânicos contendo enxofre. A disponibilidade de Hg do solo para as plantas é baixa e a maior parte desse elemento se acumula na

raiz, que atua como uma barreira de absorção. A especiação é fundamental para determinar sua toxicidade em alimentos, sendo o metil-mercúrio mais tóxico que as outras espécies. A maior parte da ingestão é via consumo de frutos do mar. As manifestações clínicas da intoxicação por mercúrio, devido à ingestão de alimentos contaminados por metil-mercúrio, produz um quadro que varia de leve a letal, com vômitos frequentes, tremores, ataxia, parestesia, paralisia, perda de voz, cegueira, coma e morte (McLaughlin *et al.*, 1999; Yallouz *et al.*, 2001; Rodrigues *et al.*, 2012).

O Pb é comumente encontrado como poluente ambiental pela emissão industrial, principalmente por fábricas de baterias e incineradores. Em áreas de alto tráfego de veículos a deposição atmosférica de material particulado contendo esse elemento é elevada (Duarte, 2003; Lu *et al.*, 2012). Adições de lodo de esgoto e fertilizantes fosfatados em solos para agricultura também contribuem para contaminação com esse elemento. O Pb interage fortemente com componentes do solo, de modo que a concentração desse elemento na solução do solo é muito baixa e, conseqüentemente, é dificilmente absorvido pelas plantas. A maior parte do Pb no solo não é disponível para a absorção radicular e se absorvido, há uma forte tendência da planta armazená-lo na raiz, translocando pequena quantidade para as partes aéreas, durante o ciclo de crescimento. O Pb transportado da raiz para as partes aéreas pode provocar o rompimento de membranas que servem como barreiras ao transporte do íon, provocando a senescência e morte da planta. Plantas, podem conter Pb em quantidades extremamente variáveis que são influenciadas por fatores como a presença de anomalias bioquímicas, poluição, variação sazonal e habilidade genotípica para acumulação (Roy e McDonald, 2015). Portanto, as plantas e alimentos delas produzidos podem ser importantes vias de contaminação de Pb pelos seres vivos. Em seres humanos, mesmo quando presente em baixas concentrações, pode

comprometer o sistema nervoso, sangue e rins, sendo os casos de contaminação mais graves aqueles que ocorrem em crianças (Mclaughlin *et al.*, 1999; Tavares, 2008; Olympio *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2014).

O Se ocorre naturalmente nos solos, principalmente, em rochas sedimentares. Outras fontes como fertilizantes e lodos de esgotos contribuem em menor escala. Algumas plantas têm habilidade de acumular grandes quantidades de Se devido sua semelhança química com o enxofre, essa semelhança também representa a fitotoxicidade do Se, por exemplo, em aminoácidos substituídos com Se, como cisteína, levando a formação de proteínas disfuncionais. Para os seres vivos é um elemento essencial em baixas concentrações, mas tóxico em altas concentrações, com um intervalo muito estreito entre esses níveis (Viaro *et al.*, 2016). Possui papel singular como elemento-traço em humanos e animais, sendo constituinte da enzima *glutathione peroxidase* que dispõe de células de proteção contra doenças oxidativas, além de ser componente de numerosas selenoproteínas e participar dos sistemas imunológico e reprodutor. A toxicidade do Se está relacionado a sua forma química, sendo as espécies inorgânicas mais tóxicas do que as orgânicas (Mclaughlin *et al.*, 1999; Crispino, 2013; Mattias, 2006; Navarro-Alarcon e Cabrera-Vique, 2008; Hu *et al.*, 2014).

A entrada de Ni no ambiente é essencialmente derivada de fertilizantes fosfatados, pesticidas e lodo de esgoto. A espécie iônica de Ni normalmente encontradas na solução do solo é $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, cuja atividade diminui com o aumento do pH e também com a interação com compostos orgânicos e inorgânicos, formando complexos (Mellis *et al.*, 2004). Trata-se de um elemento requerido para certas plantas e a distribuição entre o sistema radicular e partes aéreas varia entre plantas e é dependente de parâmetros do solo. Assim como o Se, é um elemento essencial em

baixas concentrações, mas tóxico em altas concentrações para os organismos vivos, com um intervalo muito estreito entre esses níveis. Sua deficiência leva a alterações no desenvolvimento do fígado, crescimento e redução na absorção de Fe no nível intestinal. Exposição ao níquel metálico podem provocar doenças no sistema respiratório, que vão desde asma e fibrose, até câncer respiratório (Patriarca *et al.*, 1998; Gonzalez, 2016).

O crômio é um elemento natural ao meio ambiente, encontrado em solos, animais e plantas. É amplamente usado no setor industrial para a fabricação de cimento, aços inoxidáveis e ligas metálicas, estruturas de construção civil, indústria de galvanoplastia, fabricação de pigmentos, cerâmica, borracha, fitas magnéticas, nos incineradores de lixo, curtume de couro e em alguns fertilizantes como os nitrogenados, fosfatados e superfosfatados (Köleli, 2004; Cetesb, 2011).

Esse elemento é um metal de transição que apresenta diferentes estados de oxidação Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V) e Cr(VI), sendo as formas mais estáveis Cr(III) e Cr(VI) e, dependendo de sua forma de oxidação, pode ser tóxico ao ser humano. Quando trivalente, é essencial à nutrição humana e sua deficiência provoca distúrbios relacionados ao metabolismo da glicose, uma vez que age como potencializador da insulina. Entretanto, em elevadas concentrações no organismo, o Cr(III) pode ser responsável pela inibição de diferentes processos celulares (De Barros, 2001). Na forma hexavalente, o crômio é altamente tóxico por inalação ou ingestão e sua toxicidade é devido ao seu forte caráter oxidante e capacidade para atravessar membranas biológicas (Campos *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2009; Jyothi *et al.*, 2013). Em estudo realizado com culturas de soja foi avaliado os efeitos de doses crescentes de Cr(VI) em solução nutritiva, em que concentrações maiores que 5 mg L⁻¹ dessa espécie resultou em decréscimo da produção de matéria seca das partes aéreas e

radiculares, bem como diminuição na fixação biológica de nitrogênio e na absorção de nutrientes como P, K, Ca e Mg, essenciais para o desenvolvimento das plantas (Castilhos *et al.*, 2001). Compostos hexavalentes de cromo (principalmente cromatos e dicromatos) possuem maior mobilidade nos solos do que compostos contendo cromo trivalente (Santos *et al.*, 2009). A presença de minerais em fertilizantes como o óxido de manganês promove a oxidação de Cr(III) a Cr(VI), levando ao risco de contaminação de plantas e corpos d'água (Bertolo *et al.*, 2009). Sendo assim, o controle de qualidade e a determinação das espécies de Cr(III) e Cr(VI) é também importante nos fertilizantes. Cabe ressaltar que esse controle das espécies de cromo não está previsto nas leis e normativas, porém o controle de Cr(III) e Cr(VI) nos fertilizantes poderá fazer parte no futuro.

1.2 Métodos de determinações elementares em fertilizantes minerais

As determinações elementares em fertilizantes minerais apresentam um grande desafio analítico devido, principalmente, às variações e complexidade dos constituintes do material já que são fabricados com matérias-primas de fontes diversas, desde rochas minerais a subprodutos e resíduos industriais como as escórias metalúrgicas (Rodella, 2005; Lapidou-Loureiro *et al.*, 2009). Assim, a concentração dos elementos e até mesmo a sua forma de ocorrência dependem da fonte de matéria-prima bem como dos processos industriais empregados pelo fabricante do fertilizante. O processamento da matéria-prima pode contribuir com a contaminação do produto final devido à utilização de equipamentos erodidos, catalisadores e reagentes também contaminados (Dissanayake e Chandrajith, 2009).

Cerca de 90% do fosfato minerado é destinado à fabricação de fertilizantes, com exploração predominante de rocha sedimentar marinha e também de rochas ígnea e metamórfica, produtos de intemperismo e de fontes biogênicas (Klein e Dutrow, 2009; Mar e Okazaki, 2012). O principal constituinte mineral das rochas fosfáticas é a apatita, $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}]$, que pode conter em sua estrutura cristalina elementos tóxicos como o As, Cd, Cr, Pb e Hg sendo uma das fontes desses elementos nos fertilizantes minerais (Dissanayake e Chandrajith, 2009). O nitrogênio do fertilizante, por sua vez, vem principalmente da NH_3 , sendo uma das fontes de obtenção a destilação de ar líquido, e o potássio tem origem de depósito marinhos (Klein e Dutrow, 2009).

A importância do desenvolvimento de métodos para determinações elementares em fertilizantes minerais deve ser considerada, pois a complexidade e a diversidade das matrizes estimulam à busca de alternativas que contornem os problemas analíticos, tanto na etapa de preparo de amostra como nas determinações por diferentes técnicas analíticas, cada uma com suas peculiaridades. Tais determinações podem ser realizadas por técnicas instrumentais como a espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS), em chama (F AAS) ou geração de hidretos (HG AAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a análise instrumental por ativação neutrônica (INAA), a espectrometria de fluorescência de Raios-X (XRF) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Bédard e Wiedenbeck, 2005; Soodan *et al.*, 2014).

Dos aspectos gerais relacionados a essas técnicas merecem destaque a sensibilidade, excelente para ICP-MS, GF AAS e HG AAS, porém piores para F AAS, ICP OES e XRF. As técnicas INAA, XRF, ICP OES e ICP-MS permitem determinações

multielementares. A INAA e o ICP-MS apresentam custos elevados, tanto para aquisição como para manutenção, limitando, em alguns casos, o uso a alguns laboratórios de análise de rotina. De modo geral, ICP OES, F AAS e HG AAS são técnicas mais acessíveis, tanto do ponto de vista de custos como de operacionalidade, e se adaptam bem aos trabalhos de rotina dos laboratórios.

Com exceção das técnicas não destrutivas (INAA e XRF), na maioria das análises instrumentais as amostras devem ser convertidas em uma forma adequada para que os analitos sejam determinados. Os procedimentos adotados dependem das matrizes e dos analitos a serem determinados. Em geral, os procedimentos de preparo de amostras podem envolver processos de digestão, extração, pré-concentração de elementos traço e separação de interferentes. A maioria das técnicas analíticas utilizadas para determinações elementares requer que a amostra esteja na forma de solução aquosa, de modo que os analitos de interesse estejam em uma forma inorgânica livre (Buldini *et al.*, 2002; Krug e Rocha, 2016).

A F AAS por sua simplicidade, rapidez e baixo custo, em comparação às outras técnicas, é um método amplamente utilizado para determinações elementares. A chama mais utilizada, composta de acetileno/ar atmosférico, pode atingir temperatura (~2300 °C) suficiente para dissociar vários precursores atômicos e permitir boa eficiência de atomização (Welz e Sperling, 1999). Uma das variantes, a HG AAS, é uma técnica que permite a separação e pré-concentração de elementos, tais como As, Se, Sb e Pb, que formam hidretos voláteis com ganho significativo de sensibilidade. Isso permitiria aos laboratórios, controle de qualidade de contaminantes em níveis de traços nas amostras (< 100 mg/kg) (Vandecasteele e Block, 1997).

A GF AAS tem, reconhecidamente, maior sensibilidade em comparação a todas as outras técnicas espectroanalíticas, exceto a ICP-MS, e permite a determinação dos

elementos com menor limite de detecção, chegando a ng L^{-1} . No entanto, uma das limitações da AAS ainda é a sua natureza monoelementar, porém, a espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite e detecção simultânea (SIMAAS) permite monitorar até 6 elementos simultaneamente. Essa característica multielementar somada às vantagens do GF AAS proporcionam redução nos custos das análises e aumento na frequência analítica, em comparação às técnicas monoelementares (Welz e Sperling, 1999; Correia *et al.*, 2003; Skoog *et al.*, 2005; Naozuka e Oliveira, 2006). Entretanto, esse equipamento foi descontinuado do mercado, podendo aproveitar dessas características apenas os usuários que o possuem no laboratório. O espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com forno de grafite e fonte contínua de arco de Xe (HR-CS-GF AAS) pode ser utilizado para determinações de elementos em níveis de traços e, dependendo da janela espectral selecionada para a medida do sinal de absorbância, medido no detector CCD (*Charge Coupled Device*), pode permitir a determinação multielementar e simultânea de mais de um elemento (Welz *et al.*, 2003; Resano *et al.*, 2014).

No ICP OES, um plasma, comumente de argônio, fornece energia suficiente para a excitação de átomos e íons, permitindo a detecção da intensidade da radiação emitida em comprimentos de onda específicos dos analitos. O maior atrativo da técnica é seu caráter multielementar e, na maioria dos equipamentos de hoje, pode executar determinações simultâneas, possibilitando maior rapidez nas análises. O plasma de Ar propicia um ambiente quimicamente inerte e de elevadas temperaturas, possibilitando maior eficiência de atomização, ionização e excitação, com reduzida possibilidade de interferências químicas. No entanto, com o sistema de introdução de amostras por nebulização, problemas relacionados à viscosidade, tensão superficial e alta concentrações de sólidos dissolvidos nas soluções das amostras podem

introduzir erros sistemáticos devido às interferências de transporte. As determinações dos elementos por ICP OES podem ser feitas em uma ampla faixa de concentração (de $\mu\text{g L}^{-1}$ até mg L^{-1}), com possibilidade de introdução da amostra na forma de vapor de mercúrio ou de hidretos, aumentando a sensibilidade (Manning e Grow, 1997; Montaser, 1998). Apesar de ainda ser considerada uma técnica analítica de custo relativamente elevado, o ICP OES vem se popularizando devido à facilidade de operação do instrumento e do software e robustez durante as medidas analíticas.

No ICP-MS, o plasma de argônio é utilizado como fonte de ionização e os íons formados são introduzidos no analisador de massas onde são separados de acordo com a razão massa-carga (m/z), para serem posteriormente detectados. Com elevada sensibilidade, relativa seletividade e capacidade multielementar, produz espectros de massas simples, isentos dos indesejáveis “background” observados nos ICP OES, fáceis de interpretar, e para a maioria dos elementos podem ser alcançados limites de detecção de 100-1000 vezes menores do que as técnicas analíticas AAS e ICP OES, chegando em níveis abaixo de 100 ng L^{-1} (Montaser, 1998). Essa técnica, apesar de todo o potencial para fazer determinações multielementares e da sensibilidade, ainda não se popularizou para ser utilizada em laboratórios de rotina, um dos fatores é o elevado custo e a necessidade de analistas com maior conhecimento e experiência.

Essas técnicas vêm sendo utilizadas para determinações elementares com diversos interesses e amostras, inclusive para os fertilizantes. O conteúdo de Cd em rochas fosfáticas, empregadas para produção de fertilizantes, foi determinado por Mar e Okazaki utilizando ICP-MS (Mar e Okazaki, 2012). As análises também foram realizadas por XRF, mostrando que essas rochas são compostas principalmente de Ca, P, Si, Al, Fe e S. O procedimento de preparo da amostra envolveu moagem e secagem a 105°C por 1 dia para remoção da umidade. O método de digestão para

determinação de Cd consistiu na adição de 10 mL de HNO_3 concentrado a 1 g de amostra. O conteúdo foi aquecido abaixo da temperatura de ebulição do ácido, em seguida foram adicionados 5 mL de HClO_4 e novamente aquecido. O HClO_4 foi adicionado até a emissão de um vapor branco e após a evaporação total, e 15 mL de $2 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ adicionado para dissolver os resíduos de todos os sais formados.

Em outro trabalho, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn e elementos terras raras Ce, La e Th foram determinados em rocha fosfática por ICP OES (Aydin et al., 2010). O procedimento de preparo de amostra envolveu digestão ácida assistida por micro-ondas com frasco fechado. As amostras moídas e secas foram pesadas (0,2 g), adicionada uma mistura de ácidos (3 mL HNO_3 + 3 mL HF + 5 mL HCl) e submetidas a digestão.

Macedo e colaboradores determinaram As em fertilizantes fosfatados e em rochas fosfatadas por amostragem de suspensão e detecção por HG-AAS (Macedo et al., 2009). As suspensões foram preparadas pela combinação de 0,1 g da amostra seca (tamanho de partícula entre 20-100 μm) com 3 mL de $6 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$ e imersão em banho ultrassônico por 30 minutos, antes da diluição com 30 mL de água deionizada. A exatidão do método de amostragem por suspensão foi avaliada comparando-se com um método de digestão envolvendo a adição 2 mL de HNO_3 concentrado e 1 mL de H_2O_2 30% v v⁻¹ a 0,1 g de amostra, em um bloco digestor. Neste trabalho, a amostragem por suspensão demonstrou ser um método aplicável, com boa exatidão e precisão, levando em consideração a volatilidade do As e a baixa solubilidade da matriz de fosfato em meio ácido.

Com o objetivo de desenvolver um método analítico de preparo de amostra limpo, Lima e colaboradores, utilizaram extração assistida por ultrassom para a determinação de Cu, Pb e Cd em fertilizantes minerais para as determinações por F

AAS (Lima *et al.*, 2011). As amostras (70 mg) foram sonicadas durante 5 minutos na presença de 2 mL de HNO_3 50% v v⁻¹. Sob essas mesmas condições, foi aplicada agitação por vortex para extração dos metais. Os resultados obtidos foram comparados com o método oficial estabelecido pelo MAPA que envolve a digestão com grandes quantidades de HCl + HNO_3 concentrados em chapa de aquecimento. Os procedimentos de extração por ultrassom e vortex foram realizados com sucesso podendo ser estendidos a extração de outros elementos. Os autores destacaram que a utilização de banhos ultrassônicos aumenta a frequência analítica e é facilmente aplicável para análises de rotina.

Em outro trabalho, foi proposto o uso combinado de aquecimento e banho ultrassônico para a determinação de Cd, Cu, Cr, Mn, Pb e Zn em fertilizantes inorgânicos por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) (Lima *et al.*, 2016). Nesse estudo, a 150 mg das amostras foram adicionados 4 mL de HCl 50% v v⁻¹, com sonicação durante 10 minutos, a 85 °C. Os autores demonstraram que o procedimento envolvendo apenas o aquecimento das amostras não foi satisfatório, mostrando que a sonicação teve efeito significativo na eficiência de extração dos analitos.

A determinação simultânea de macronutrientes (Ca, Mg, Na e P), micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn) e elementos traço (Al, As, Cd e Pb), em fertilizantes minerais foi proposta por Souza e colaboradores para determinação simultânea por ICP OES (Souza *et al.*, 2014) Nesse estudo, vinte e uma amostras de fertilizantes minerais foram analisadas. A digestão foi realizada em bloco digestor com adição de 1,4 mL de HNO_3 , 1 mL de H_2O_2 e 7,6 mL de água a 200 mg de amostra. O sistema foi fechado e o aquecimento realizado a 180°C durante 2 horas. Para todas as amostras, as concentrações de As, Ca, Cd e Pb estavam abaixo do limite de quantificação (LQ),

porém o método foi considerado adequado, pois para As, Cd e Pb o LQ foi menor que o valor máximo permitido pela legislação brasileira.

1.2.1. Geração de vapor acoplada a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (VG-ICP OES)

A introdução de amostras por geração de vapor é frequentemente empregada na determinação de elementos usando sistemas tradicionais de geração de hidretos, baseados em fluxo contínuo, análise por injeção em fluxo ou sistemas em batelada (Welz e Sperling, 1999). Em geral, caracteriza-se como um método de baixa interferência espectral e baixos limites de detecção, principalmente, em virtude da separação dos analitos dos principais constituintes da amostra antes da determinação. No entanto, uma das fases críticas é o transporte do vapor do analito gerado até o atomizador, célula de quartzo (AAS) ou plasma (ICP OES), pois podem ocorrer perdas devido à volatilidade das espécies geradas ou eventuais adsorções sobre as superfícies dos materiais utilizados para condução dos vapores (Fuentes-Cid *et al.*, 2012). O método de geração de vapor está bem estabelecido no campo da espectrometria de absorção atômica (AAS), mas também é bastante adequado e aplicado na técnica de ICP OES (Risnes e Lund, 1996; Takase *et al.*, 2002). No geral, a geração de vapor e a separação gás-líquido são realizadas fora do sistema de introdução de amostras do ICP. Alternativamente, o processo de separação gás-líquido pode ocorrer dentro da câmara de nebulização (Pohl e Sturgeon, 2010). A seguir são apresentados alguns trabalhos que utilizaram a geração de vapor acoplada ao ICP OES, seja com modificações no sistema de introdução de amostras (visando

à geração de vapor dentro da câmara de nebulização) ou utilizando o tradicional separador gás-líquido, antes do sistema de introdução de amostras.

Schroder e Zhang (2009) propuseram um sistema de introdução de amostras multifuncional (*Multimode Sample Introduction System* – MSIS™) para determinação de baixas concentrações de As e Se em águas. Esse sistema consiste de uma câmara ciclônica modificada que contém dois tubos cônicos verticalmente opostos, localizados no centro da câmara de nebulização, para entrada de amostra e agente redutor, como é mostrado na Figura 2. O MSIS pode operar em três modos: modo nebulização (com a entrada dos dois tubos cônicos bloqueados), modo geração de vapor (com a entrada de amostra pelo nebulizador bloqueada) ou modo duplo (ambos os modos trabalhando ao mesmo tempo – nebulização e geração de vapor). A vantagem desse sistema, segundo os autores, é que ele não precisa ser removido da câmara de nebulização para introdução de amostra na forma de solução. Nesse estudo, L-cisteína foi utilizada para promover a pré-redução de As(V) a As(III). Para pré-redução de Se(VI) a Se(IV), a amostra foi aquecida a 90°C, por 30 minutos, em meio de HCl 20% (v v⁻¹). O limite de detecção calculado para As foi 0,20 µg L⁻¹ e para Se foi de 1,0 µg L⁻¹. Os autores compararam os limites de detecção com os métodos recomendados pela USEPA para determinação de As e Se em amostras de água e observaram que foram muito menores do que aqueles obtidos por ICP OES com nebulização convencional (35 µg L⁻¹ para As e 50 µg L⁻¹ para Se) (USEPA 6010), e comparáveis com os obtidos por ICP-MS (USEPA 6020) e GF AAS (USEPA 7010) (Schroder e Zhang, 2009).

Figura 2: Esquema do sistema comercial para introdução de amostras multifuncional – Multimode Sample Introduction System (MSIS) [adaptado de Pohl e Sturgeon, 2010].

Pohl *et al.* (2003) testaram dois sistemas de introdução de amostras para determinação de As, Bi, Sb e Sn em plantas coníferas por geração de hidretos acoplada ao ICP OES. O primeiro sistema permitia a geração de hidreto e a nebulização pneumática simultaneamente. Nesse caso, as soluções de HCl e NaBH₄ foram introduzidas separadamente no fundo da câmara ciclônica, enquanto as amostras e os padrões foram introduzidos via nebulizador concêntrico. O aerossol depositado na parede da câmara fluía e misturava com os reagentes (HCl e NaBH₄), os hidretos gasosos e o aerossol da amostra eram transportados para o plasma pelo gás de nebulização. Uma modificação desse sistema permitiu a geração de hidretos sem a introdução de aerossol da amostra. Nesse caso, as soluções de NaBH₄, HCl e a amostra foram introduzidos em três fluxos separados no fundo da câmara onde a reação ocorreu. Os hidretos gasosos formados foram transportados para o plasma

pelo fluxo de argônio introduzido através da entrada de gás do nebulizador concêntrico; nesse caso, a entrada da amostra foi bloqueada (Figura 3) (Pohl *et al.*, 2003).

Figura 3: Câmara de nebulização modificada sem introdução de aerossol da amostra [adaptado de Pohl *et al.*, 2003].

Um procedimento para determinação simultânea de As, Se e Hg em produtos alimentares, por VG-ICP OES, foi desenvolvido por Grotti *et al.* (2006). A digestão das amostras foi realizada em duas etapas em forno de micro-ondas fechado, usando HNO₃ concentrado e H₂O₂. Os digeridos foram tratados com HCl 6 mol L⁻¹, com aquecimento a 90°C por 1 hora, para pré-redução de Se(VI) a Se(IV). O esquema do aparato instrumental utilizado é mostrado na Figura 4. A amostra acidificada e o agente redutor foram bombeados continuamente até uma confluência em T e então passaram por uma bobina de reação. A mistura reacional proveniente da bobina foi introduzida em um separador gás-líquido (GLS) e a fase gás transportada para o

plasma. Dois fluxos de argônio (Ar) foram utilizados para auxiliar o transporte das espécies voláteis para o ICP (Grotti *et al.*, 2006).

Figura 4: Esquema VG-ICP OES com separador gás-líquido (GLS) [adaptado de Grotti *et al.*, 2006].

A estratégia de pré-redução adotada por Grotti *et al.*, envolveu alguns critérios, considerando que, após a digestão das amostras, os elementos As e Se estavam em seus estados de oxidação mais elevados. Os autores relataram que o iodeto, geralmente usado para redução de As(V) não pode ser usado na presença de Se, pois reduz Se(IV) a Se(0), que não é capaz de gerar hidretos. A tioureia pode ser usada como agente redutor de As(V) na presença de Se(IV), mas o sucesso do procedimento requer um controle rigoroso do tempo de reação. Por outro lado, Se(VI) não pode formar hidreto e essa espécie deve ser reduzida a Se(IV) por aquecimento da amostra com HCl 6 mol L⁻¹, deixando As e Hg no estado de oxidação original. Sendo assim, nesse estudo de Grotti *et al.*, foi realizado apenas a redução de Se(VI) a Se(IV) com HCl 6 mol L⁻¹ e o As foi determinado como As(V), realizando as calibrações com

soluções analíticas de As(V). Apesar da espécie As(III) gerar hidreto mais facilmente do que a espécie As(V), a diferença de reatividade entre os dois estados de oxidação foi minimizada pelo aumento da concentração de NaBH₄ utilizada (1,6% m v⁻¹). Os limites de detecção obtidos foram de 0,12 µg L⁻¹, 0,07 µg L⁻¹ e 0,23 µg L⁻¹ para As, Hg e Se, respectivamente (Grotti *et al.*, 2006).

No estudo realizado por dos Santos *et al.* (2005), foram avaliados sete procedimentos de preparo de amostras por suspensão para determinação de Hg e Se em amostras biológicas por ICP OES, usando geração química de vapor. Diferentes meios oxidantes e ácidos, tais como HCl, água régia, hidróxido de tetrametilamônio, H₂O₂ + HCl e K₂S₂O₈ + HCl, combinados com sonicação ou ozonização, foram estudados. Nesse caso, o separador gás-líquido foi utilizado antes dos elementos de interesse atingirem a câmara de nebulização. Os diferentes procedimentos utilizados para preparo das suspensões foram aplicados ao material de referência certificado TORT-2 (fígado e pâncreas de lagosta) e em todos os procedimentos foram obtidas boas recuperações para o Hg (89-111%). As boas recuperações foram associadas à elevada eficiência de extração do Hg e à fácil formação do vapor frio. Entretanto, para o Se, as recuperações foram baixas, exceto para os procedimentos que envolveram adição de H₂O₂ ou K₂S₂O₈ seguidos de tratamento com HCl 6 mol L⁻¹, sob aquecimento (90°C). Nesse caso, as recuperações foram de 94% e 101%, respectivamente. Os autores justificaram que o uso de um oxidante forte é necessário para quebrar as ligações de Se e o tratamento com HCl a 90°C, como mencionado anteriormente, reduz o Se(VI) a Se(IV), espécie que forma o hidreto (Dos Santos *et al.*, 2005).

Pereira *et al.* (2014) utilizaram um nebulizador múltiplo baseado na tecnologia *Flow Blurring*[®] (FBMN) para geração de hidretos de As e Se diretamente na câmara

de nebulização, antes da detecção por ICP OES. Esse nebulizador consiste de três unidades de nebulização e uma entrada para introdução de gás, unidos por um corpo de Teflon. O Ge foi utilizado como padrão interno para correção de efeitos de matriz, tioureia e HCl foram utilizados como agentes de pré-redução de As(V) para As(III) e de Se(VI) para Se(IV), respectivamente. Nesse caso, a tioureia, por ser um complexante, também foi utilizada como um agente para mascarar o efeito interferente que os metais de transição têm na geração de hidretos. Todas as soluções e reagentes utilizados foram aspirados simultaneamente através dos três capilares do FBMN (três unidades de nebulização), facilmente acoplado na câmara de nebulização (Figura 5). Os limites de detecção de 2,7 e 5,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram obtidos para As e Se, respectivamente. O método foi aplicado para digeridos de amostras de alimentos, e recuperações quantitativas com adição de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos nas amostras foram obtidas (Pereira *et al.*, 2014).

Figura 5. Diagrama esquemático do sistema de geração de hidretos usando o nebulizador com tecnologia FBMN. R1: redutor (NABH_4 em KOH) e tioureia; R2: HCl e padrão interno; S: padrão de calibração e amostras; PP: bomba peristáltica; e SP: câmara de nebulização [adaptado de Pereira *et al.*, 2014].

Os trabalhos apresentados nesta breve revisão propuseram, de alguma forma, modificações no sistema de introdução de amostras ou utilizaram o tradicional separador gás-líquido para introdução de amostras no ICP OES, via geração de vapor.

Alguns dos resultados apresentados nesta tese estão focados, principalmente, na geração de vapor para a determinação simultânea de As, Hg e Se em fertilizantes minerais, usando como introdução da amostra o sistema de nebulização tradicional, com a separação gás-líquido ocorrendo dentro da câmara ciclônica. Foi utilizado o sistema convencional de introdução de amostras líquidas no ICP (nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica), sem a necessidade de dispositivos adicionais, seja para controle das soluções ou para separação da fase gasosa. Sendo assim, parte da amostra líquida também chegou ao plasma, mesmo com o uso da câmara ciclônica com restrição, ou seja, a determinação dos elementos foi realizada por introdução mista de solução, hidretos (As e Se) e vapor (Hg) no ICP OES.

1.3 Preparo de amostras inorgânicas para determinações elementares

O preparo de amostras é uma das etapas mais críticas dentre todas as envolvidas na sequência analítica. Os problemas são potencializados nas determinações de traços e ultra traços de elementos, em que possíveis contaminações, perdas por volatilização ou adsorção sobre as paredes dos recipientes utilizados no preparo ou armazenamento das soluções são mais evidentes. Além de ser nessa fase que se podem cometer os maiores erros, é também uma das etapas mais longas, o que pode comprometer severamente a frequência analítica do método (Krug e Rocha, 2016).

Em geral, a conversão de amostras sólidas inorgânicas, como é o caso dos fertilizantes e suas matérias-primas, em solução aquosa é feita por fusão e/ou dissolução química com ácidos concentrados, oxidantes e complexantes (Mester e Sturgeon, 2003). Entretanto, esses métodos de conversão requerem uma atenção

especial para evitar erros sistemáticos e aleatórios que vão prejudicar a exatidão e precisão dos resultados analíticos, principalmente na determinação de elementos em níveis de traços. É importante mencionar que o método de fusão não é, particularmente, recomendado para a determinações de As, Hg e Se, uma vez que o risco de perdas por volatilização durante a etapa de conversão da amostra em bolo fundente é muito grande. Sendo assim, os métodos por via úmida, seja por dissolução em fornos com aquecimento assistido por micro-ondas ou por outros métodos, como a extração usando ultrassom, em sistemas fechados, podem ser as alternativas mais viáveis para o preparo das amostras de fertilizantes, com o intuito de encurtar o tempo de preparo bem como para evitar perdas de analito e/ou contaminação (Lima *et al.*, 2000; Arruda, 2007; Krug e Rocha, 2016)

1.3.1 Extração por aquecimento assistido por radiação micro-ondas

As interações da radiação micro-ondas com a amostra e com os reagentes utilizados para a decomposição são reguladas pelas interações teóricas entre matéria e energia. O aumento de temperatura gerado durante a passagem das micro-ondas pela amostra contendo os reagentes ocorre basicamente por dois mecanismos: migração iônica e rotação de dipolo. Na migração iônica, os íons se movimentam de acordo com o campo elétrico da radiação, constituindo uma corrente de íons que ao sofrer resistência ao movimento perdem energia na forma de calor. Na rotação de dipolo, o aquecimento ocorre devido ao efeito que o campo elétrico oscilante, das micro-ondas, provoca nas moléculas de água presentes na amostra ou solvente, que possui momento dipolar permanente. A alternância de alinhamento e desordem das

moléculas de água devido a interação com a componente elétrica das micro-ondas gera o calor do meio (Krug e Rocha, 2016).

O tratamento de amostra por micro-ondas é realizado em sistemas abertos com menor complexidade e em sistemas fechados, que exigem controle mais rígido de pressão e temperatura. Em sistema aberto a digestão pode ser feita pela adição gradual de reagente e/ou sequencial de reagentes no frasco de digestão, normalmente ácidos. Com essa abordagem apenas a temperatura deve ser controlada, de maneira a se eliminar o problema de liberação de gases provenientes da decomposição pelo aquecimento e reação com a matriz da amostra. No entanto, a utilização desses sistemas apresenta algumas desvantagens pois é propenso a contaminação e perdas de analito por evaporação, geralmente são necessários grandes volumes de ácidos concentrados, o que compromete os brancos e, em geral, as digestões não são completas devido ao comprometimento pela baixa temperatura de trabalho, imposta pela temperatura de ebulição dos ácidos. Os sistemas com frasco fechado oferecem uma série de vantagens, principalmente pela maior eficiência de digestão devido a possibilidade de trabalhar com maiores temperaturas, requerem menores volumes de reagente, possibilidade de trabalhar com ácidos diluídos, além de evitar a perda de analitos voláteis e a contaminação proveniente do ambiente (Arruda, 2007; Barros *et al.*, 2016; Krug e Rocha, 2016).

O forno de micro-ondas pode ser aplicado a uma grande variedade de amostras biológicas, geológicas, de interesse ambiental e até para amostras com alto conteúdo de silicatos, aluminatos e outros materiais refratários. Apesar do alto custo dos instrumentos, apresenta muitas vantagens em relação aos sistemas de aquecimento resistivo, como por exemplo, a redução do tempo de preparo de amostra.

No geral, quando se utilizam os fornos de micro-ondas com sistema aberto ou fechado, o que se deseja é a decomposição completa da amostra para obtenção de uma solução verdadeira. No entanto, em alguns casos, quando isso não é possível, a extração quantitativa dos analitos de interesse, com a decomposição parcial da amostra é uma alternativa bastante viável. Uma das vantagens associadas a esse tipo de procedimento está relacionada ao fato da solução final da amostra não ter grande parte dos constituintes da matriz, evitando eventuais interferências. Por outro lado, o resíduo remanescente deve ser eliminado por filtração ou por centrifugação para evitar problemas durante a amostragem nos sistemas de introdução de amostra, crítico para aqueles instrumentos que utilizam nebulização pneumática (Flores, 2014).

1.3.2 Extração assistida por ultrassom

Procedimentos alternativos à digestão total de amostras, buscando simplicidade, rapidez, baixo nível de resíduos gerados, boa precisão e exatidão, e baixo custo estão sendo propostos, como por exemplo, o uso de energia do ultrassom (Santos Júnior *et al.*, 2006; Alberio *et al.*, 2015). Nos procedimentos de preparo de amostras, os sistemas geradores de ondas ultrassônicas são largamente empregados, seja para extração das espécies químicas de interesse ou mesmo para dissolução de amostras. Ao se propagar em meio aquoso, a radiação ultrassônica induz a cavitação acústica no meio líquido. Esse fenômeno envolve a geração, crescimento e implosão de numerosas microbolhas, também chamadas de bolhas de cavitação. Como resultado, são geradas temperaturas e pressões extremamente altas no centro das bolhas de cavitação promovendo efeito de ativação em reações e

processos químicos. Esse efeito é chamado de Sonoquímica (Martines *et al.*, 2000; Krug e Rocha, 2016).

Quando uma bolha colapsa próximo à superfície de uma partícula de amostra sólida, microjatos de solvente, que se propagam em direção à superfície a velocidades superiores a 100 m s^{-1} provocam erosão e corrosão mecânica do sólido, levando a ruptura e consequentemente a redução do tamanho de partículas. Como resultado dos fenômenos de cavitação, o analito presente no sólido é extraído para o meio líquido (Lu *et al.*, 2002).

A extração de amostras inorgânicas utilizando ultrassom é eficaz, contudo, variáveis importantes afetam a eficiência da extração sólido-líquido, tais como: a frequência e a potência do equipamento utilizado, tamanho de partículas, concentrações de ácidos, amplitude de sonicação, massa da amostra, tempo de sonicação e ao tipo de interação existente entre analito e matriz (Capelo *et al.*, 2005).

Entre os vários tipos de instrumentos disponíveis para sonoquímica, o banho ultrassônico e o sistema de sonda são os mais comumente utilizados. O banho ultrassônico é o dispositivo mais barato. Em geral, a energia alcançada em um banho ultrassônico, mesmo utilizando modernos transdutores piezoelétricos, é de intensidade muito baixa, da ordem de $1\text{-}5 \text{ W cm}^{-2}$. Um sério problema que ocorre quando se deseja reproduzir um procedimento descrito na literatura é a falta de reprodutibilidade, devido ao fato dos banhos operarem a frequências e potências dependentes dos transdutores empregados e com geometrias que depende do fabricante. Com isso, é difícil fazer uma comparação direta entre estudos realizados com diferentes sistemas de banho ultrassônico. Uma das principais desvantagens do banho decorre da onda ultrassônica ter de atravessar o recipiente que contém a amostra resultando em menor eficiência de cavitação e, consequentemente, de

extração do analito. Além disso, o transdutor ultrassônico é geralmente situado no centro do banho, fazendo com que a distribuição da energia, conseqüentemente a eficiência de extração, seja variável dentro do banho. Sendo assim, a posição da amostra, volume de água no interior do banho e temperatura devem ser consideradas (Capelo *et al.*, 2005).

O segundo dispositivo mais utilizado para preparo de amostras aplicando ultrassom é a sonda ultrassônica. Nesse caso, o transdutor ultrassônico está ligado a uma sonda, geralmente feita de titânio ou liga de titânio, que é imersa diretamente no meio líquido contendo as partículas da amostra. O sistema de sonda apresenta uma intensidade muito maior que a do banho (entre 50-100 W cm⁻²), conseqüentemente menores tempos e concentrações de ácidos podem ser utilizados. Além disso, há uma melhor concordância para as diferentes variáveis que afetam a eficiência de extração quando comparado ao banho ultrassônico. Como as intensidades de potência são dissipadas diretamente na solução contendo a amostra, observa-se uma maior eficiência para redução do tamanho de partículas quando se utiliza sonda. Uma desvantagem decorre da inserção da sonda diretamente na solução sendo uma potencial fonte de contaminação (Capelo *et al.*, 2005; Krug e Rocha, 2016).

Nesse trabalho foi utilizado um procedimento de extração indireta por sonda ultrassônica, no qual o dispositivo não é inserido diretamente na solução contendo a amostra, mas sim num banho que irradia as ondas ultrassônicas até os frascos contendo as amostras. Foi criado um sistema onde os tubos contendo as amostras e o branco ficam ao redor da sonda. Em princípio, o sistema se assemelha ao banho, porém com muito maior homogeneidade para o preparo das amostras (Leite, 2015).

O ultrassom tem sido amplamente empregado no preparo de amostra para determinações de elementos por espectrometria de absorção e emissão óptica com

plasma indutivamente acoplado, porém na literatura o uso de micro-ondas na etapa de tratamento de amostra é mais frequente (Krug e Rocha, 2016).

O uso de extração por ultrassom como procedimento de preparo de amostra é uma possibilidade viável para laboratórios com poucos recursos para investimento, por todos os aspectos que já foram mencionados como simplicidade, minimização das etapas de preparo de amostras e baixo custo. Apesar dessas qualidades, o uso do ultrassom é limitado pelo número de frascos que podem compor um banho/sonda ultrassônico, já que as ondas ultrassônicas não apresentam intensidade homogênea por todo banho, alguns requisitos devem ser considerados para desenvolvimento de um método eficiente de tratamento de amostra assistida por energia ultrassônica, tais como tamanho de partícula da amostra, temperatura da água do banho, tempo de sonicação, volume de solução extratora e sua composição, potência e volume do banho ultrassônico (Capelo *et al.*, 2005).

2. Objetivo

O objetivo da pesquisa foi o desenvolvimento de métodos visando à determinação de As, Cd, Cr(III), Cr(VI), Hg, Ni, Pb e Se em fertilizantes minerais por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

3. Parte experimental

3.1 Instrumentação

Visando à determinação simultânea de As, Cd, Cr, Ni e Pb com amostragem de solução e também a determinação de As, Hg e Se por geração de vapor, foi utilizado um ICP OES (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, Inglaterra), modelo iCAP 6300 Duo, com vista axial e radial, detector simultâneo CID (*Charge Injection Device*), parte óptica com policromador Echelle (grade com 52,91 linhas/mm), purgada com argônio, que permite um intervalo de trabalho de 166 a 847 nm, com 383 mm de distância focal e fonte de rádio-frequência de 27,12 MHz, que permite ajuste da potência aplicada de 750 a 1350 W. O gás utilizado para purgar a óptica, formar o plasma, auxiliar e de introdução da amostra foi argônio 99,998% v v⁻¹ (Oxilúmen, São Paulo, SP). O sistema de introdução utilizado foi um nebulizador concêntrico (a), câmara de nebulização do tipo ciclônica (b) e tocha de quartzo do tipo desmontável com diâmetro do canal central de 2,0 mm (f) (Figura 6). Quando necessário, os materiais de vidro foram substituídos por componentes resistentes a soluções contendo HF, tubo central de cerâmica (c), nebulizador Burgener Miramist e câmara de nebulização de Teflon (e). Nesse aparelho, a amostra é bombeada para a câmara de expansão, passando pelo nebulizador, com uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e sua vazão é controlada pelo programa (iTeva – Thermo Scientific).

Figura 6: Sistemas de introdução de amostras utilizados no ICP OES: a) nebulizador concêntrico; b) câmara de nebulização ciclônica; c) tubo injetor de cerâmica e d) de quartzo; e) sistema resistente à HF com nebulizador Burgener Miramist; f) tocha de quartzo do sistema convencional e g) do sistema resistente à HF. (Figuras retiradas e adaptadas de “iCAP 6000 Series ICP-OES Spectrometer Hardware Manual”).

Para as determinações de As, Hg e Se por geração de vapor no ICP OES empregou-se um sistema formado por tubos de Tygon para propulsão da amostra e agente redutor, os quais se misturavam em uma confluência em Y, passando por uma bobina de reação. Nesse caso, o sistema de introdução de amostras utilizado foi um nebulizador concêntrico e câmara de nebulização do tipo ciclônica com restrição interna.

As determinações de Cd e Pb foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com atomização em forno de grafite e detecção simultânea, modelo SIMAA-6000 (PerkinElmer, Norwalk, CT, USA), com sistema de corretor de fundo longitudinal baseado no efeito Zeeman, sistema óptico de separação da radiação constituído de um prisma e uma rede Echelle, com resolução espectral de 0,7 nm, tubo de grafite pirolítico com plataforma integrada, forno com aquecimento transversal

e detectores de estado sólido, constituído de um arranjo contendo 60 fotodiodos. Utilizou-se lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL) de Cd ($\lambda = 228,8$ nm; $i = 200$ mA) e lâmpada de catodo oco (HCL) de Pb ($\lambda = 283,3$ nm; $i = 10$ mA). As soluções foram dispensadas no tubo de grafite por meio do amostrador automático, modelo AS – 72, do mesmo fabricante.

Para as determinações de Se nos extratos obtidos por banho e sonda ultrassônica e de Cr(VI) nos extratos alcalinos, obtidos por banho termostático e ultrassônico, foi utilizado um GF AAS, modelo ZEEnit® 60 (AnalytikJenaAG, Jena, Alemanha), equipado com corretor transversal baseado no efeito Zeeman, com possibilidade de ajuste para correções de fundo em 2 e 3 campos, atomizador recoberto com grafite pirolítico, forno aquecido transversalmente e plataforma integrada PIN, de grafite pirolítico. Os resultados foram expressos em valores de absorbância integrada (integral da área do pico pelo tempo), obtidos pelo software WinAAS, Versão 4.7.7.0. Utilizaram-se lâmpadas de catodo oco como fontes de radiação (HCL) de Cr ($\lambda = 357,9$ nm, $i = 4,0$ mA), com resolução espectral de 0,8 nm e Se ($\lambda = 196,0$ nm, $i = 6,0$ mA), com resolução espectral de 1,2 nm.

Nos dois casos, o gás de purga e protetor dos tubos de grafite foi argônio 99,998% (v v⁻¹) (Oxilúmen, São Paulo, Brasil).

A análise das amostras pelo método de ativação neutrônica instrumental (INAA) foi realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN-CNEN/SP). As irradiações foram realizadas no reator nuclear de pesquisas IEA-R1 e o equipamento usado para medida da radiação gama foi um Canberra, modelo GX2020, acoplado a um detector de Ge hiperpuro, modelo 1510, com um processador de sinal e sistema MCA 100, ambos da Canberra.

As determinações do tamanho e distribuição das partículas foram executadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica de Materiais (LCT), Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Para isso, foi utilizado um analisador por espalhamento de luz laser, modelo Mastersizer 2000 Versão 5.54 (Malvern Instruments Ltd, Malvern, Reino Unido).

A caracterização das amostras também foi realizada por análises de fluorescência de Raios-X, no LCT, usando o equipamento Axios Advanced (PANalytical, Almelo, Holanda).

Um espectrofotômetro de absorção molecular UV-visível, modelo 700 S (Fento, São Paulo, Brasil) foi utilizado para determinação da concentração total de Cr(VI) nas soluções extratoras alcalinas, após reação com 1,5-difenilcarbazida. O comprimento de onda empregado nas determinações do complexo Cr-1,5-difenilcarbazida foi de 545 nm.

Para pesagem das amostras foi utilizada uma balança da marca Ohaus Adventurer – Balanças Analíticas de Precisão (Mettler Toledo, São Paulo, Brasil), com precisão analítica de até 0,0001g.

Para moagem das amostras foi utilizado um moinho automático com almofariz e pistilo de ágata, modelo RM 200 (Retsch, Haan, Alemanha).

Uma centrífuga para tubos, modelo Q222TM (Quimis Aparelhos Científicos Ltda., São Paulo, Brasil) foi utilizada para separação do sólido remanescente das dissoluções parciais e extrações, e na separação do sólido nos procedimentos visando a separação seletiva de Cr(VI) nas extrações para especiação.

A solubilização parcial das amostras foi realizada em um forno de micro-ondas de alta pressão, com cavidade, modelo Speedwave®OPC four (Berghof, Eningen, Alemanha), equipado com 12 frascos de TFMTMPTFE (modelo DAC-17) ou de quartzo

(modelo DAQ-22H) e sensores de infravermelho (IR) não invasivos para medidas individuais de temperatura e pressão em cada frasco.

Um banho ultrassônico com capacidade para 2 L, modelo 75 D (VWR Scientific Instruments, Acqua Sonic, EUA), com frequência de 40 kHz e potência de 200 W, e uma sonda ultrassônica, modelo VC 750 (Sonics & Materials, Newtown, USA), com frequência de 20 kHz e potência de 750 W foram utilizados para avaliar a influência da ultrassônica na extração dos analitos da amostra.

Para extração de Cr(VI) foi utilizado uma mesa agitadora, modelo Q225M e um banho termostático Dubnoff Microprocessado, modelo Q226M2, ambos da Quimis.

Para ajuste de pH das soluções de extratos alcalinos antes da análise por GF AAS e também para o método da 1,5-difenilcarbazida, foi utilizado um pHmetro Digimed, modelo DM-22 (Digimed Instrumentação Analítica, São Paulo, Brasil).

3.1 Reagentes

Todos os recipientes para o preparo e armazenagem de amostras e soluções foram lavados com detergente neutro, enxaguados com água destilada, posteriormente, imersos, durante 24 horas, em solução de HNO_3 10% (v v⁻¹), enxaguados com água deionizada, secos em capela de fluxo laminar e guardados em compartimento fechado.

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água deionizada em sistemas de ultrapurificação Milli Q (Milipore, Bedford, MA, EUA), permitindo obter água com elevado grau de pureza (18,2 M Ω cm).

Solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de Mg (MgCl_2) (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi diluída para 1,0 mg L⁻¹ em meio de HNO_3 0,1% (v v⁻¹) para avaliar e otimizar as

condições robustas do ICP OES, para os diferentes sistemas de introdução de amostras empregados.

Soluções estoque em concentrações de 1000 mg L⁻¹ de arsênio (As₂O₅), cádmio (CdCl₂), crômio (CrCl₃), chumbo (Pb(NO₃)₂), níquel (NiCl₂) e selênio (SeO₂), todas Titrisol (Merck) e de mercúrio (HgNO₃) (Specsol, São Paulo, Brasil) foram utilizadas para a preparação das soluções analíticas de referência.

Os reagentes utilizados para o pré-tratamento das amostras foram HNO₃ 65% (m v⁻¹), HF 40% (m v⁻¹), HCl 37% (m v⁻¹) e H₃BO₃ sólido, todos Merck.

O modificador químico empregado na determinação de Cd e Pb por GF AAS foi 5 µg de Pd + 3 µg de Mg, preparado pela diluição de soluções contendo 10 g L⁻¹ Mg(NO₃)₂ e de Pd(NO₃)₂, ambos da Merck.

Para o preparo das soluções para a geração de hidretos empregou-se NaBH₄ 98% (m m⁻¹) (Sigma-Aldrich, Saint Louis, EUA), NaOH (Merck) e 37% (m v⁻¹) HCl (Merck).

Para o estudo da extração de Cr(VI) foram utilizados Na₂CO₃ (Synth), MgCl₂, NaOH, Na₂HPO₄ e NaH₂PO₄, todos da Merck.

Para a determinação de Cr(VI) por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, utilizou-se 1,5-difenilcarbazida em meio de acetona e H₂SO₄, também da Merck.

3.2 Amostras

Para o desenvolvimento dos métodos foi empregado material de referência certificado de fertilizante, *Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer* (SRM[®] 695, NIST) e uma amostra de Material de Referência Rastreado (MRR), que é uma mistura de

micronutrientes (mix-micro). Trata-se de um material bastante complexo utilizado como matéria-prima para adição de micronutrientes (Cu, Fe, Mn, Zn, B, Co, Mo e Ni) nas formulações de fertilizantes, que foi cedido pelo LANAGRO, Goiânia. De acordo com o LANAGRO, o mix-micro entra na composição final dos fertilizantes, misturados aos macronutrientes (NPK), nutrientes secundários (Ca, Mg e S) e outros. Ou seja, utilizando um mix-micro, o fabricante de fertilizante, em vez de usar uma matéria-prima para cada micronutriente, faz-se uso de um coquetel de todos eles, que é adicionado (diluído) na composição final do fertilizante para obter as concentrações finais dos micronutrientes. Amostras com características semelhantes ao mix-micro são analisados pelos laboratoriais do LANAGRO e associados para controle de qualidade de qualidade de As, Cd, Cr, Hg e Pb. Portanto, um material de referência como o MRR é fundamental para avaliar a exatidão dos métodos.

O MRR é uma mistura de minérios que foi preparada pela ANDA e encontra-se moído e homogeneizado, com valores recomendados para as concentrações de As, Cd, Cr, Hg e Pb.

Amostras do tipo mix-micro, NPK fosfatado, superfosfato simples granulado, rocha fosfatada, fosfato bicálcico, matéria-prima nacional (MIB 245) e importada (DAP – fosfato diamônio), também cedidas pelo LANAGRO de Goiânia e pela ANDA, foram analisadas pelos métodos USEPA 3051 e USEPA 3052.

Em março de 2015, foi recebido do LANAGRO uma amostra de fertilizante inorgânico (chamado de fertilizante mineral multinutriente - NPK + Ca, Mg, S + micronutrientes, fortificado com 10% de um material mix-micro), que, portanto, foi utilizado na etapa final do trabalho.

3.3 Procedimento Experimental

3.4.1 Moagem e avaliação da distribuição do tamanho de partículas

A amostra MRR, preparada pela ANDA e fornecida pelo Lanagro, encontrava-se moída, porém uma fração desta amostra foi separada e submetida a moagem para maior redução do tamanho de partículas, a fim de verificar a influência do tamanho de partículas na homogeneidade, eficiência de extração e dissolução. As frações foram separadas e moídas em um moinho mecânico de almofariz e pistilo de ágata, por 10, 20 e 40 minutos. Após a moagem foram feitas avaliações do perfil de distribuição do tamanho de partículas. Para as medidas por espalhamento de luz, água foi utilizada como meio de dispersão, calgon como dispersante e ultrassom por 1 minuto.

3.4.2 Determinações por fluorescência de Raios-X

As determinações por fluorescência de Raios-X foram realizadas no MRR e no material de referência, o SRM[®] 695, para avaliar a exatidão do método com varreduras dos elementos químicos do flúor ao urânio, visando à identificação de elementos com teores acima de 100 $\mu\text{g g}^{-1}$. Foi efetuada perda ao fogo, aquecendo a amostra a 1.050°C, por 1 hora.

3.4.3 Determinações de As, Cd, Cr e Se pelo método INAA

Para as determinações de As, Cd, Cr e Se pelo método de ativação neutrônica instrumental (INAA), pesaram-se 5 alíquotas de cada amostra com massas da ordem

de 50 mg e 100 mg para o SRM e o MRR, respectivamente. As irradiações ocorreram sob um fluxo de nêutrons de $1 \times 10^{12} \text{ n s}^{-1}\text{cm}^{-2}$, por 6 horas. Depois do tempo de resfriamento, mínimo de 4 dias, iniciaram-se as medidas da radiação gama. Foram realizadas 2 ou 3 medidas de cada sub-amostra com tempos de resfriamento e contagens diferentes. Os radionuclídeos medidos foram ^{76}As (em 559 keV, $T_{1/2}=1,10$ dias), ^{115}Cd (em 527 keV, $T_{1/2}=2,22$ dias), ^{51}Cr (em 320 keV, $T_{1/2}=27,80$ dias), e ^{75}Se (em 136 ou 264 keV, $T_{1/2}=120,00$ dias).

3.4.4 Avaliação do desempenho do ICP OES

Os parâmetros de mérito normalmente utilizados para diagnosticar as condições de operação e desempenho instrumental do ICP OES são: o número de elementos capaz de ser determinado, a seletividade, a repetibilidade, a estabilidade em curto e longo tempo de medida, o limite de detecção (LD) e a robustez (Mermet e Poussel, 1995; Silva *et al.*, 2002).

O número de elementos está relacionado com a faixa espectral identificada e possível de ser separada pelo sistema ótico do equipamento em questão. Por meio da medida da largura da meia altura da base do sinal de emissão da linha de Ba(II) em 230,424 nm foi estimada a seletividade. A repetibilidade foi avaliada por meio do desvio padrão relativo (RSD) de 20 medidas consecutivas do sinal de emissão de Mg(I) em 285,213 nm em torno de um valor médio de repetições, para uma solução de 1 mg L^{-1} de Mg^{2+} em ácido nítrico diluído. A estabilidade em curto e longo tempo de medida foi avaliada monitorando-se o RSD da linha Ar(I) em 404,442 nm, fazendo-se 20 medidas a cada 30 minutos, durante 3 horas.

O LD instrumental foi estimado utilizando a linha 231,602 nm do Ni(II), com base na seguinte equação:

$$BEC = \frac{C_{sr}}{SBR} \quad SBR = \frac{I_{sr} - I_{branco}}{I_{branco}} \quad LD = \frac{3 \times BEC \times RSD}{100}$$

Onde, BEC é a concentração equivalente à radiação de fundo, SBR é a razão sinal ruído, C_{sr} é a concentração da solução de referência, I_{sr} e I_{branco} são as intensidades de emissão das soluções de referência e do branco, e RSD é o desvio padrão relativo para dez medidas consecutivas da solução do branco (HNO_3 0,5% v v⁻¹) (Montaser, 1998; Thomsen *et al.*, 2000).

Para avaliação e otimização das condições robustas do ICP OES, foi utilizada uma solução aquosa de 1 mg L⁻¹ de Mg²⁺ em meio de HNO_3 0,1% (v v⁻¹). Os sinais de emissão de linhas atômica e iônica foram monitorados para a solução de magnésio e a razão entre esses sinais Mg(II) (280,270 nm) / Mg(I) (285,213 nm) foi calculada para estimar o parâmetro de robustez (Mermet e Poussel, 1995; Dennaud *et al.*, 2001). A otimização foi feita para o sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização do tipo ciclônica e também para o sistema de introdução resistente à HF (tubo central de cerâmica, nebulizador Burgener Miramist e câmara de nebulização de Teflon).

Em ambos os sistemas de introdução de amostras, para obtenção das condições robustas, foi variada a potência da fonte de radiofrequência, a vazão de introdução de amostra e as vazões do gás de nebulização, gás do plasma e gás auxiliar. Fez-se uma otimização univariada, ou seja, enquanto um dos parâmetros era variado os outros quatro eram mantidos fixos de acordo com o apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros avaliados para otimização das condições robustas do ICP OES

Parâmetro	Valor Fixado	Intervalo Variado
Potência da fonte de RF (W)	1250	750-1350
Vazão de introdução de amostra (rpm)	25	20-70
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,5	0,20-0,70
Vazão do gás do plasma (L/min)	12	10-20
Vazão do gás de auxiliar (L/min)	0,5	0,2-2,0

A escolha dos melhores comprimentos de onda para as determinações dos elementos de interesse no ICP OES foi realizada fazendo-se varreduras, em um amplo intervalo de comprimentos de onda, de soluções das amostras MRR e SRM® 695, após tratamento com HNO₃, usando o método USEPA 3051. As varreduras das amostras foram comparadas com aquelas obtidas com soluções analíticas de referência 1 mg/L de As, Cd, Cr e Ni; 5 mg/L de Pb. A maior razão sinal/ruído e a não sobreposição de linhas espectrais de outros elementos ou concomitantes foram os critérios utilizados para a escolha dos comprimentos de onda.

3.4.5 Preparo das amostras para as determinações de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES

As amostras de fertilizantes e matérias-primas (mix-micro, NPK fosfatado, superfosfato simples granulado, rocha fosfatada, fosfato bicálcico, matéria-prima nacional (MIB 245) e importada (DAP-Gr)), o material de referência certificado (SRM® 695) e material de referência rastreado (MRR), foram submetidos aos procedimentos de dissolução total e extração dos elementos de interesse em forno de micro-ondas, utilizando os procedimentos 3051 e 3052 recomendados pela USEPA (Agência de

Proteção Ambiental dos Estados Unidos). Para isso, massas de aproximadamente 200 mg foram pesadas e adicionados 5 mL de HNO_3 concentrado (USEPA 3051) ou 1,5 mL de HF + 4,5 mL de HNO_3 (USEPA 3052). O programa de aquecimento utilizado foi o recomendado pela USEPA para cada método e está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Programas de aquecimento recomendados pela USEPA

	USEPA 3051	USEPA 3052
Rampa (min)	5,5	10
Patamar (min)	4,5	9,5
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	175	180

Após a digestão as amostras foram quantitativamente transferidas para tubos Falcon e o volume completado para de 15 mL com água deionizada. Em seguida, foram centrifugadas por 15 min (4000 rpm) e o sobrenadante foi separado do resíduo.

Além dos procedimentos USEPA 3051 e 3052 foi feita a digestão de 200 mg de MRR e SRM[®] 695 em forno de micro-ondas, usando a mistura de 1,5 ml de HCl + 4,5 mL de HNO_3 , ambos concentrados. Nesse caso, foi utilizado o programa de aquecimento descrito na Tabela 3.

Tabela 3: Programa de aquecimento do forno de micro-ondas para digestão parcial em meio de HCl + HNO_3

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Rampa (min)	Patamar (min)
150	5	5
175	5	10
200	2	20

Foi avaliado se o ultrassom aumentaria a eficiência de extração dos elementos no procedimento USEPA 3051. Nesse caso, 200 mg das amostras de MRR e do SRM[®]

695 foram misturadas com 5 mL de HNO_3 concentrado no frasco de quartzo e submetidas ao banho de ultrassom, durante 30 min, antes da digestão no forno de micro-ondas. Todas as amostras foram analisadas por ICP OES para determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb.

Em uma segunda etapa do trabalho, às amostras SRM e MRR submetidas ao método 3052, foram adicionados 1 g de H_3BO_3 após a digestão. Nesse caso, o resíduo que permanecia após a digestão foi totalmente dissolvido.

Foi feita a determinação de Cr por GF AAS nos resíduos das digestões do MRR e do SRM[®] 695 (USEPA 3051), empregando o programa de aquecimento mostrado na Tabela 4. A curva de calibração foi preparada em meio de Triton X-100 0,025% (m v^{-1}) + HNO_3 0,1% (v v^{-1}) com concentrações de Cr variando de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ até $150 \mu\text{g L}^{-1}$. Nas soluções das amostras digeridas pelo método USEPA 3051 também foram feitas as determinações de Cr por GF AAS. O digerido da amostra de MRR foi diluído 10 vezes e do SRM foi diluído 20 vezes com Triton X-100 0,025% (m v^{-1}) + HNO_3 0,1% (v v^{-1}). Alíquotas de $10 \mu\text{L}$ das soluções foram injetadas no tubo de grafite com auxílio do amostrador automático. As determinações de Cr foram feitas sem o uso de modificador químico.

Tabela 4: Programa de aquecimento utilizado para determinação de Cr por GF AAS

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C/s)	Patamar (s)	Fluxo de Ar (L/min)	Leitura
Secagem 1	100	5	5	1	Não
Secagem 2	130	10	10	1	Não
Pirólise	1350	120	20	1	Não
Atomização	2300	1500	10	0	Sim
Limpeza	2600	200	5	1	Não

Temperatura de injeção: 30 °C

As amostras de MRR e do SRM[®] 695, submetidos ao procedimento USEPA 3051, também foram analisadas no sistema de geração de vapor VG-ICP OES para determinação de As, Hg e Se. Nesse caso, antes da análise, as amostras foram diluídas 100x para determinação de As, com concentração de HCl 10% (v v⁻¹) e 2x para determinações de Hg e Se, com concentração de HCl 10% (v v⁻¹).

3.4.6 Determinações de As, Hg e Se por VG-ICP OES

A Figura 7 mostra o diagrama esquemático do sistema utilizado para as determinações de As, Hg e Se nas amostras de fertilizantes por VG-ICP OES. O sistema de introdução de amostras foi o convencional, composto pela bomba peristáltica (BP) do próprio ICP para adaptação de tubos de Tygon para propulsão da amostra e agente redutor ($\text{NaBH}_4 + \text{NaOH}$), os quais se misturaram em uma confluência em Y (C), passando por uma bobina de reação (BR) (20 cm), antes de atingir o nebulizador (N) e a câmara de nebulização ciclônica (CC). A separação gás-líquido ocorreu dentro da câmara de nebulização ciclônica com restrição. Uma foto do sistema é mostrada na Figura 8.

Figura 7: Diagrama esquemático do sistema utilizado para determinações de As, Hg e Se por VG-ICP OES: R = NaBH_4 em meio de NaOH ; S = soluções analíticas de calibração ou amostras; D = aspiração do descarte; BP = bomba peristáltica; C = confluência em Y; BR = bobina de reação (20 cm); N = nebulizador concêntrico; e CC = câmara de nebulização ciclônica com restrição.

Figura 8: Foto do aparato experimental para determinações de As, Hg e Se por VG- ICP OES.

3.4.6.1 Escolha das linhas de emissão para determinação de As, Hg e Se por VG-ICP OES

Para escolha das melhores linhas de emissão dos elementos As, Hg e Se para determinação por VG-ICP OES, foram utilizadas soluções analíticas dos elementos e digeridos da amostra MRR (método USEPA 3051) devidamente diluídos em meio de HCl 5% (v v⁻¹). Cabe ressaltar que toda a otimização foi feita no modo geração de vapor.

O procedimento para escolha das linhas de emissão de As, Hg e Se foi baseado na investigação da melhor sensibilidade obtida para cada elemento no sistema proposto. Inicialmente foram selecionadas todas as linhas de emissão permitidas pelo software do equipamento (Tabela 5) e obtidas curvas de calibração com soluções aquosas variando de 15 µg L⁻¹ até 150 µg L⁻¹ de As, Hg e Se em meio de HCl 5% (v v⁻¹). Foram utilizadas condições instrumentais otimizadas para o sistema de introdução de amostras, constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização do tipo ciclônica. Para os digeridos da amostra MRR (método USEPA 3051), diluídos em meio de HCl 5% (v v⁻¹) não foram feitas curvas analíticas e sim comparações dos perfis dos sinais de emissão para verificar possíveis alterações do fundo e outras interferências espectrais.

Tabela 5: Comprimentos de onda (λ) selecionados para obtenção das curvas de calibração de As, Hg e Se por VG-ICP OES

Elemento	λ (nm)	Intensidade Relativa
As	189,042 (I)	150000
	193,759 (I)	120000
	228,812 (I)	75000
	197,262 (I)	65000
	200,334 (I)	50000
	234, 984 (I)	5000
Hg	184, 950 (I)	360000
	194, 227 (II)	360000
	253,652 (I)	250000
Se	196,090 (I)	100000
	203,985 (I)	60000
	206,279 (I)	25000

(I) Linha Atômica; (II) Linha iônica

3.4.6.2 Avaliação da influência das concentrações de sais e de ácidos nas determinações de As, Hg e Se por VG-ICP OES

A avaliação da influência da concentração salina sobre o processo de geração de vapor e separação gás-líquido foi realizada preparando-se soluções de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, Hg e Se em meio de HCl 5% (v v^{-1}) na ausência e presença de 0,1%, 0,5%, 2% e 5% (m v^{-1}) de NaCl, NaNO_3 ou Na_2SO_4 .

Para avaliar os efeitos da concentração e do tipo de ácidos, foram empregadas soluções de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, Hg e Se em meio de 1%, 5%, 10% e 15% (v v^{-1}) de HCl ou HNO_3 e da mistura de 5% (v v^{-1}) HCl + variações de 1%, 5%, 10% e 15% (v v^{-1}) de HNO_3 .

3.4.6.3 Otimização da concentração de NaBH_4 e da vazão do gás de nebulização na determinação de As, Hg e Se por VG-ICP OES

A otimização da concentração de NaBH_4 para as determinações de As, Se e Hg por VG-ICP OES foi feita utilizando soluções de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, Hg e Se em meio de HCl 10% (v v^{-1}), na ausência e presença de 0,1%, 0,2%, 0,5%, 0,7% e 1% (m v^{-1}) de NaBH_4 .

A vazão do gás de nebulização foi variada em 0,2; 0,4; 0,6 e $0,8 \text{ L min}^{-1}$ para solução de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, Hg e Se em meio de HCl 10% (v v^{-1}), mantendo-se fixa em 0,5% (m v^{-1}) de NaBH_4 .

3.4.6.4 Preparo das amostras para determinações de As, Hg e Se por VG-ICP OES

Para as determinações de As, Hg e Se por VG-ICP OES as soluções foram preparadas de modo diferente daquelas utilizadas para as determinações diretas no ICP OES. Massas de aproximadamente 200 mg do SRM[®] 695 foram pesadas e adicionados 3 mL de HNO_3 + 0,5 mL de HCl + 2,5 mL H_2O e digeridos em forno de micro-ondas, usando um programa de aquecimento mostrado na Tabela 6.

Tabela 6: Programa de aquecimento do forno de micro-ondas para digestão das amostras que foram analisadas por VG-ICP OES

Rampa (min)	10
Patamar (min)	20
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	200

Após a digestão as amostras foram quantitativamente transferidas para tubos Falcon de 15 mL e centrifugadas por 15 min (4000 rpm).

A redução de Se(VI) a Se(IV) foi realizada por meio do aquecimento dos extraídos em meio HCl 6 mol L⁻¹ (50% v v⁻¹) a 90°C, em um banho termostático, por 30 minutos. Nesse caso, foi feita a adição de 5,5 mL de HCl concentrado às soluções dos digeridos. Após o aquecimento, o volume foi completado para 15 mL com água deionizada.

3.4.7 Determinações de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES e Se por GF AAS após extração usando sonda e banho ultrassônico

Os estudos iniciais foram realizados apenas com a amostra de fertilizante inorgânico e sonda ultrassônica. Foi montado o aparato experimental, mostrado na Figura 9, com os quatro tubos Falcon posicionados ao redor da sonda, mergulhados em água, sendo um deles o branco analítico de cada solução extratora e os outros três, as triplicatas das amostras em cada uma das soluções extradoras. Além disso, foi testado o efeito do borbulhamento de ar nas extrações feitas com ácidos diluídos, durante o processo de sonicação. Para isso, um capilar foi adaptado na tampa do tubo Falcon, conectado a uma bomba de aquário para o borbulhamento de ar atmosférico na solução extratora contendo a amostra, de modo que a mistura permanecesse em agitação constante durante o processo de sonicação.

Figura 9: Aparato experimental para extração dos elementos por sonda ultrassônica, mostrando a bomba de aquário para borbulhamento de ar.

Para o preparo das amostras foram pesados diretamente nos tubos Falcon, aproximadamente, 50 mg ou 100 mg do fertilizante e adicionados volumes de ácidos diluídos ou concentrados. Vale ressaltar que nos estudos realizados com ácidos concentrados, não foi possível utilizar a condição de borbulhamento devido ao pequeno volume de ácido utilizado.

As condições de extração avaliadas, inicialmente, para massas de amostras entre 50 e 100 mg foram: (I) 1 mL de HNO_3 concentrado; (II) 1 mL de HCl concentrado; (III) 250 μL de HNO_3 + 750 μL de HCl concentrados; (IV) 750 μL HNO_3 + 250 μL HCl concentrados; (V) 750 μL HNO_3 + 250 μL H_3PO_4 concentrados; (VI) 10 mL HNO_3 10% (v v^{-1}); (VII) 2 mL HNO_3 50% (v v^{-1}); (VIII) 10 mL HNO_3 10% + HCl 3% (v v^{-1}); (IX) 10 mL HCl 10% (v v^{-1}); (X) 10 mL HNO_3 10% (v v^{-1}) + HBF_4 3% (v v^{-1}). Em todos os casos, os tubos foram submetidos à sonicação com a sonda ultrassônica por 30 minutos.

Nesse caso, um banho de água no frasco de sonicação (Figura 9) foi o meio em que a sonda foi introduzida, não diretamente nas soluções. Para os ácidos concentrados, após o procedimento de extração, foi feita a diluição para 10 mL.

Após a extração, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 4000 rpm. O resíduo foi separado do sobrenadante que foi submetido à análise por ICP OES para a determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb e de Se por GF AAS.

As curvas analíticas de calibração foram preparadas nos meios utilizados para extração, com as mesmas concentrações finais das soluções extratoras. Os intervalos de concentração foram de 0,2 mg L⁻¹ a 1,5 mg L⁻¹ para As, Cr, Pb e Ni e de 0,02 mg L⁻¹ a 0,15 mg L⁻¹ para Cd para as determinações no ICP OES.

Para a determinação de Se por GF AAS, as curvas analíticas de calibração foram preparadas fazendo-se diluições sucessivas de uma solução estoque de 1000 µg L⁻¹ de Se (preparada em HNO₃ 0,1% v v⁻¹), nos mesmos meios utilizados para extração. O intervalo de concentração foi de 10 a 100 µg L⁻¹. O modificador químico utilizado foi 20 µg de Pd + 10 µg de Mg e o programa de aquecimento foi baseado em estudos prévios realizados pelo grupo (Correia e Oliveira, 2005; Leite, 2015), conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7: Programa de aquecimento para determinação de Se por GF AAS

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Patamar (s)	Vazão de Ar (L min ⁻¹)
Secagem	130	10	15	1
Pirólise	1000	87	40	1
Auto-zero	1000	0	0	0
Atomização	2200	1100	6	0
Limpeza	2500	1200	5	1

Volume de amostra 10 µL

Para avaliar o efeito do tamanho das partículas, a amostra de fertilizante inorgânico foi submetida à moagem em moinho automático de almofariz e pistilo por 40 minutos. Após esse procedimento, massas de 50 mg das amostras foram pesadas e adicionados os seguintes meios extratores concentrados: (I) 1 mL de HCl; (II) 250 μ L de HNO₃ + 750 μ L de HCl; e (III) 750 μ L HNO₃ + 250 μ L H₃PO₄. Em todos os casos, os tubos Falcon foram introduzidos no banho com a sonda ultrassônica por 30 minutos e, após a separação do sobrenadante por centrifugação, os volumes foram completados para 10 mL e foram realizadas as determinações elementares.

Uma última etapa do estudo envolveu apenas a utilização de ácidos e misturas ácidas diluídas e aplicação das seguintes condições de extração: (A) borbulhamento dos extratos com amostra, sem uso de ultrassom; (B) sonda ultrassônica com borbulhamento de ar; (C) sonda ultrassônica na ausência de borbulhamento; (D) banho ultrassônico. Todos os procedimentos foram realizados por 30 minutos e a massa da amostra foi de 50 mg.

As extrações utilizando sonda ultrassônica e os meios extratores, contendo 1 mL de HCl concentrado; 250 μ L de HNO₃ + 750 μ L de HCl concentrados; e 750 μ L HNO₃ + 250 μ L H₃PO₄ concentrados foram aplicados no preparo do material de referência certificado de fertilizante inorgânico, SRM® 695.

3.4.8 Determinação simultânea de Cd e Pb por SIMAAS

Os elementos Cd e Pb foram determinados simultaneamente por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite e detecção simultânea (SIMAAS), usando 5 μ g de Pd + 3 μ g de Mg como modificador químico (Souza, 2007). Alíquotas de 10 μ L das soluções de referência (0,5 μ g L⁻¹ a 4 μ g L⁻¹ para

Cd e $5 \mu\text{g L}^{-1}$ a $40 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb em 0,1% (v v⁻¹) HNO₃ + 0,1% (m v⁻¹) Triton X-100) ou das amostras foram introduzidas no interior do tubo de grafite. O programa de aquecimento empregado está mostrado na Tabela 8.

Tabela 8: Programa de aquecimento para determinação simultânea de Cd e Pb por SIMAAS

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Fluxo de Ar (mL min ⁻¹)	Leitura
Secagem 1	130	10	5	250	Não
Secagem 2	200	5	5	250	Não
Pirólise	600	10	20	250	Não
Atomização	2000	0	5	0	Sim
Limpeza	2500	1	3	250	Não

Volume de amostra: 10 μL ; Tempo total do programa: 64 s; Temperatura de injeção 30 °C

Para o preparo da amostra foram utilizadas, aproximadamente, 30 mg de amostra com adição de 10 mL de solução extratora contendo: (i) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ HNO₃; (ii) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ HNO₃ + 0,1% (m v⁻¹) Triton X-100; ou (iii) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ HNO₃ + $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ NaF + 0,1% (m v⁻¹) Triton X-100. Os tubos falcon foram introduzidos no banho de ultrassom por 30 min. Em seguida, foram centrifugados por 5 minutos a 4000 rpm. Nesse caso, o resíduo remanescente também foi seco em estufa à 60°C e armazenado. O sobrenadante foi diluído adequadamente e submetido à análise.

3.4.9 Especificação de Cr(VI)/Cr(III) por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível e por GF AAS

No preparo de amostras visando à análise de especificação de Cr(III) e Cr(VI) nas amostras de fertilizantes, foram utilizadas as seguintes soluções extratoras: (i) Na₂CO₃

0,10 mol L⁻¹; (ii) Na₂CO₃ 0,28 mol L⁻¹ + NaOH 0,5 mol L⁻¹; (iii) Na₂CO₃ 0,28 mol L⁻¹ + NaOH 0,5 mol L⁻¹ + 80 mg MgCl₂; (iv) H₂O; (v) KH₂PO₄ 0,015 mol L⁻¹ e (vi) NaOH 0,01 mol L⁻¹. Quatro procedimentos de extração e preparo de amostras foram adotados, na ordem em que são descritos:

- (I) agitação por 5 minutos, com aquecimento a 90°C em banho termostático por 60 minutos, ajuste para pH 1,0 com H₂SO₄ e adição de 1 mL de 1,5-difenilcarbazida;
- (II) agitação por 5 minutos, aquecimento a 90°C por 60 minutos, adição de 1 mL de 1,5-difenilcarbazida e ajuste para pH 1,0 com H₂SO₄;
- (III) agitação por 5 minutos, extração em banho ultrassônico por 60 minutos (sem aquecimento), ajuste para pH 1,0 com H₂SO₄ e adição de 1 mL de 1,5-difenilcarbazida;
- (IV) agitação por 5 minutos, extração em banho ultrassônico por 60 minutos (sem aquecimento), adição de 1 mL de 1,5-difenilcarbazida e ajuste para pH 1,0 com H₂SO₄.

Para o preparo dos extratos foram pesados, aproximadamente, 200 mg ou 400 mg das amostras diretamente nos tubos Falcon e adicionados 10 mL de solução extratora. As amostras foram continuamente agitadas durante, pelo menos 5 minutos, em mesa agitadora. Estas soluções foram então submetidas aos procedimentos de extração descritos anteriormente (I a IV), com as diferentes soluções extratoras (i a vi). Após a extração, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos, a 4000 rpm, e os sobrenadantes foram transferidos para outros tubos Falcon de 15 mL. O pH foi ajustado para 1,0 com solução de H₂SO₄ 5 mol L⁻¹ e a seguir foram adicionados 1 mL da solução de 1,5-difenilcarbazida (foi testada também a ordem inversa de adição dos

reagentes, como descrito nos procedimentos I a IV). O volume final foi ajustado para 15 mL e, antes da determinação, as soluções foram filtradas utilizando sistema de filtração a vácuo com filtro de membrana de éster de celulose de 0,45 µm de porosidade. A determinação de Cr(VI) foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular em 545 nm.

A solução de 1,5-difenilcarbazida foi preparada pesando 0,2 g desse reagente e dissolvendo em 100 mL de acetona, contendo 1 mL de H₂SO₄ 10% (v v⁻¹). A solução foi armazenada em um frasco âmbar para evitar a degradação fotoquímica do reagente (Matos e Nóbrega, 2009).

As curvas analíticas foram construídas diluindo-se a solução estoque de Cr(VI) nos mesmos meios utilizados para extração, em seguida foram aplicados os procedimentos para formação do complexo. O intervalo de concentração foi de 0,05 a 1,5 mg L⁻¹ de Cr(VI).

Como os resultados encontravam-se abaixo do limite de detecção do método por espectrofotometria UV-Visível, foram feitas as determinações de Cr(VI) nos extratos por GF AAS. Nesse caso, o pH foi ajustado com HNO₃. As curvas de calibração foram preparadas fazendo-se diluições sucessivas de uma solução estoque de 1000 µg L⁻¹ de Cr(VI), nos mesmos meios utilizados para extração. O intervalo de concentração foi de 10 a 80 µg L⁻¹. O programa de aquecimento foi baseado em estudos prévios realizados pelo grupo (Leite, 2015), conforme descrito na Tabela 9. O teor de Cr(III) pode ser obtido pela diferença entre as concentrações de Cr(VI) e crômio total que foram determinadas.

Tabela 9: Programa de aquecimento para determinação de Cr por GF AAS

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Patamar (s)	Vazão de Ar (L min ⁻¹)
Secagem	130	10	10	1
Pirólise	1600	107	20	1
Auto-zero	1600	0	0	0
Atomização	2400	2400	6	0
Limpeza	2500	1200	5	1

4. Resultados e Discussões

4.1 Moagem e avaliação da distribuição do tamanho de partículas

A moagem foi realizada com o objetivo de obter partículas com menores diâmetros, o que, conseqüentemente, poderia aumentar a área superficial, melhorando a eficiência de dissolução da amostra, extração dos analitos e homogeneidade.

A partir dos resultados de espalhamento de luz, apresentados na Figura 10, é possível observar que a amostra fornecida pelo LANAGRO (MRR) apresentou 53% das partículas com tamanhos menores que 100 μm e 10% com tamanhos menores que 5 μm . Após a moagem por 10, 20 e 40 minutos esses valores passaram a ser de 61%, 62% e 60% menores que 100 μm e de 14%, 15% e 15% menores que 5 μm , respectivamente. Esses resultados mostram que o processo de moagem em diferentes tempos não influenciou significativamente no perfil de distribuição do tamanho de partículas. Porém pelo que se pode observar na Figura 10, para partículas com diâmetros maiores do que 100 μm , o processo de moagem provocou uma ligeira alteração no perfil de distribuição do tamanho. A porcentagem de partículas na região > 100 μm tornou-se menor após a moagem. Como pode ser verificado, na amostra fornecida pelo LANAGRO, 100% das partículas apresentam um diâmetro menor que 726 μm e após a moagem, independentemente do tempo, todas as partículas passaram a apresentar um diâmetro menor do que 478 μm . Foi de interesse, portanto, verificar como que a alteração no perfil de distribuição para partículas maiores afetaria a eficiência de extração dos analitos.

Figura 10: Distribuição do tamanho de partículas (a) Amostra MRR moída fornecida pelo LANAGRO; amostra MRR submetida à moagem por moinho automático por: (b) 10 minutos, (c) 20 minutos e (d) 40 minutos.

4.2. Determinações dos elementos por fluorescência de Raios-X

A Tabela 10 mostra a composição da amostra MRR obtida por fluorescência de Raios-X, o que nos permitiu avaliar a complexidade dessa matriz, devido principalmente, a presença de elevados teores de Al e Si. Além disso, é importante destacar a presença de Fe, Ti, Mn e Ca, o que caracteriza essa amostra como um material geológico, no qual vários destes constituintes podem causar efeitos interferentes críticos na determinação de elementos traço e dificultar a solubilização.

Apesar de estarem em menores concentrações, foi possível determinar também Cr e Pb na amostra de MRR. Ao comparar os resultados para esses dois elementos com os fornecidos pelo LANAGRO ($49,6 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cr e $2315 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb), pode-se observar um valor muito divergente para o Cr, porém para o Pb os resultados foram concordantes.

É importante destacar que os resultados de fluorescência de Raios-X, neste estudo, foram semiquantitativos por terem sido obtidos sem padrões de calibração. Entretanto, paralelamente ao MRR, foi feita a determinação do material de referência SRM® 695 e os resultados obtidos mostram que, apesar de ter sido semiquantitativos, pode-se considerar que os valores obtidos por fluorescência de Raios-X estão na mesma ordem de grandeza do verdadeiro.

Tabela 10: Fluorescência de Raios-X do SRM e do MRR

Elemento	Teor %		
	SRM® 695		MRR
	Encontrado	Certificado	
Mg	2,45	1,79 ± 0,05	2,05
Al	0,831	0,61 ± 0,03	2,09
Si	1,5	Nd	5,5
P	9,04	7,2 ± 0,1	0,131
S	9,3	Nd	10,8
Cl	5,57	4,6	0,59
K	13,7	11,65 ± 0,13	1,5
Ca	2,93	2,26 ± 0,04	5,6
Ti	0,05	0,031	0,126
Cr	Nd	244 ± 6*	342*
Mn	0,294	0,305 ± 0,005	5,2
Fe	3,45	3,99 ± 0,08	3,07
Cu	1038*	1225 ± 9*	9265*
Zn	0,249	0,325 ± 0,005	8,7
Pb	371*	273 ± 17*	2042*

*Valores expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$; **Nd = elemento não detectado

4.3. Determinações de As, Cd, Cr e Se no SRM® 695 e no MRR por INAA

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados das concentrações dos elementos As, Cd, Cr e Se, obtidos por análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), no material de referência certificado de fertilizante (SRM® 695). Para avaliar a exatidão do método, os resultados são comparados com os valores certificados.

Tabela 11: Determinação de As, Cd, Cr e Se por INAA (n= 5) no SRM® 695

Elemento	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{DP}$)	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{DP}$)
As	186 ± 14	200 ± 5
Cd	19 ± 5	$16,9 \pm 0,2$
Cr	236 ± 17	244 ± 6
Se	3 ± 1	$2,1 \pm 0,1$

DP= desvio padrão

Dentre os elementos analisados, o As é o mais favorável para a determinação por INAA, os outros podem estar sujeitos a alguma interferência espectral ou, por formação do radionuclídeo de outra reação nuclear, que não a (n, γ) . A sensibilidade do método para o As, nas condições experimentais usadas, foi de 5,4 cps/seg, enquanto que para o Cd foi 0,05 cps/seg, para o Cr foi 0,16 cps/seg e para o Se foi 0,23 cps/seg em 136 KeV ou 0,13 cps/seg em 264 Kev. O Cd além de ser pouco sensível, o fotopico para detecção fica numa área do espectro muito complexa, sendo que em algumas alíquotas o elemento não foi determinado nas condições utilizadas. Além disso, o $T_{1/2}$ do ^{115}Cd é relativamente baixo, principalmente, quando comparado com as meias vida do ^{51}Cr e ^{75}Se , que pode ser medido depois de um tempo de resfriamento bem mais longo (acima de 10 dias), quando o espectro gama está bem menos complexo e, apesar disso, apresentou RSD de 33%.

A determinação por INAA permitiu verificar que os valores obtidos para o SRM são concordantes com os valores certificados, a um nível de 95% de confiança, quando aplicado o teste *t-Student*, indicando que as concentrações dos elementos no MRR, obtidas por essa análise, podem estar próximos ao verdadeiro. Considerando que INAA é uma técnica primária e recomendada nas certificações de valores de concentração de materiais de referência (Bode *et al.*, 2009), os resultados encontrados para As, Cd, Cr e Se por essa técnica, para o MRR, foram tomados como valores de referência nos estudos (Tabela 12).

Tabela 12: Determinação de As, Cd, Cr e Se por INAA (n= 5) no MRR

Elemento	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{DP}$)	Valor estimado* ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{DP}$)
As	69 ± 5	132 ± 12
Cd	93 ± 10	104 ± 3
Cr	207 ± 33	50 ± 15
Se	5 ± 1	-

*Valor fornecido pelo LANAGRO

Esses resultados foram muito importantes, pois alertaram aos usuários do LANAGRO que os valores de concentrações preconizados para esses elementos eram muito diferentes dos encontrados por INAA, o que motivou a preparação de outro material de referência.

4.4. Resultados da avaliação do desempenho do ICP OES

O desempenho do ICP OES foi avaliado de acordo com os parâmetros reportados no item 3.4.4. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13 e foram comparados com a escala de classificação para ICP OES, proposta por Mermet e colaboradores (Mermet e Poussel, 1995).

Tabela 13: Resultados da avaliação do desempenho do ICP OES utilizado nessa pesquisa

Parâmetro	Valor encontrado	Desempenho
Número de elementos	166,25 – 847,0 nm	Excelente (165 – 770 nm)
Seletividade	7 pm	Excelente (5 – 7 pm)
Repetibilidade	0,49%	Excelente (0,2 – 0,5%)
Estabilidade	<1%	Notável (<1%)
SBR Ni 1 ppm	51,3	Notável (>30)

**Sistema de introdução de amostras: nebulizador concêntrico, câmara de nebulização ciclônica e tocha de quartzo do tipo desmontável com diâmetro do canal central de 2,0 mm.*

O número de elementos depende da janela espectral que o equipamento trabalha. No equipamento utilizado nessa pesquisa, a janela espectral é de 166,25 nm a 847,0 nm.

No instante zero de medida o valor encontrado para o RSD da linha de Ar(I) 404,442 nm foi de 1,8% que pode ser considerado excelente para estabilidade em curto prazo. Após 15 minutos, 1, 2 e 3 horas, o RSD foi menor que 0,5%, o que pode ser considerado notável para estabilidade a longo prazo.

O LD instrumental calculado foi de 0,961 $\mu\text{g L}^{-1}$ com um valor de SBR maior que 30, o qual pode ser classificado como desempenho notável. Cabe ressaltar que

foi feita a estimativa do limite de detecção e de quantificação para cada um dos elementos de interesse na pesquisa, os quais serão discutidos posteriormente.

As Figuras 11-15 mostram os resultados obtidos para a avaliação da robustez, variando-se a potência do gerador de radiofrequência, a velocidade de rotação da bomba peristáltica, e as vazões do gás auxiliar, gás do plasma e gás de nebulização. A otimização foi feita para o sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização do tipo ciclônica e também para o sistema de introdução resistente à HF (tubo central de cerâmica, nebulizador Burgener Miramist e câmara de nebulização de Teflon).

As condições de operação do ICP OES podem influenciar na robustez do método, a qual está relacionada à capacidade do equipamento em suportar variações na matriz da amostra sem alterar significativamente os sinais analíticos e, conseqüentemente, os resultados. Um valor de razão das intensidades das linhas de emissão iônica (280,270 nm) e atômica (285,213 nm) do elemento magnésio (Mg II/ Mg I) acima de 10, indica que o ICP OES não deve ser, particularmente, sensível aos efeitos da matriz, enquanto que uma razão inferior a 4 corresponde a uma alta susceptibilidade aos efeitos de matriz (Poussel e Mermet, 1996).

Seguindo recomendação de Stepan e colaboradores, no caso do ICP com vista axial, a razão Mg(II)/ Mg(I) deve ser multiplicada por um fator ϵ , calculado a partir da razão dos valores de sinais de fundo (S_x) nos dois comprimentos de onda ($S_{\text{fundo}285,213}/S_{\text{fundo}280,270}$) com o objetivo de corrigir desvios da óptica (Stepan *et al.*, 2001). Para sistema constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica, o valor calculado foi de $\epsilon=1,395$, já para o sistema resistente à HF o valor adotado foi de $\epsilon=1,437$.

A razão $Mg(II)/Mg(I)$ aumentou sistematicamente com a potência e, como pode ser visto na Figura 11, não teve variação para o tipo de sistema de introdução de amostra. Pode ser observada uma tendência menor de crescimento da razão para valores de potência acima de 1250 W, sendo assim, esse valor foi fixado para os estudos posteriores.

A rotação da bomba peristáltica influencia diretamente a vazão de amostra introduzido na câmara de nebulização. Os resultados da Figura 12 mostram que, para esse parâmetro, o sistema de introdução de amostras resistente a HF apresentou resultados com maior robustez. Porém, as diferenças não foram significativas e também não foram observadas grandes variações para as diferentes rotações avaliadas. Nesse caso, adotou-se a rotação de 30 rpm para os dois sistemas.

Figura 11: Valores da razão $MgII/MgI$ em função da potência de radiofrequência aplicada para o (●) sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica e para o (●) sistema de introdução de amostras resistente à HF.

Figura 12: Valores da razão $MgII/MgI$ em função da vazão da amostra para o (●) sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica e para o (●) sistema de introdução de amostras resistente à HF.

Para o estudo da vazão do gás auxiliar, o sistema resistente a HF também se mostrou mais robusto, com tendência de queda da robustez, para os dois casos, quando maiores vazões do gás auxiliar foram empregadas (Figura 13). Como o gás auxiliar está relacionado com a transferência de energia do plasma para a amostra, maiores vazões provocam efeitos negativos sobre esse processo, prejudicando as linhas iônicas e, conseqüentemente, a robustez. Foram adotados os valores de $0,6 \text{ L min}^{-1}$ e $0,4 \text{ L min}^{-1}$ para o sistema resistente a HF e concêntrico, respectivamente.

No estudo do gás do plasma verificaram-se tendências opostas quando baixas e altas vazões de argônio foram utilizadas, com tendência a um comportamento semelhante para vazões entre 14 e 16 L min^{-1} (Figura 14). No geral, pode-se observar que as variações das razões foram menores para o sistema resistente ao HF. No caso deste trabalho, a vazão de 14 L min^{-1} foi escolhida para ambos os sistemas.

No estudo do gás de nebulização (Figura 15) ocorreu um aumento gradativo até $0,45 \text{ L min}^{-1}$ com tendência de queda após esse valor para o sistema concêntrico e estacionário para o resistente ao HF. A vazão do gás de nebulização afeta diretamente o tempo de residência. Para as determinações posteriores foram escolhidas as vazões de $0,45 \text{ L min}^{-1}$ para a câmara ciclônica e $0,5 \text{ L min}^{-1}$ para a câmara resistente ao HF.

Figura 13: Valores da razão MgII/MgI em função da vazão do gás auxiliar para o (●) sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica e para o (●) sistema de introdução de amostras resistente à HF.

Figura 14: Valores da razão $MgII/MgI$ em função da vazão do gás do plasma para o (•) sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica e para o (•) sistema de introdução de amostras resistente à HF.

Figura 15: Valores da razão $MgII/MgI$ em função da vazão do gás de nebulização para o (•) sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica e para o (•) sistema de introdução de amostras resistente à HF.

Na Tabela 14 estão resumidas as melhores condições encontradas de robustez para os sistemas de nebulizador concêntrico e resistente ao HF, os quais foram adotados nas determinações dos elementos nas soluções oriundas dos métodos USEPA 3051 e USEPA 3052, respectivamente. Vale ressaltar a diferença existente entre as tochas utilizadas em cada um dos sistemas de introdução de amostras, que foram mostradas na Figura 6 e influenciam diretamente na diferença sobre o comportamento observado nos gases de formação do plasma e de nebulização.

Tabela 14: Condições robustas de operação do ICP OES para o sistema de introdução de amostras constituído pelo nebulizador concêntrico e câmara de expansão ciclônica e para o sistema resistente à HF

Parâmetro	Nebulizador concêntrico e câmara ciclônica	Sistema para HF
Potência (W)	1250	1250
Rotação da bomba (rpm)	30	30
Gás auxiliar (L/min)	0,4	0,6
Gás do plasma (L/min)	14	14
Gás de nebulização (L/min)	0,45	0,5
Razão MgII/MgI	10,09	11,26

Após a verificação das condições robustas, foram feitas avaliações para escolha dos melhores comprimentos de onda. A maior razão sinal/ruído e a não sobreposição de linhas espectrais de outros elementos ou concomitantes foram os critérios utilizados para a escolha dos comprimentos de onda adequados. Os melhores comprimentos de onda estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Comprimentos de onda selecionados para as determinações por ICP OES

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa
As	189,042 (I)	150000
Cd	226,502 (II)	1500000
Cr	267,716 (II)	1000000
Hg	184,950 (I)	360000
Ni	231,604 (II)	600000
Pb	220,353 (II)	120000
Se	203,985 (I)	60000

(I) Linha atômica; (II) Linha iônica

4.5. Determinações de As, Cd, Cr, Ni e Pb nos fertilizantes e matérias-primas pelos métodos USEPA 3051 e 3052

As amostras que foram submetidas às extrações por micro-ondas pelos métodos USEPA 3051 e USEPA 3052 foram analisadas por ICP OES usando os parâmetros instrumentais apresentados nas Tabelas 14 e 15. Parâmetros das curvas analíticas (intervalos de concentração, coeficientes de regressão linear, coeficientes de variação médio das medidas das soluções de calibração, LD e LQ) são apresentados na Tabela 16. Os coeficientes de variação (CV) das medidas das soluções analíticas de calibração (n=3) foram entre 0,2 – 0,7%. Os valores do LD foram calculados usando a concentração equivalente à radiação de fundo (BEC) e a razão sinal/ruído (SBR), conforme equação descrita no item 3.4.4. Os limites de quantificação (LQ) foram adotados como sendo 10 x LD. Esses limites foram convertidos em concentração massa/massa, baseando-se na massa de 200 mg e volume final da solução de 15 mL, ficando no intervalo entre 0,7 – 9 µg g⁻¹.

Tabela 16: Parâmetros das curvas analíticas de calibração para determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES

Elemento	Intervalo	r^2	CV médio (%)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	Linear (mg L^{-1})				
As	0,1-6	0,99992	0,4	1,67	1,25
Cd	0,05-3	0,99952	0,2	0,93	0,7
Cr	0,1-6	0,99935	0,7	4,7	3,5
Ni	0,1-6	0,99993	0,2	3,3	2,5
Pb	0,5-30	0,99989	0,3	12	9,0

Os resultados das determinações dos elementos no material de referência certificado (SRM[®] 695), obtidos pelos métodos USEPA 3051 (com e sem uma etapa de extração por ultrassom) e USEPA 3052, bem como os erros relativos, expressos em porcentagens, estão apresentados na Tabela 17.

No geral, todos os valores encontrados estavam, sistematicamente, menores do que os valores recomendados no SRM. Para os elementos As, Cd e Pb baixos erros relativos foram verificados frente aos valores certificados, em ambos os métodos recomendados pela EPA. Para o Ni, erro de -50% foi observado pelo método 3051, porém pelo USEPA 3052 o erro entre o valor certificado e encontrado diminuiu para 20%. No caso do Cr, erros relativos elevados foram verificados em ambos os métodos, sendo o valor também menor pelo método 3051 em comparação com o 3052.

Tabela 17: Concentrações de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES no SRM® 695 pelos métodos USEPA 3051 e 3052

Elemento	Certificado ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{DP}$)	Encontrado ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{DP}$)			Erro Relativo (%)	
		3051	3051 ^(US*)	3052	3051	3052
As	200 $\pm$ 5	180 $\pm$ 5	182 $\pm$ 4	186 $\pm$ 4	-10	-7
Cd	16,9 $\pm$ 0,2	16,4 $\pm$ 0,9	16,6 $\pm$ 0,4	16,3 $\pm$ 0,3	-3	-4
Cr	244 $\pm$ 6	145 $\pm$ 2	148 $\pm$ 9	176 $\pm$ 4	-41	-28
Ni	135 $\pm$ 2	67 $\pm$ 1	66 $\pm$ 5	108 $\pm$ 2	-50	-20
Pb	273 $\pm$ 17	233 $\pm$ 7	230 $\pm$ 2	273 $\pm$ 9	-15	0

DP = desvio padrão (n=3); US*= USEPA 3051 com etapa de extração com ultrassom (n=2)

Com o intuito de avaliar se ocorreu alguma interferência espectral, foi realizada a determinação de Cr, pelo método 3051, no comprimento de onda de 283,563 nm, e a concentração obtida ($142,2 \pm 9,6 \mu\text{g g}^{-1}$) foi também abaixo daquela esperada. A Figura 16 mostra o perfil do sinal analítico de Cr em solução aquosa e na presença do SRM preparado pelo método USEPA 3051. Como se pode observar a linha escolhida não apresenta interferência espectral, logo a diferença encontrada pode estar relacionada a extração não quantitativa desse elemento. De fato, a determinação de Cr no resíduo pode comprovar essa hipótese.

Figura 16: Perfil do sinal analítico de Cr em solução aquosa e em presença do SRM preparado pelo método 3051.

O preparo de amostras e os programas de aquecimento do forno de micro-ondas, recomendados pela USEPA para os métodos 3051 e 3052, foram aplicados ao MRR, ao SRM® 695 e para mais 7 amostras de fertilizantes e matérias-primas cedidas pelo LANAGRO e pela ANDA.

Para o método USEPA 3051, as amostras MRR e SRM foram também submetidas ao banho de ultrassom durante 30 minutos, a fim de verificar a influência de tal procedimento na extração dos analitos antes da digestão por micro-ondas.

Como pode ser observado na Tabela 17, a etapa de extração por ultrassom antes da digestão pelo método USEPA 3051, não modificou significativamente os resultados obtidos para o SRM® 695. É importante mencionar que os resultados apresentados na Tabela 17, referentes a extração com ultrassom, são oriundos de duas determinações das amostras (n=2), com três repetições no ICP OES.

Os resultados da aplicação dos métodos USEPA 3051 e USEPA 3052 ao MRR estão apresentados na Tabela 18. Para verificar problemas de contaminação ou

perdas durante o preparo da amostra e possíveis interferências espectrais ou de matriz durante a análise, foi realizado teste de adição (1 mg/L de As, Cd, Cr e Ni; 5 mg/L de Pb) e recuperação no MRR antes da digestão. De acordo com resultados da Tabela 18, a etapa de extração por ultrassom antes da digestão, pelo método USEPA 3051, também não modificou os resultados para o MRR.

As recuperações apresentadas na Tabela 18 atestam que as análises foram executadas na ausência de interferências espectrais e de matriz. Para a maioria dos elementos, as recuperações variaram de 80% a 97%. Para o Cr aplicando-se o método USEPA 3051 a recuperação foi de apenas 77%, enquanto que no USEPA 3052 foi de 93%.

Tabela 18: Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb no MRR pelos métodos USEPA 3051 e 3052 (n=3 amostras)

	Valor encontrado				Recuperação	
	(µg g ⁻¹ ± DP)				(%)	
	INAA	3051	3051 ^(US**)	3052	3051	3052
As	69 ± 5	74 ± 13	67 ± 4	70 ± 2	81	97
Cd	93 ± 10	110 ± 7	112 ± 4	80,2 ± 7	90	80
Cr	207 ± 33	71 ± 2	67,9 ± 0,9	133 ± 9	77	93
Ni	-	185 ± 14	176 ± 8	213 ± 26	82	87
Pb	-	1886 ± 86	1898 ± 163	2401 ± 37	86	97

**DP=desvio-padrão; **USEPA 3051 com etapa de extração com ultrassom, Recuperações obtidas pelo teste de adição e recuperação; Pb estimado (2325 ± 84 µg g⁻¹)*

Comparando os resultados obtidos com os resultados apresentados na Tabela 12 (análise por INAA e valores informados pelo LANAGRO) pode-se concluir que para As e Cd os valores obtidos experimentalmente, pelos métodos USEPA 3051 e 3052,

concordam a um nível de confiança de 95% (*t-Student*) com os valores obtidos por INAA. Para Cr os valores estão abaixo do esperado em comparação com o resultado da análise por ativação neutrônica. Esperava-se que com a dissolução de toda a matriz com o método USEPA 3052, todo o Cr fosse para a solução. Entretanto, isso não foi observado, mas a adição de HF foi fundamental para melhorar a recuperação. O Ni não apresenta um valor de referência para comparação. Já para Pb, os valores são concordantes com o de referência fornecido pelo LANAGRO ($2325 \pm 84 \mu\text{g g}^{-1}$).

Apesar das baixas recuperações observadas para o Cr e o Ni, os resultados demonstram que os métodos USEPA 3051 e USEPA 3052 podem ser aplicados, sem qualquer modificação, para determinações de As, Cd e Pb em fertilizantes minerais. Sendo assim, foi realizada a determinação desses três elementos em 7 amostras de fertilizantes minerais e matérias-primas, usando os métodos recomendados pela USEPA, os resultados estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Determinação de As, Cd e Pb em amostras de fertilizantes e matérias-primas pelos métodos USEPA 3051 e 3052 (n=3)

	3051 ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{DP}$)			3052 ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{DP}$)		
	As	Cd	Pb	As	Cd	Pb
1	$67,5 \pm 0,5$	$76,5 \pm 0,2$	1103 ± 3	$62,5 \pm 0,3$	$74,9 \pm 0,8$	1515 ± 15
2	$<1,25^*$	$7,8 \pm 0,3$	$<9,0^*$	$<1,25^*$	$8,4 \pm 0,1$	$<9,0^*$
3	$<1,25^*$	$<0,7^*$	$<9,0^*$	$<1,25^*$	$<0,7^*$	$<9,0^*$
4	$<1,25^*$	$<0,7^*$	$18,6 \pm 0,1$	$<1,25^*$	$<0,7^*$	19 ± 2
5	$<1,25^*$	$0,84 \pm 0,04$	$<9,0^*$	$<1,25^*$	$0,67 \pm 0,03$	$<9,0^*$
6	$34,4 \pm 0,1$	$14,9 \pm 0,9$	3044 ± 31	40 ± 5	$12,9 \pm 1$	3545 ± 115
7	$16,4 \pm 0,9$	24 ± 2	$<9,0$	$14,8 \pm 0,6$	25 ± 1	$<9,0$

Amostras: 1=mix-micro; 2=NPK fosfatado; 3=superfosfato simples granulado; 4=rocha fosfatada; 5=fosfato bicálcico, 6=MIB 245 e 7=Dap-Gr; *Limites de quantificação

Para todas as amostras analisadas os valores obtidos pelos métodos USEPA 3051 e 3052 foram concordantes entre si. No Brasil, a Instrução Normativa SDA Nº 27/2006, estabelece os limites máximos permitidos para elementos presentes nos fertilizantes minerais ($10 \mu\text{g g}^{-1}$ de As, $20 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cd e $100 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb). Para as amostras em que foi possível fazer a determinação dos elementos, pode-se verificar que, para arsênio os valores estão acima dos estabelecidos pela IN SDA Nº 27/2006. Para Cd, as amostras de fertilizante do tipo mix-micro e matéria prima importada (Dap-Gr), estão com concentrações acima do permitido pela IN SDA Nº 27/2006. No caso do Pb, as amostras do tipo mix-micro e matéria prima nacional (MIB 245) apresentam concentrações bem acima do valor permitido pela instrução normativa.

Nas amostras de MRR e SRM[®] 695, foi realizada a determinação de Cr nos resíduos das digestões por GF AAS. Além disso, foi realizada uma digestão em meio de HCl e HNO₃ concentrados a fim de verificar se esses procedimentos modificariam os resultados para Cr e Ni, e para os demais elementos, no MRR e no SRM[®] 695 (Tabela 20).

Como pode ser observado, as concentrações encontradas para As, Cd e Pb pelo método de digestão envolvendo a adição de HCl e HNO₃ não mudaram significativamente em comparação aos obtidos pelos métodos USEPA 3051 e 3052 (Tabelas 17 e 18). As recuperações de Cr e Ni continuaram abaixo dos valores esperados.

Tabela 20: Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb no MRR e no SRM® com digestão em meio de HCl + HNO₃ concentrados (n= 2 amostras).

Elemento	MRR (µg g ⁻¹ ± DP)		SRM® 695 (µg g ⁻¹ ± DP)	
	Encontrado	Estimado*	Encontrado	Certificado
As	65 ± 1	132 ± 12	178 ± 2	200 ± 5
Cd	90 ± 2	104 ± 3	16,4 ± 0,1	16,9 ± 0,2
Cr	78 ± 4	50 ± 15	170 ± 4	244 ± 6
Ni	171 ± 7	-	104,8 ± 0,5	135 ± 2
Pb	1867 ± 40	2325 ± 84	235 ± 3	273 ± 17

*valor fornecido pelo LANAGRO

Foi realizada a determinação de Cr nas amostras (MRR e SRM® 695) digeridas pelo método USEPA 3051 e também nos resíduos dessas digestões por GF AAS, a fim de se comparar com os valores obtidos no ICP OES e obter um balanço de massas. A Tabela 21 mostra os resultados encontrados comparados com os valores de referência, considerando a massa de Cr presente em 200 mg de amostra. A determinação de Cr no resíduo comprovou que não houve extração quantitativa desse elemento ao aplicar os métodos recomendados pela USEPA.

Tabela 21: Balanço de massas para Cr obtidos na determinação por GF AAS (n=2 amostras) considerando massa pesada de aproximadamente 200 mg.

Amostra	Digerido (µg)	Resíduo (µg)	Valor encontrado (µg)	Valor referência (µg)
MRR	16 ± 1	12,5 ± 0,2	28,5 ± 1,2	40,8*
SRM	29,6 ± 0,5	17 ± 1	46,6 ± 1,5	48,8

*resultado obtido por INAA

Para o SRM o valor encontrado experimentalmente para Cr concorda com valor de referência. Já para o MRR o balanço de massa mostrou um resultado que é cerca de 70% do valor esperado, reforçando a hipótese de que o valor indicado para Cr,

nesse material, não está correto. Os valores encontrados para o SRM confirmam que Cr não é quantitativamente extraído pelo método USEPA 3051.

A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) propõe os métodos 3051 e 3052 para determinações de vários elementos, incluindo os que são de interesse nessa tese de doutorado, em diversas amostras, tais como sedimentos e solos. Ambos os métodos utilizam a digestão ácida assistida por micro-ondas para o preparo das amostras. A diferença é que no método USEPA 3051 a digestão das amostras é realizada em meio de HNO_3 concentrado e não tem como objetivo a solubilização total das amostras. Nesse caso, a finalidade é extrair metais ligados a sulfetos, hidróxidos, alguns óxidos, precipitados, entre outros. Compostos refratários, tais como quartzo, silicatos, alumina e alguns óxidos, não são completamente solubilizados. O propósito do método é identificar e quantificar as concentrações de elementos ligados a matrizes que são considerados móveis no meio ambiente (USEPA 3051, 1995). Já no método USEPA 3052, a digestão das amostras é realizada em meio de HNO_3 e HF concentrados e o objetivo é a solubilização total. Esse método é considerado ideal para estudos geológicos, balanços de massa e análises de SRMs (USEPA 3052, 1996).

Apesar do método USEPA 3052 ter como objetivo a solubilização total das amostras, no presente estudo não houve a solubilização total em nenhum dos dois métodos aplicados. Ao se adicionar HF em amostras com elevadas concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} , terras raras, entre outros, pode haver formação de sais insolúveis de fluoretos e esses precipitados podem prejudicar a recuperação de alguns analitos, seja pela ocorrência de fenômenos como co-precipitação ou oclusão, ou mesmo da precipitação desses analitos com fluoretos. Sendo assim, foi feita uma análise qualitativa dos resíduos provenientes da digestão pelo método USEPA 3052. Nesse

caso, foi adicionado H_3BO_3 somente aos resíduos dessa digestão e avaliados, qualitativamente, pelos sinais de emissão dos elementos Al, Si, As, Cd, Cr, Ni e Pb. Os resíduos foram prontamente dissolvidos pela adição de ácido bórico e na análise foi constatada a presença de Al, Si e Cr (Figura 17).

Figura 17: Perfis dos sinais de emissão de Al, Cr e Si provenientes dos resíduos das amostras digeridas pelo método 3052 após dissolução com H_3BO_3 .

Diante desses resultados, as amostras foram novamente digeridas pelo método USEPA 3052, porém antes da determinação por ICP OES, foi adicionado 1g de H_3BO_3 em todas as soluções. Os resultados para o SRM[®] 695 e para o MRR são apresentados nas Tabelas 22 e 23, respectivamente, e comparados com os valores obtidos anteriormente em ambos os métodos, bem como com os obtidos por INAA, no caso do MRR. Os resultados foram comparados aos valores certificados, para o SRM[®] 695, e por INAA para o MRR. Com relação ao SRM[®] 695, não houve diferenças significativas entre os resultados obtidos pelos métodos USEPA 3052 e 3052 com adição de ácido bórico (Tabela 22). Já para o MRR o erro relativo para o Cr passou de -36% para -15% ao se adicionar o H_3BO_3 e a concentração de Ni também foi maior nesse caso (Tabela 23).

A composição da amostra MRR, obtida por fluorescência de Raios-X, nos permitiu constatar a complexidade dessa matriz, devido, principalmente, à presença de elevados teores de Al e Si. Além disso, a presença de Fe, Ti, Mn e Ca, caracteriza a amostra como um material geológico, onde vários destes constituintes podem causar efeitos interferentes críticos na determinação de elementos traço e dificultar a solubilização. Outro aspecto importante a ser destacado é a diferença significativa dos teores desses elementos, potenciais interferentes, no MRR em comparação ao SRM® 695, contribuindo para as diferenças observadas com relação ao preparo de amostras e nos resultados analíticos produzidos.

Tabela 22: Concentrações de As, Cd, Cr, Ni e Pb no SRM 695 pelos métodos USEPA 3051 e 3052, com e sem adição de ácido bórico e determinação por ICP OES

Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Erro Relativo (%)		
		3051	3052	3052^b	3051	3052	3052^b
As	200 $\pm$ 5	180 $\pm$ 5	186 $\pm$ 4	160 $\pm$ 13	-10	-7	-20
Cd	16,9 $\pm$ 0,2	16,4 $\pm$ 0,9	16,3 $\pm$ 0,3	16,3 $\pm$ 0,9	-3	-4	-4
Cr	244 $\pm$ 6	145 $\pm$ 2	176 $\pm$ 4	204 $\pm$ 22	-41	-18	-16
Ni	135 $\pm$ 2	67 $\pm$ 1	108 $\pm$ 2	118 $\pm$ 8	-50	-20	-13
Pb	273 $\pm$ 17	233 $\pm$ 7	273 $\pm$ 9	264 $\pm$ 17	-15	0	-3

DP=desvio padrão (n=2 ou 3 amostras); b= com adição de H_3BO_3

Tabela 23: Concentrações de As, Cd, Cr, Ni e Pb no MRR pelos métodos USEPA 3051 e 3052, com e sem a adição de ácido bórico e determinação por ICP OES

	INAA ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Erro Relativo (%)		
		3051	3052	3052 ^b	3051	3052	3052 ^b
As	69 $\pm$ 5	74 $\pm$ 13	70 $\pm$ 2	66 $\pm$ 3	+7	+1	-4
Cd	93 $\pm$ 10	110 $\pm$ 5	80 $\pm$ 7	84 $\pm$ 5	+18	-4	-10
Cr	207 $\pm$ 33	71 $\pm$ 2	133 $\pm$ 9	175 $\pm$ 10	-66	-36	-15
Ni	-	185 $\pm$ 14	213 $\pm$ 26	240 $\pm$ 7	-	-	-
Pb	-	1886 $\pm$ 86	2401 $\pm$ 37	2350 $\pm$ 97	-	-	-

DP=desvio padrão (n=2 ou 3 amostras); b= com adição de H_3BO_3

4.6. Determinações de As, Se e Hg por VG-ICP OES

A introdução de amostras por geração de vapor é frequentemente usada na determinação de elementos como As, Hg e Se por espectrometria atômica. A geração de hidretos/vapor está bem estabelecida no campo da espectrometria de absorção atômica (AAS), mas também é bem adequada a ICP OES. Em geral, caracteriza-se como um método de baixa interferência de matriz e baixos limites de detecção (Risnes e Lund, 1996).

Nessa tese de doutorado, não foi utilizada a geração de vapor como proposta no modo convencional, ou seja, com separação gás-líquido antes do elemento de interesse atingir o plasma, porque a separação gás-líquido ocorreu dentro da câmara ciclônica. Sendo assim, parte da amostra líquida também atingiu o plasma, mesmo com uso da câmara ciclônica com restrição.

As determinações de As, Hg e Se foram realizadas por introdução mista de solução, hidretos (As e Se) e vapor (Hg) no ICP OES. Como pode ser observado na Figura 18, a sensibilidade aumentou 10 vezes para As e 100 vezes para Hg e Se,

usando introdução mista de solução e vapor em comparação com a introdução convencional de solução (H_2O no lugar do $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH}$) no sistema mostrado na Figura 8.

Esse aumento de sensibilidade está relacionado com a melhor eficiência de introdução de amostra. A nebulização da mistura amostra + NaBH_4 gera a formação do aerossol e neste, além do transporte das pequenas gotículas do aerossol ($\sim 5 \mu\text{m}$) também ocorre o transporte do hidreto e do vapor de mercúrio, aumentando assim a quantidade do elemento que chega ao plasma.

Figura 18: Gráficos de intensidade (Cts/s) x Concentração (mg/L) para comparação entre as sensibilidades obtidas para As, Hg e Se usando (•) geração de vapor e (•) nebulização convencional.

No presente estudo, avaliou-se como a concentração salina e de ácidos podem afetar o processo de geração de vapor e eficiência de transporte. Buscou-se otimizar as condições experimentais, como concentração de NaBH_4 e de HCl e parâmetros

instrumentais do ICP OES para a determinação simultânea de As, Hg e Se por geração de vapor.

4.6.1 Escolha das linhas de emissão dos elementos As, Se e Hg para determinação por VG-ICP OES

Usando os parâmetros otimizados do item 3.4.4 (para nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica) foram selecionados os melhores comprimentos de onda para determinação de As, Se e Hg por VG-ICP OES. Para cada linha de emissão, foi avaliada a razão-sinal ruído bem como a presença de interferências espectrais. A correção do sinal de fundo e a seleção de maior intensidade do sinal foram feitas pelo software do equipamento.

Curvas de calibração na faixa de concentração de $15 \mu\text{g L}^{-1}$ a $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, Se e Hg foram preparadas com as soluções analíticas de referência em meio de HCl 5% (v v⁻¹). As curvas de calibração obtidas, em todas as linhas de emissão selecionadas, apresentaram boa linearidade (Figura 19). Na escolha das linhas foi considerado, além da sensibilidade, os comprimentos de onda dos elementos interferentes presentes em elevadas concentrações na amostra e com intensidades relativas na mesma ordem de grandeza das linhas estudadas de As, Hg e Se. Assim, as linhas de As, Hg e Se que apresentam boa sensibilidade, porém na presença de linhas de elementos interferentes de mesma intensidade foram descartadas.

Conforme mostrado na Figura 19, as linhas mais sensíveis para As foram as de 189,042 nm e 228,812 nm. A linha de 228,812 nm foi descartada por ter interferência espectral das linhas de emissão do Ni (228,765 nm) e do Cd (228,802 nm). Todas as linhas de emissão do Se foram avaliadas e as mais sensíveis foram as

de 196,090 nm e 203,985 nm. Entretanto, em 203,985 nm há interferência espectral da linha de emissão do Zn (203,931 nm), elemento presente em elevada concentração na amostra e também da linha de emissão Cr (203,990). Por isso a linha de 196,090 nm do Se foi escolhida para os estudos posteriores. Para o Hg as linhas mais sensíveis foram a 184,950 nm e 194,227 nm. A linha de 194,227 nm apresenta como interferente espectral o Si (194,167 nm) que está presente em altas concentrações na matriz, portanto a linha de emissão de 184,950 nm foi selecionada. Apesar de não formar hidretos, esses elementos podem alcançar o plasma juntamente com o aerossol da amostra que, no sistema proposto, também chegará ao plasma.

Figura 19: Curvas de calibração para os diferentes comprimentos de onda de As, Hg e Se.

Os comprimentos de onda escolhidos para determinação de As, Se e Hg nas amostras de fertilizantes por VG-ICP OES estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24: Comprimentos de onda escolhidos para determinação de As, Hg e Se por VG-ICP OES

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Intensidade Relativa
As	189,042 (I)	150000
Hg	184,950 (I)	360000
Se	196,090 (I)	100000

(I) Linha Atômica

Os sinais de emissão para cada um dos comprimentos de onda selecionados, obtidos para as soluções analíticas de referência e para solução da amostra de Material de Referência Rastreado (MRR), estão apresentados na Figura 20. Como pode ser observado, nos comprimentos de onda escolhidos para As e Hg não houve aumento do sinal de fundo na presença da matriz. Já para Se, houve um aumento do sinal de fundo na presença da matriz com redução do sinal analítico.

Figura 20: Perfis dos sinais de emissão de As, Hg e Se em solução aquosa e na presença de solução do digerido do MRR.

Foram avaliados os sinais de emissão de uma solução de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se(IV) e de uma solução de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se(VI) em meio de HCl 10% (v v^{-1}). Como pode ser

observado na Figura 21, o Se(VI) não foi reduzido nas condições utilizadas. Sendo assim, verificou-se a necessidade de uma etapa de pré-redução do Se(VI) para Se(IV) antes da análise. A espécie Se(VI) deve estar presente em maior concentração no digerido final, o que é esperado por ser um meio oxidante. A lenta cinética de formação de hidreto para a espécie Se(VI) justifica a redução do sinal analítico na presença da amostra.

Figura 21: Perfis dos sinais de emissão de uma solução de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Se(IV) e Se(VI) em meio de HCl 10% ($v v^{-1}$), introduzido na forma de hidreto.

4.6.2 Avaliação do efeito da concentração de ácidos e de sais na determinação de As, Se e Hg por VG-ICP OES

Pelos resultados apresentados por fluorescência de Raios-X, pode-se observar que a amostra de fertilizante apresenta uma elevada concentração salina. No método em batelada, a liberação do hidreto gasoso da solução é favorecida por um fluxo de Argônio. No método VG-ICP OES, o transporte também é feito com fluxo de Ar, porém, foi de interesse avaliar a possibilidade de ocorrência de efeito *salting-out*, impulsionada pela presença dos concomitantes, o que poderia fazer com que a formação e solubilidade do hidreto gasoso pudesse ser afetada, favorecendo ou não

o processo de geração de vapor. Portanto foi verificado o efeito da força iônica do meio, preparando os padrões em meio de alguns dos sais que poderiam fazer parte da solução da amostra.

A Figura 22 apresenta os valores de intensidade de emissão obtidos para soluções de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, Se e Hg em meio de HCl 5% (v v⁻¹) + NaCl, NaNO₃ ou Na₂SO₄ com teores variando entre 0,1% até 5% (m v⁻¹) de sal. Para As e Hg não houve efeito significativo nas intensidades de emissão. Já para Se, na presença de NaNO₃ os sinais de emissão diminuíram de acordo com o aumento da concentração desse sal (Figura 22 c). Comparando o sinal da solução em meio de NaNO₃ 0,1% (m v⁻¹) com a solução de NaNO₃ 5% (m v⁻¹), a redução da intensidade foi 40%. Esses resultados mostram que a força iônica do meio não é um fator que favorece o processo de geração de vapor.

Outro aspecto verificado foi o efeito da concentração de ácidos no processo de geração de vapor de As, Se e Hg por VG-ICP OES. Nesse caso os padrões foram preparados em meio de HCl e também em meio de HNO₃ que é utilizado no preparo das amostras pelo método USEPA 3051.

Figura 22: Efeito da concentração de NaCl, NaNO₃ e de Na₂SO₄ (0,1-5 % m v⁻¹), nas intensidades de emissão de soluções de 50 µg L⁻¹ de (a) As, (b) Hg e (c) Se, todas em meio de HCl 5% (v v⁻¹).

A Figura 23 mostra o efeito da concentração de HNO_3 , HCl e da mistura $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ sobre as intensidades de emissão de uma solução de contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, Hg e Se. Para os três elementos, as melhores intensidades de emissão foram obtidas para a solução em meio de HCl 15% (v v^{-1}). Porém, HCl 10% (v v^{-1}) foi suficiente para obter valores aceitáveis de intensidades de emissão. Para Hg não houve diferença significativa nas intensidades de emissão ao variar a concentração de HCl entre 5% até 15% (v v^{-1}). Para As e Se, os sinais de emissão foram reduzidos na presença de HNO_3 quando comparados aos das soluções contendo HCl , sendo que para Se as intensidades de emissão foram significativamente reduzidas em quantidades crescentes de HNO_3 . No caso do As, houve um ligeiro aumento das intensidades de acordo com o aumento concentração de HNO_3 . Na mistura de $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, a concentração de HCl foi mantida fixa em 5% e variou-se a concentração de HNO_3 (1%-15%). Para As houve um aumento de cerca de 30% na intensidade do sinal para mistura contendo HNO_3 15% (v v^{-1}) em comparação com a mistura em meio de HNO_3 1% (v v^{-1}). Para Hg, mais uma vez, não houve mudanças significativas nas intensidades de emissão entre as soluções contendo $\text{HCl} + \text{HNO}_3$. Já para Se, o sinal de emissão foi reduzido em cerca de 60% para as soluções em meio de HCl 5% + HNO_3 10% e HCl 5% + HNO_3 15%, em comparação com a mistura contendo HNO_3 1% (v v^{-1}). Portanto, para as determinações de As e Se deve-se levar em consideração o meio em que a amostra foi digerida. Vale ressaltar que, para todos os elementos, em meio de HCl , a sensibilidade foi maior com o aumento da concentração desse ácido.

Figura 23: Efeito da concentração de HCl (1-15%), HNO₃ (1-15%) e de HCl 5% + HNO₃ 1-15% nas intensidades de emissão de soluções de 50 µg L⁻¹ de (a) As, (b) Hg e (c) Se.

4.6.3 Otimização da concentração de NaBH₄ e da vazão do gás de nebulização para determinação de As, Se e Hg por VG-ICP OES

A concentração de NaBH₄ foi otimizada para determinação simultânea de As, Se e Hg por VG-ICP OES. Como pode ser observado na Figura 24, o As foi o elemento em que o efeito da concentração de NaBH₄ foi mais pronunciado, de modo que maiores intensidades de emissão foram observadas de acordo com o aumento da concentração do agente redutor. Para Hg os melhores sinais foram para as concentrações de 0,5% (m v⁻¹) e 1% (m v⁻¹) de NaBH₄. Já para Se foi observado um aumento do sinal até a concentração de 0,5% (m v⁻¹) de NaBH₄, após essa concentração a intensidade do sinal não mudou significativamente. Visto que para a concentração de 1% (m v⁻¹) de NaBH₄, todos os elementos apresentaram a maior intensidade emissão, essa foi escolhida para determinação de As, Se e Hg nas amostras de fertilizante. O estudo foi realizado apenas até a concentração de 1% (m v⁻¹) de NaBH₄ para evitar geração de grande quantidade de gás hidrogênio que pode provocar mudanças nas condições do plasma. Já foi observado que em concentrações maiores que 1,5% (m v⁻¹) de NaBH₄ o plasma torna-se instável e se extingue facilmente devido a introdução de maior quantidade de hidrogênio (Barbour, 2007).

Figura 24: Otimização da concentração de NaBH₄ (0-1% m v⁻¹) em meio de NaOH 0,05% (m v⁻¹) para uma solução de 50 µg L⁻¹ de As, Se e Hg em meio de HCl 10% (v v⁻¹).

A vazão do gás de nebulização também foi otimizada utilizando a solução de 50 µg L⁻¹ de As, Se e Hg em meio de HCl 10% (v v⁻¹). Como pode ser observado na Figura 25, a vazão de 0,4 L min⁻¹ foi a que forneceu o maior valor de razão sinal-ruído para todos os elementos estudados. Considerando o sinal analítico, o comportamento é semelhante àquele observado para a solução (Figura 15). O gás de nebulização além de afetar o tempo de residência é responsável pelo transporte do vapor gerado para o plasma. O decréscimo do sinal analítico com o aumento da vazão do gás é atribuído a diluição dos vapores formados.

Figura 25: Otimização da vazão do gás de nebulização ($0,2-0,8 \text{ L min}^{-1}$) para uma solução de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, Hg e Se em meio de HCl 10% (v v^{-1}).

4.6.4 Determinação de As, Hg e Se por VG-ICP OES

As amostras de MRR e SRM[®] 695 que foram submetidas às extrações por micro-ondas pelo método USEPA 3051 foram analisadas por VG-ICP OES aplicando os parâmetros otimizados.

As curvas analíticas para determinação de As foram preparadas em meio de HCl 10% (v v^{-1}) + HNO_3 2% (v v^{-1}). Para determinação de Hg e Se, as curvas analíticas foram preparadas em meio de HCl 10% (v v^{-1}) + HNO_3 20% (v v^{-1}). A preparação das curvas analíticas levou em consideração a concentração de HNO_3 contida nas soluções digeridas após a diluição com HCl 10% (v v^{-1}). O intervalo de concentração utilizado para todos os elementos foi de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ a $150 \mu\text{g L}^{-1}$. Os outros parâmetros

das curvas analíticas (coeficiente de determinação, coeficientes angular e linear, LD e LQ) são apresentados na Tabela 25.

Os valores de limite de detecção (LD) foram calculados usando a concentração equivalente à radiação de fundo (BEC) e a razão sinal/ruído (SBR), conforme discutido anteriormente. O RSD correspondeu ao desvio padrão relativo para 10 medidas consecutivas da solução do branco (HCl 10% (v v⁻¹) + HNO₃ 2% (v v⁻¹) para As e HCl 10% (v v⁻¹) + HNO₃ 20% (v v⁻¹) para Hg e Se). Para o LQ (10 vezes LD), esses limites foram convertidos em concentração massa/massa, baseando-se na massa de 200 mg e volume final de solução de 15mL.

Tabela 25: Parâmetros das curvas analíticas de calibração para determinação de As, Hg e Se por VG-ICP OES.

Elemento	a*	b**	r ²	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg g ⁻¹)
As	13,268	18,105	0,9990	0,5	0,375
Hg	206,65	34,321	0,9997	0,07	0,0525
Se	21,912	-11,674	0,9991	0,1	0,075

**a=coeficiente angular; **b=coeficiente linear*

Os resultados das determinações dos elementos no material de referência certificado (SRM® 695) obtidos experimentalmente e os valores certificados estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26: Concentrações de As, Hg e Se por VG-ICP OES no SRM® 695 (n=3 amostras)

Elemento	Valor Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Erro Relativo (%)
As	200 ± 5	190 ± 9	-5
Hg	$1,955 \pm 0,036$	$2,1 \pm 0,4$	+5
Se	$2,1 \pm 0,1$	$0,50 \pm 0,05$	-86

Para verificar a concordância dos resultados foi aplicado o teste *t-Student*. Para As e Hg, os valores foram concordantes a um nível de 95% de confiança. O Se apresentou resultado diferente ao do material de referência certificado, sendo que a concentração obtida foi abaixo do esperado, com um erro relativo de 86% em relação ao valor certificado. A baixa eficiência de formação de hidreto do Se(VI), o que deve prevalecer no digerido final, justifica as baixas concentrações obtidas para esse elemento.

Todos os comprimentos de onda possíveis de serem escolhidos para determinação de Se são afetados por algum interferente (como Fe e Al) presente na matriz. O comprimento de onda escolhido (196,090 nm), além de ser o mais sensível, é o que poderia ser o menos afetado pelos componentes da matriz, pois as intensidades relativas das linhas de emissão de elementos como Fe e Al, nesse comprimento de onda, são baixas. Porém esses elementos estão presentes em elevadas concentrações no SRM (0,61% de Al e 3,99% de Fe), podendo comprometer a determinação de Se, com o sistema proposto. A Figura 26 mostra como o sinal de fundo para o Selênio é elevado na presença do SRM em comparação com a solução padrão de $10\mu\text{g L}^{-1}$ de Se. Esse comportamento é semelhante ao que foi observado para o MRR (Figura 20).

Figura 26: Perfil analítico da linha de emissão do Se (196,090 nm) em solução aquosa (10 $\mu\text{g L}^{-1}$) e na presença da matriz do SRM digerido.

Os resultados para amostra de Material de Referência Rastreado (MRR) são apresentados na Tabela 27 juntamente com os valores de referência fornecidos pelo LANAGRO e as concentrações obtidas por INAA.

Tabela 27: Concentrações de As, Hg e Se no MRR (n=2 amostras) em comparação com os resultados fornecidos pelo LANAGRO e obtidos por INAA

Elemento	VG-ICP OES ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LANAGRO ($\mu\text{g g}^{-1}$)	INAA ($\mu\text{g g}^{-1}$)
As	84 ± 6	132 ± 12	69 ± 5
Hg	$0,99 \pm 0,02$	$0,911 \pm 0,106$	-
Se	$0,94 \pm 0,02$	-	5 ± 1

Para o As, o valor encontrado por geração de vapor foi concordante com o obtido por INAA. No caso do Hg, o valor encontrado por VG-ICP OES foi concordante como fornecido pelo LANAGRO. Para Se, assim como no SRM, o valor encontrado foi significativamente inferior quando comparado com a concentração obtida por INAA.

4.6.5. Avaliação da pré-redução de Se(VI) a Se(IV)

O método desenvolvido para as determinações de As, Hg e Se por VG- ICP OES foi aplicado à amostra MRR e ao material certificado SRM® 695 submetidos às extrações por micro-ondas pelo método USEPA 3051. Vale ressaltar o aumento significativo da sensibilidade ao se aplicar este método em comparação com a introdução convencional da solução (sem geração de hidretos). Os limites de detecção encontrados foram significativamente inferiores quando comparados ao sistema de nebulização convencional. Nas condições experimentais otimizadas, os resultados indicam que o método desenvolvido pode ser aplicado para determinação de As e Hg nos fertilizantes. Porém, para o Se os valores encontrados estavam bem abaixo do esperado. Foi verificado experimentalmente que o Se(IV) não é reduzido nas condições experimentais adotadas. De fato, somente Se(VI) é capaz de gerar hidreto ao reagir com NaBH₄ em meio ácido. A espécie Se(VI) deve estar presente em maior concentração no digerido final, o que é esperado por ser um meio oxidante. Sendo assim, verificou-se a necessidade de uma etapa de pré-redução do Se(VI) para Se(IV), antes da análise.

Um procedimento comumente empregado para a redução de Se(VI) a Se(IV) envolve o aquecimento da solução em meio de HCl mais concentrado. A reação redox que ocorre entre o selenato, forma hexavalente do Se, e o cloreto é seguinte:

O produto da reação é o ácido selenioso, ou o íon selenito, forma tetravalente do Se. O valor de entalpia desta reação (ΔH) é +144,9 KJ mol⁻¹ (Krivan et al., 1985). Por se tratar de uma reação endotérmica, o equilíbrio é deslocado para a direita em temperaturas mais elevadas. Um procedimento já descrito na literatura e que foi

testado nessa etapa do trabalho foi a redução de Se(VI) a Se(IV) por meio do aquecimento da solução da amostra com HCl 6 mol L⁻¹ (50% v v⁻¹) a 90°C, por 30 minutos (Welna *et al.*, 2014).

A Tabela 28 mostra as condições que foram otimizadas para a determinação simultânea de As, Se e Hg nas amostras de fertilizantes por VG-ICP OES.

Tabela 28: Parâmetros instrumentais para determinações de As, Hg e Se por VG- ICP OES

ICP OES		
Potência (W)	1250	
Rotação da bomba (rpm)	45	
Gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,4	
Gás do plasma (L min ⁻¹)	14	
Gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,4	
Geração de vapor		
Vazão amostra (mL min ⁻¹)	2	
Vazão NaBH ₄ (mL min ⁻¹)	0,3	
Concentração NaBH ₄ (% m v ⁻¹)	1 em NaOH 0,05% (m v ⁻¹)	
Concentração HCl (% v v ⁻¹)	10	
Comprimentos de onda (nm)		
As (I) 189,042	Hg (I) 184,950	Se (I) 196,090
(I) Linha atômica e (II) Linha iônica		

Foram comparados os sinais de emissão de uma solução de 50 µg L⁻¹ de Se(IV) em meio de HCl 10% (v v⁻¹), de uma solução de 50 µg L⁻¹ Se(VI) em meio de HCl 10% (v v⁻¹) e de uma solução de 50 µg L⁻¹ Se(VI) em meio de HCl 50% (v v⁻¹), submetidas ao aquecimento em banho termostático a 90°C, por 30 minutos. Como pode ser observado na Figura 27, o Se(VI) não é reduzido em meio de HCl 10% (v v⁻¹). Porém, com a etapa de pré-redução do Se(VI), em meio de HCl 50% (v v⁻¹), o sinal analítico fica com intensidade maior em comparação à solução de Se(IV) em HCl 10%,

indicando que esse procedimento pode ser aplicado para pré-redução do Se antes da análise. A diferença observada pode ser relacionada à concentração de HCl utilizada que, como foi visto na Figura 23 (c), interfere significativamente na intensidade de emissão do sinal analítico do Se.

Figura 27: Perfis das linhas de emissão de uma solução de 50 µg L⁻¹ de Se(IV) e Se(VI) em meio de HCl 10% (v v⁻¹) e de uma solução de 50 µg L⁻¹ de Se(VI) em HCl 6 mol L⁻¹, aquecida a 90 °C por 30 min.

Como o objetivo do estudo é a determinação simultânea dos três elementos, foi de interesse verificar se o procedimento adotado para pré-redução do Se não prejudicaria a determinação de As e Hg. Para tanto, foram construídas curvas de calibração de 15 a 150 µg L⁻¹ com padrões de As(V), Hg(II), Se(IV) e Se(VI) em meio de HCl 10% (v v⁻¹) e em meio de HCl 50% (v v⁻¹), com aquecimento a 90°C, por 30 minutos. Comparando-se os coeficientes angulares nas diferentes condições (Figura 28) observa-se que não há diferenças nas sensibilidades para as curvas de As e Hg. O coeficiente angular da curva obtida para Se(VI), em meio de HCl 50% (v v⁻¹), com aquecimento a 90°C, é bem próximo do obtido com a curva construída a partir dos padrões das soluções analíticas de Se(IV) (a razão entre os coeficientes é de 0,9). Observou-se diferença entre os coeficientes angulares das curvas de Se(VI) em meio

de HCl 10% ($v v^{-1}$) e 50% ($v v^{-1}$); e verificou-se que, somente após o aquecimento, a curva se aproxima com a da espécie reduzida, corroborando com o fato da reação ser endotérmica e portanto necessitar de aquecimento para favorecer o equilíbrio no sentido da redução.

Figura 28: Curvas de calibração ($15-150 \mu g L^{-1}$) de soluções de As(V) em meio de HCl 10% ($v v^{-1}$) e HCl 50% ($v v^{-1}$) (90°C/ 30 min); Hg(II) em meio de HCl 10% ($v v^{-1}$) e HCl 50% ($v v^{-1}$) (90°C/ 30 min); Se(IV) em meio de HCl 10% ($v v^{-1}$) e de Se(VI) em meio de HCl 10% ($v v^{-1}$), HCl 50% ($v v^{-1}$) e HCl 50% ($v v^{-1}$) (90°C/ 30 min).

Sabe-se que ambas as espécies de As, trivalente ou pentavalente, são capazes de reagir para gerar arsina, porém, há uma diferença de reatividade entre as duas espécies. A eficiência na geração de arsina, a partir de As(V), é menor do que a partir de As(III), mas essa diferença é minimizada com o aumento da concentração do agente redutor (Grotti *et al.*, 2006). Como pode ser observado na Figura 29, nas condições utilizadas, a diminuição da sensibilidade das curvas de calibração construídas com padrões de As(V) em comparação com a curva construída com

padrões de As(III) é menor do que 20%. Nesse estudo foi considerado que, após a digestão, todos os elementos estavam em seus estados de oxidação mais elevados. Sendo assim, o As foi determinado como As(V), usando curvas de calibração preparadas com padrões de As(V).

Figura 29: Curvas de calibração (10 – 100 µg L⁻¹) de soluções de As(III) e As(V) em meio de HCl 50% (v v⁻¹).

No caso do Hg, somente Hg(II) pode ser reduzido a Hg(0) na forma gasosa (Grotti *et al.*, 2006). A forma divalente é o estado de oxidação mais elevado do Hg, logo nas condições utilizadas, essa espécie deve estar presente em maior concentração no digerido final. Devido à fácil formação do vapor frio de Hg, nenhuma etapa adicional foi necessária para determinação desse elemento. O cuidado tomado durante as análises foi o de evitar problemas de efeito de memória, muito comum durante a determinação de Hg por VG-ICP OES. Assim, entre uma amostra e outra, foi passada uma solução de limpeza contendo HNO₃ 5% (v v⁻¹).

O método desenvolvido foi aplicado ao SRM® 695 submetido ao procedimento de preparo de amostra descrito no item 3.4.6.4. Os parâmetros instrumentais foram os mesmos listados na Tabela 28, exceto pela concentração de HCl que foi modificada para 6 mol L⁻¹ (50 %, v v⁻¹). Os valores foram comparados com os obtidos anteriormente (sem a etapa de pré-redução do Se), como mostrado na Tabela 29.

Tabela 29: Determinação de As, Hg e Se no SRM® 695 por VG- ICP OES

	Valor Encontrado* (µg g ⁻¹)	Valor Encontrado** (µg g ⁻¹)	Certificado (µg g ⁻¹)	Erro Relativo (%)**
As	190 ± 9	213 ± 6	200 ± 5	+6,5 %
Hg	2,1 ± 0,4	2,4 ± 0,3	1,955 ± 0,036	+23%
Se	0,50 ± 0,05	1,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1	-14%

**sem etapa de pré-redução do Se; ** com a etapa de pré-redução do Se.*

Com a etapa de pré-redução do Se, observou-se uma queda no valor de erro relativo de 86% para 14% na determinação desse elemento. Os resultados com a etapa de pré-redução do Se foram concordantes com o certificado, para os três elementos, a um nível de 95% de confiança, quando aplicado o teste *t-Student*. O método proposto tem como vantagem a determinação simultânea de As, Hg e Se, envolvendo apenas uma etapa adicional para redução de Se.

4.7 Extração de As, Cd, Cr, Ni e Pb usando sonda e banho ultrassônico e determinação por ICP OES e Se por GF AAS

Os experimentos iniciais envolveram somente uma amostra de fertilizante inorgânico, por ser um material produzido no Brasil e também com intuito de economizar o SRM, devido ao seu elevado custo.

Em princípio foram avaliados o efeito da massa da amostra de fertilizante e também as diferentes composições das soluções extratoras frente ao uso de uma sonda ultrassônica de 750 W. Os valores encontrados foram comparados com os obtidos por digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, seguindo procedimento desenvolvido no laboratório usando 150 mg de amostra e um mistura ácida de 3 mL HNO_3 + 0,5 mL HCl + 2,5 mL H_2O e o seguinte programa de aquecimento: 250°C, rampa = 20 min e patamar= 30 minutos (Doutorando Alexandre Fioroto – dados não publicados). Os resultados estão apresentados na Figura 30 e como pode ser observado, a eficiência de extração foi melhor para massa de 50 mg.

O ácido tetrafluorobórico foi utilizado com objetivo de fornecer íons fluoreto à solução para favorecer a dissolução da amostra que contem pequena fração de sílica. Porém, em todos os casos, o emprego do HBF_4 diminuiu a eficiência de extração além de ter aumentado o desvio padrão relativo das medidas. Sendo assim, os resultados serão discutidos com relação a massa de 50 mg e descartando a condição envolvendo o uso de HBF_4 .

Para As, Cd e Pb foram encontradas boas recuperações, independente do meio extrator utilizado ser diluído ou não, sendo que, no geral, os extratores mais eficientes foram o HCl concentrado, a mistura de 250 μL de HNO_3 + 750 μL de HCl concentrados e 750 μL HNO_3 + 250 μL H_3PO_4 concentrados. Para o Ni, somente os extratores

concentrados foram eficientes, com recuperações acima de 90% quando comparado com o valor obtido por digestão ácida assistida por radiação micro-ondas. No caso do Cr, baixas recuperações foram observadas em todas as condições, com recuperações variando entre 20% e 35%, sendo que as únicas condições em que as recuperações foram maiores do que 30% foram as que utilizaram HCl ou a mistura HCl + HNO₃, todos concentrados.

Figura 30: Avaliação das diferentes soluções extratoras e massa de amostra nas extrações com sonda ultrassônica e determinação por ICP OES (A barra horizontal nas figuras indicam os valores considerados como referência, obtidos por digestão com micro-ondas).

Diante desses resultados foram realizados estudos envolvendo a moagem do material e os extratores que foram mais eficientes: HCl concentrado, a mistura de 250 μL de HNO_3 + 750 μL de HCl concentrados e 750 μL HNO_3 + 250 μL H_3PO_4 concentrados. O fertilizante fornecido pelo Lanagro já se encontrava moído, porém, foi feita uma moagem adicional em moinho automático de almofariz e pistilo com o objetivo de avaliar se esse procedimento melhoraria a eficiência de extração dos analitos, bem como a homogeneidade da amostra, considerando que massas menores das amostras estavam sendo tomadas para análise. Porém, como pode ser observado na Figura 31, o procedimento envolvendo moagem adicional não surtiu o efeito esperado com relação à recuperação dos analitos bem como no desvio padrão relativo das medidas.

Figura 31: Efeito da moagem do fertilizante inorgânico nas extrações utilizando sonda ultrassônica e determinação por ICP OES.

Os estudos apresentados a seguir, envolvem os resultados obtidos utilizando a sonda ultrassônica com borbulhamento de ar atmosférico para agitação da solução durante a sonicação. Nesse caso, utilizou-se apenas as soluções extratoras diluídas, pois o pequeno volume empregado na presença de ácido concentrado impossibilitou o borbulhamento de ar atmosférico. O objetivo ao se usar esse dispositivo foi o de

manter a amostra em uma suspensão homogênea durante todo o tempo da extração. Os resultados são apresentados na Figura 32, em porcentagem de recuperação em relação ao valor de referência obtido por digestão em micro-ondas.

Em todos os casos, a utilização de dispositivos ultrassônicos não exerceu influência considerável na extração dos analitos, pois as concentrações obtidas foram muito próximas a do procedimento que envolveu apenas o borbulhamento de ar sem o uso de ultrassom.

A ineficiência do procedimento envolvendo borbulhamento de ar com o uso de ultrassom pode estar relacionado à dificuldade de se criar as microbolhas de cavitação em um meio com numerosas de bolhas de ar de dimensões macroscópicas. Além disso, as espécies que foram extraídas podem estar na forma de carbonatos, que se decompõe na presença de ácidos diluídos.

O emprego do HBF_4 , nesse caso, também diminuiu a eficiência de extração, porém na presença do borbulhamento de ar os desvios padrões relativos foram menores. Em geral, os desvios foram maiores para as medidas feitas nas extrações com banho ultrassônico. Para todos os elementos, principalmente o Ni, foi necessário a utilização de ácidos concentrados, uma vez que, na presença desses, a eficiência de extração aumentou significativamente. No caso do As e do Ni a eficiência de extração foi maior do que 90% e para Cd e Pb maiores do que 80% quando utilizados ácidos concentrados. O Cr é um elemento fortemente ligado a matriz, como mostrado no item 4.5.

Figura 32: Comparação dos diferentes aparatos instrumentais para extração dos analitos em meio de ácidos diluídos e determinação por ICP OES.

Foi feita a determinação de Se em todos os extratos por GF AAS, porém, independente da condição utilizada, os resultados ficaram abaixo do limite de detecção do método, que foi calculado em $5 \mu\text{g g}^{-1}$ de Se, para a curva preparada em meio de HNO₃ 10% (v v⁻¹).

A extração utilizando sonda ultrassônica e diferentes meios extratores para o material de referência certificado de fertilizante inorgânico, SRM[®] 695, estão apresentados na Tabela 30. Foram escolhidos os extratores mais eficientes HCl, a mistura de 250 μL de HNO₃ + 750 μL de HCl e 750 μL HNO₃ + 250 μL H₃PO₄, todos concentrados.

Tabela 30: Concentrações de As, Cd, Cr, Ni, Pb e Se no SRM® 695, após extração por sonda ultrassônica (n=3 amostras).

Elemento	Meio	Encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Erro Relativo (%)
As	A	191 $\pm$ 6	200 $\pm$ 5	-5
	B	194 $\pm$ 5		-3
	C	197 $\pm$ 1		-2
Cd	A	15,8 $\pm$ 0,5	16,9 $\pm$ 0,2	-7
	B	15,5 $\pm$ 0,4		-8
	C	15,2 $\pm$ 0,1		-10
Cr	A	147 $\pm$ 13	244 $\pm$ 6	-40
	B	150 $\pm$ 6		-39
	C	46 $\pm$ 1		-81
Ni	A	114 $\pm$ 4	135 $\pm$ 2	-16
	B	112 $\pm$ 2		-17
	C	49 $\pm$ 0,2		-64
Pb	A	235 $\pm$ 7	273 $\pm$ 17	-14
	B	229 $\pm$ 8		-16
	C	225 $\pm$ 1		-18
Se	A	< LD	2,1 $\pm$ 0,1	-
	B	< LD		-
	C	< LD		-

Meios: A = HCl concentrado; B = 250 μL de HNO_3 + 750 μL de HCl concentrados; C = 750 μL HNO_3 + 250 μL H_3PO_4 concentrados.

Para As, Cd os erros relativos foram menores do que 10% em todos os meios extratores. Para Cr e Ni, os extratores mais eficientes foram HCl e a mistura HNO_3 + HCl concentrados. Os erros relativos para o Cr foram altos, em torno de 40%, porém melhores do que as obtidas para amostra de fertilizante inorgânico. Como já foi discutido anteriormente, a amostra de fertilizante nacional possui uma composição de matriz diferente do SRM® 695, principalmente com relação aos potenciais

interferentes, como Al, Si, Fe, Ti, Mn e Ca, não sendo possível aplicar o método de extração às duas com o mesmo desempenho.

Os valores encontrados foram sistematicamente abaixo do esperado, porém, o HCl concentrado é o extrator que forneceu os melhores resultados, podendo ser empregado para a determinação dos elementos As, Cd, Ni e Pb em fertilizantes minerais. No caso do Cr, esse meio foi o que forneceu as melhores recuperações, apesar desse elemento não ter sido totalmente extraído.

4.8 Determinações simultânea de Cd e Pb por SIMAAS utilizando método por ultrassom

O uso de extração com ultrassom é uma possibilidade viável para os laboratórios de controle de qualidade por sua simplicidade, minimização das etapas de preparo de amostras e baixo custo. Sendo assim, foram feitos estudos aplicando-se a extração com ultrassom no preparo de amostras de fertilizantes, utilizando as seguintes soluções extratoras: $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$; $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 0,1\% \text{ m v}^{-1} \text{ Triton X-100}$; ou $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaF} + 0,1\% \text{ m v}^{-1} \text{ Triton X-100}$.

Curvas de calibração foram construídas em meio de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , os parâmetros obtidos para cada equação são apresentados na Tabela 31. Seguindo recomendação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os limites de detecção (LD) para o SIMAAS foram calculados como três vezes o desvio padrão de dez leituras do branco analítico (Luz *et al.*, 2013; Souza *et al.*, 2013). Os limites de quantificação foram definidos com 3 vezes o valor de LD. Os limites foram convertidos em concentração massa/massa, baseando-se na massa de 30 mg e volume final da solução de 10 mL.

Tabela 31. Parâmetros das curvas analíticas de calibração de Cd e Pb por SIMAAS

Elemento	Intervalo de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	a*	b*	r ²	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cd	0,1 - 10	0,011	0,0015	0,9995	0,219	0,2
Pb	10 - 100	0,0004	0,0001	0,9993	9,6	10

*a= coeficiente angular; b= coeficiente linear

Os resultados das determinações no SRM[®] 635 obtidos experimentalmente estão apresentados na Tabela 32. Os valores encontrados, em todas as soluções extratoras, concordam com os certificados a um nível de confiança de 95%, quando aplicado o teste *t-Student*.

Tabela 32: Determinação de Cd e Pb no SRM[®] 695 por SIMAAS

Solução extratora	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Erro Relativo (%)	
	Cd	Pb	Cd	Pb
HNO ₃	20,2 ± 0,4	317 ± 7	+19	+16
HNO ₃ + Triton X-100	16,7 ± 0,2	261 ± 6	-2	-4
HNO ₃ + Triton X-100 + NaF	17,5 ± 0,7	316 ± 7	+4	+16

Valores certificados ($\mu\text{g g}^{-1}$): Cd 16,9 ± 0,2; Pb 273 ± 17.

Devido aos menores valores de erros reativos, para ambos os elementos, a extração ultrassônica na presença de 1 mol L⁻¹ de HNO₃ + 0,1% m v⁻¹ Triton X-100 foi aplicada ao Material de Referencia Rastreado (Tabela 33). As recuperações obtidas para os elementos, após adições de baixas concentrações aos digeridos do MRR, mostram que não ocorreu interferência e atestam a exatidão do método para esses elementos.

Tabela 33: Determinação de Cd e Pb no MRR por SIMAAS (extração com HNO₃ + Triton X-100)

Elemento	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Adição ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Cd	121,2 $\pm$ 2,3	0,4	112
Pb	1895 $\pm$ 52	10	101

Esse estudo foi realizado utilizando condições mais simples, com extratores diluídos, em comparação as determinações por ICP OES. A técnica espectrometria de absorção atômica simultânea em forno de grafite (SIMAAS) permite determinações multielementares de elementos-traço em diferentes matrizes. Esse tipo de equipamento não é mais fabricado, porém os resultados mostram que o método pode ser aplicado em espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS), que pode permitir para linhas de absorção que se encontram no mesmo intervalo espectral, a determinação multielementar e simultânea de elementos em níveis traço, a partir de uma única fonte de radiação.

4.9 Especificação de Cr(III)/Cr(VI) por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível e por GF AAS

Extratores alcalinos já foram utilizados, com sucesso, na extração de Cr(VI) em amostras sólidas como solos, sedimento, cimento, plantas e rochas petrolíferas (De Andrade *et al.*, 1985; Köleli, 2004; Pettine e Capri, 2005; Unceta *et al.*, 2010; Jyothi *et al.*, 2013; Weibel *et al.*, 2016). O meio alcalino é considerado eficiente pois garante estabilidade e solubilidade dos compostos de Cr(VI) e minimiza inter-conversões

entres as espécies redox de Cr, e também evita a extração de Cr(III) e solubilização para a solução (Pettine e Capri, 2005).

A técnica espectrofotometria de absorção molecular na região do visível é empregada na determinação de Cr(VI) pela reação dessa espécie com o reagente crômogênico 1,5 difenilcarbazida. Durante a reação, em meio fortemente ácido, a espécie Cr(VI) é reduzida a Cr(II) pela difenilcarbazida que é oxidada a difenilcarbazona. A reação resulta na formação de um complexo (Cr-difenilcarbazona), solúvel, de coloração violeta que pode ser medido por espectrofotometria em 545 nm (Vogel, 1981).

Para determinação de Cr(VI) nos fertilizantes, foram inicialmente avaliados dois extratores alcalinos: 0,1 mol L⁻¹ de Na₂CO₃ e 0,28 mol L⁻¹ Na₂CO₃ + 0,5 mol L⁻¹ de NaOH. As curvas de calibração (0,05 – 1,5 mg L⁻¹) foram preparadas nos respectivos meios extratores e os parâmetros obtidos para cada equação são apresentados na Tabela 34.

Tabela 34: Parâmetros das curvas analíticas para determinação de Cr(VI) por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível

Extrator	a	b	r ²
Na ₂ CO ₃	0,5676	0,0121	0,9995
Na ₂ CO ₃ + NaOH	0,5493	0,0027	1,000

* a = coeficiente angular, b = coeficiente linear, r² = coeficiente de correlação

Antes da determinação de Cr(VI) nos extratos das amostras, foi de interesse verificar a estabilidade da espécie Cr(VI) em cada solução extratora. Para tanto, foi adicionado solução padrão de Cr(VI) a 10 mL de cada solução extratora de modo que a concentração final de Cr(VI), nessa solução, fosse de 0,2 mg L⁻¹. As soluções extradoras contendo Cr(VI) foram submetidas a todo o procedimento de extração (agitação por 5 minutos, aquecimento a 90°C por 60 minutos, ajuste para pH 1,0 com H₂SO₄ e adição de 1 mL de 1,5-difenilcarbazida) e a medida da absorbância. O mesmo experimento foi repetido, porém além da solução de Cr(VI), solução de Cr(III) foi adicionada na mesma concentração final e todo procedimento experimental foi repetido. Como pode ser verificado na Tabela 35, quando se utiliza a solução extratora Na₂CO₃, as recuperações foram em torno de 105%, indicando que nessa condição, espécies de Cr(VI) e Cr(III) permanecem estáveis. Porém, quando se utilizou a mistura Na₂CO₃ + NaOH, o valor de recuperação de Cr(VI) na presença de íons Cr(III) foi elevada, indicando que, na condição empregada, a oxidação de íons Cr(III) a Cr(VI) poderia correr. Em amostras com elevados teores de Mn, que atua como receptor de elétrons, e elevada razão Cr(III)/Cr(VI), é recomendado a adição de Mg²⁺ em tampão fosfato para prevenir a oxidação do Cr(III). (Usepa3060a, 1996). O Mg²⁺ pode coprecipitar com o Cr(III) ou adsorver sobre os óxidos de Mn, tornando-o menos propenso a oxidar o Cr (UNCETA, 2010). O procedimento aplicado nas amostras envolveu a adição desses reagentes para prevenir a oxidação do Cr(III).

Tabela 35: Porcentagens de recuperação de Cr(VI) na presença e na ausência de Cr(III)

Espécie adicionada	Solução extratora	
	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ + NaOH
Cr(VI)	105%	99%
Cr(VI) + Cr(III)	105%	166%

O procedimento experimental foi aplicado às amostras de SRM[®] 695 e MRR e também foi aplicado às amostras de MRR onde foram adicionados solução de Cr(VI) na concentração final de 0,2 mg L⁻¹ (antes e também após o procedimento de preparo de amostra). Porém, na presença da amostra, não ocorreu o desenvolvimento da coloração do complexo, mesmo em amostras em que solução de Cr(VI) foi adicionado.

No caso da adição de Cr(VI), após a aplicação do procedimento de preparo de amostras, em ambos os meios, a recuperação de Cr(VI) foi em torno de apenas 30%, indicando que existe uma interferência de matriz. De fato, apesar de ser considerado um dos melhores métodos colorimétricos para determinação de Cr(VI), o método da difenilcarbazida pode apresentar problemas quando existem íons ou compostos interferindo na etapa de determinação. O Cr(VI) pode ser reduzido a Cr(III) por diferentes agentes redutores. O baixo pH requerido para a formação do complexo Cr-difenilcarbazona, a presença de Fe(II), fosfatos, sulfuretos, sulfitos e alguns compostos orgânicos podem facilmente reduzir Cr(VI), que conduz sua perda durante a análise, subestimando a concentração de Cr(VI) (Unceta *et al.*, 2010). Logo, o método da difenilcarbazida pode não ser adequado quando aplicado a matrizes complexas, como os fertilizantes. De fato, uma possibilidade é que o problema esteja relacionado à ordem de adição dos reagentes, que no caso, foi realizado primeiro o ajuste de pH (adição de H₂SO₄) para depois se adicionar o reagente colorimétrico, que é a ordem comumente empregada. O método da difenilcarbazida, da maneira como empregado, não se mostrou adequado. Sendo assim, foram avaliadas novas

estratégias para contornar possíveis interferências. De acordo com Pettine e Capri, a inversão na ordem da adição dos reagentes (ou seja, difenilcarbazida seguido por ácido) ou a adição simultânea de ácido e de difenilcarbazida é recomendado para diminuir essas interferências (Pettine e Capri, 2005).

Diante dos resultados obtidos, foram feitos estudos de alteração da ordem de adição dos reagentes para determinação por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, e foram testadas outras soluções extratoras (Na_2CO_3 0,10 mol L⁻¹; Na_2CO_3 0,28 mol L⁻¹ + NaOH 0,5 mol L⁻¹; H_2O ; KH_2PO_4 0,015 mol L⁻¹; NaOH 0,01 mol L⁻¹) e, além do banho termostático, banho ultrassônico também foi testado durante a extração.

Novamente, antes da determinação de Cr(VI) nos extratos das amostras foi verificado a estabilidade da espécie Cr(VI) em cada solução extratora. Foi adicionado solução padrão de Cr(VI) a 10 mL de cada solução extratora de modo que a concentração final de Cr(VI) nessas soluções fosse de 0,2 mg L⁻¹. As soluções extratoras contendo Cr(VI) foram submetidas aos procedimentos de extração, reação e foi feita a medida da absorbância em 545 nm. O mesmo experimento foi repetido, porém além da solução de Cr(VI), solução de Cr(III) foi adicionada na mesma concentração final e todo procedimento experimental foi repetido. Também foi verificado em outra proporção: 1 mg L⁻¹ Cr(VI) + 0,2 mg L⁻¹ Cr(III) e 0,2 mg L⁻¹ Cr(VI) + 1 mg L⁻¹ Cr(III). Para a maioria das soluções, as recuperações foram em torno de 100%, indicando que na condição de inversão de adição de ordem dos reagentes e em todos os extratores, espécies de Cr(VI) e Cr(III) permaneceram estáveis. Porém, quando se utilizou a mistura Na_2CO_3 + NaOH, o valor de recuperação de Cr(VI) na presença de íons Cr(III) foi elevada (em torno de 150%), indicando que, na condição empregada, pode estar havendo a oxidação de íons Cr(III) a Cr(VI).

O teor de Mn nas amostras de fertilizantes é elevado, no MRR, por exemplo está em torno de 5% (m m^{-1}). O óxido de manganês é uma forma facilmente redutível, que pode atuar como receptor de elétrons do Cr(III), favorecendo a sua oxidação (Bartlett e James, 1979).

Quando foi adicionado MgCl_2 , boas recuperações foram obtidas tanto na ausência como na presença de Cr(III). O procedimento aplicado nas amostras com o extrator Na_2CO_3 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ envolveu a adição do Mg^{2+} para prevenir a oxidação do Cr(III).

Os quatro procedimentos de extração, descritos no item 3.4.9, foram aplicados ao SRM® 695, MRR e à amostra de fertilizante inorgânico. Porém, não ocorreu o desenvolvimento da coloração do complexo na presença das amostras. Em nenhum dos casos, independente da ordem da adição de reagentes. Diante desses resultados, verificou-se a necessidade da utilização de uma técnica com maior sensibilidade, sendo assim, foi utilizado o GF AAS para a determinação de Cr(VI) após a extração. Os procedimentos de extração foram aplicados a massas de 200 e 400 mg das amostras.

Curvas de calibração com concentrações variando de $10 - 80 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI) foram preparadas nos mesmos meios utilizados para extração e com ajuste de pH para 2, com HNO_3 , em todos os extratos. Os parâmetros obtidos para cada equação são apresentados na Tabela 36.

Tabela 36: Parâmetros das curvas de calibração para determinação de Cr(VI) nas soluções extratoras por GF AAS

Extrator	a	b	r ²	LD (µg g ⁻¹)
Na ₂ CO ₃ 0,10 mol L ⁻¹	0,0051	0,0083	0,9993	0,1
Na ₂ CO ₃ 0,28 M + NaOH 0,5mol L ⁻¹	0,0054	0,0744	0,9977	0,6
H ₂ O	0,0046	0,0149	0,9999	0,04
KH ₂ PO ₄ 0,015 mol L ⁻¹	0,0009	0,0153	0,9992	0,06
NaOH 0,01 mol L ⁻¹	0,0031	0,0125	0,9977	0,3

* a = coeficiente angular, b = coeficiente linear, r² = coeficiente de correlação

Seguindo recomendação da IUPAC, os limites de detecção (LD) foram calculados como três vezes o desvio padrão de dez leituras do branco analítico. Para a conversão desses limites em concentração, os valores desses desvios padrão foram divididos pelas inclinações das curvas de calibração (Luz *et al.*, 2013; Souza *et al.*, 2013).

Em todos os casos, as concentrações de Cr(VI) encontradas estavam abaixo do limite de detecção do método. Como discutido anteriormente, o Cr é um elemento fortemente ligado a matriz, sendo que o elemento não foi quantitativamente extraído nem mesmo em condições mais drásticas como nas digestões ácidas assistidas por micro-ondas. Por outro lado, o Cr(III) pode estar associado a carbonatos, que se decompõe na presença de ácidos diluídos. Além disso, normalmente ácido sulfúrico é utilizado durante a fabricação dos fertilizantes, bem como no mix-micro para melhorar a solubilidade de nutrientes (Campos, 2011), portanto isso pode ser a explicação para o crômio estar presente na amostra na forma de Cr(III) pois, o H₂SO₄ dissolveria o crômio formando a espécie trivalente e dióxido de enxofre (Vogel, 1981):

Diante desses resultados, foi realizado o experimento de adição e recuperação de Cr(VI) aplicado às amostras de fertilizantes. Nesse caso, focou-se nas soluções extratoras Na_2CO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2CO_3 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Uma concentração final de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI) foi adicionado a 200 mg das amostras. Para os 2 extratores, as recuperações de Cr(VI) foram em torno de 100%. Importante destacar que no procedimento utilizando o extrator Na_2CO_3 $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionado 80 mg de MgCl_2 , que é recomendado pela USEPA para prevenir a oxidação do Cr(III).

5. Conclusões

O material de referência rastreado (MRR), mix-micro, produzido pelo LANAGRO, tem matriz bastante complexa, com constituintes que podem dificultar a dissolução e, dependendo da técnica, causar interferências nas determinações dos elementos potencialmente tóxicos. Por ser uma técnica primária, a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) foi essencial para confirmar as concentrações dos elementos As, Cd, Cr e Se no MRR. Além disso, a exatidão dos resultados do SRM[®] 695 mostrou que as determinações feitas por INAA foram feitas na ausência de interferência, o que possibilitou considerar as concentrações desses elementos no MRR como valores de referência.

Os métodos de preparo de amostras USEPA 3051 e 3052 podem ser utilizados para as determinações de As, Cd e Pb em fertilizantes minerais. Como os elementos Cr e Ni não foram quantitativamente extraídos, as amostras também foram preparadas fazendo-se a adaptação do método USEPA 3052, com adição de H_3BO_3 . Com relação ao SRM[®] 695, não houve diferenças significativas entre os resultados obtidos pelos métodos USEPA 3051 e 3052 com adição de ácido bórico. No entanto, para o MRR, o erro relativo para o Cr diminuiu e a concentração de Ni, que não apresenta um valor de referência para comparação, foi maior ao se adicionar o H_3BO_3 .

As determinações de As, Hg e Se foram realizadas por introdução mista de solução, hidretos (As e Se) e vapor (Hg) no ICP OES. Foi observado um aumento significativo da sensibilidade (10 vezes para As, 100 vezes para Hg e Se) ao se aplicar este método em comparação com a introdução convencional da solução. A escolha das melhores condições experimentais e dos parâmetros instrumentais do ICP OES foram fundamentais para o sucesso da técnica. Foi verificado que as concentrações

e os tipos de ácidos afetam a geração de hidretos/vapor. Melhores intensidades de emissão foram obtidas em maiores concentrações de HCl. Para As e Se, a presença de HNO_3 no meio reduziu os sinais de emissão em comparação às soluções contendo HCl, mostrando que, para as determinações desses dois elementos, deve-se considerar o meio oxidante em que a amostra foi digerida. O trabalho visou à determinação simultânea de As, Hg e Se por VG-ICP OES e foi aplicado um procedimento comumente empregado para a redução de Se(VI) a Se(IV) envolvendo o aquecimento da solução em meio de HCl 6 mol L^{-1} . Como o objetivo foi a determinação simultânea dos três elementos, foi verificado que etapa adicional para redução de Se não prejudicou as determinações de As e Hg. O diferencial desse trabalho consistiu na geração de vapor para a determinação simultânea dos elementos com a separação gás-líquido ocorrendo dentro da câmara ciclônica. Foi utilizado o sistema convencional de introdução de amostras líquidas no ICP (nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica), sem a necessidade de qualquer dispositivo adicional para controle das soluções ou para separação da fase gasosa.

O uso de extração com ultrassom é uma possibilidade viável para os laboratórios de análise de rotina, por isso foi importante avaliar a sua aplicabilidade na extração dos analitos nas amostras de fertilizantes. Os estudos envolvendo a extração com banho e sonda ultrassônicos, utilizando soluções extratoras em meio de HNO_3 , HCl, H_3PO_4 e HBF_4 mostraram que As, Cd e Pb são os elementos mais facilmente extraídos. Não houve diferenças significativas nos resultados obtidos pelo banho e pela sonda. Quando empregado ácidos diluídos, o uso do ultrassom não influenciou consideravelmente na extração dos elementos, sendo que, o borbulhamento de ar atmosférico (sem ultrassom) foi suficiente para uma eficiência

de extração comparável aos dispositivos ultrassônicos. A utilização de pequenos volumes de ácidos concentrados (1 mL para 50 mg de amostra) e sonda ultrassônica mostrou ser adequado para melhorar a eficiência de extração, principalmente para o Ni. O HCl concentrado foi o mais apropriado para a extração dos elementos.

Para a especiação de Cr nos fertilizantes, foram avaliados todos os extratores comumente utilizados para extração da espécie Cr(VI) bem como a determinação por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível pelo método da difenilcarbazida. Na presença dos fertilizantes, não ocorreu o desenvolvimento da coloração do complexo, mesmo em amostras em que solução de Cr(VI) foi adicionado. Foram realizados estudos envolvendo estratégias para contornar as possíveis interferências do método da difenilcarbazida, como a inversão na ordem da adição dos reagentes e, além do banho termostático, banho ultrassônico foi testado durante a extração. As soluções extratoras: Na_2CO_3 0,10 mol L⁻¹; Na_2CO_3 0,28 mol L⁻¹ + NaOH 0,5 mol L⁻¹; H₂O; KH_2PO_4 0,015 mol L⁻¹ e NaOH 0,01 mol L⁻¹, foram aplicadas ao SRM® 695, MRR e à amostra de fertilizante inorgânico. Porém, não ocorreu o desenvolvimento da coloração do complexo na presença das amostras, em nenhum dos casos, independente da ordem da adição dos reagentes. Por ser uma técnica mais sensível, o GF AAS foi utilizado para a determinação de Cr após os procedimentos que visam à extração de Cr(VI). Porém, as concentrações de Cr estavam abaixo do limite de detecção do método. Como o teor de Cr(III) é obtido pela diferença entre as concentrações de Cr(VI) e crômio total determinadas, as concentrações obtidas por ICP OES e GF AAS, após extração por micro-ondas ou ultrassom, representam a espécie Cr(III).

6. Bibliografia

ABISOLO. MAPA publica a nova IN sobre contaminantes. 2016. Disponível em: < <http://abisolo.com.br/n.php?n=mapa-publica-a-nova-in-sobre-contaminantes> >. Acesso em: 19 de setembro de 2016.

AL-MASRI, M. et al. Distribution of some trace metals in Syrian phosphogypsum. **Applied Geochemistry**, v. 19, n. 5, p. 747-753, 2004.

ALBERO, B. et al. Ultrasound-assisted extraction of emerging contaminants from environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 110-118, 2015.

ALVES, E. O que significam as medidas de produtividade da agricultura? **Revista de Economia e Agronegócio-REA**, v. 8, n. 3, 2015.

ANDA. ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS. PRINCIPAIS INDICADORES DO SETOR DE FERTILIZANTES. 2016. Disponível em: < <http://anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00> >. Acesso em: 18 de Março de 2016.

ARRUDA, M. A. Z. Trends in sample preparation. New York, USA: Nova Publishers, 2007.

AYDIN, I. et al. Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazıdag, SE Anatolia, Turkey). **Microchemical journal**, v. 96, n. 2, p. 247-251, 2010.

BAÑUELOS, G. S. et al. Continued Selenium Biofortification of Carrots and Broccoli Grown in Soils Once Amended with Se-enriched *S. pinnata*. **Frontiers in Plant Science**, v. 7, 2016.

BARBOUR, R. Avaliação crítica de métodos analíticos para determinação de arsênio e mercúrio em amostras de ácido sulfúrico de uma metalurgia de cobre. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2007.

BARROS, J. A. et al. Microwave-assisted digestion using diluted acid and base solutions for plant analysis by ICP OES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 1, p. 337-343, 2016.

BARTLETT, R.; JAMES, B. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. **Journal of Environmental Quality**, v. 8, n. 1, p. 31-35, 1979.

BÉDARD, L. P.; WIEDENBECK, M. Neutron Activation Analysis, Atomic Absorption and X-Ray Fluorescence Spectrometry Review for 2003. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 29, n. 1, p. 23-25, 2005.

BERTOLO, R. A.; MARCOLAN, L. N. O.; BOUROTTE, C. L. M. Relações água-rocha e a hidrogeoquímica do cromo na água subterrânea de poços de monitoramento multiníveis de Urânia, SP, Brasil. **Geologia USP Série Científica**, v. 9, n. 2, p. 47-62, 2009.

BODE, P. et al. Neutron activation analysis: a primary (ratio) method to determine SI-traceable values of element content in complex samples. **Chimia International Journal for Chemistry**, v. 63, n. 10, p. 678-680, 2009.

BULDINI, P. L.; RICCI, L.; SHARMA, J. L. Recent applications of sample preparation techniques in food analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 975, n. 1, p. 47-70, 2002.

CAMPOS, M. L. et al. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 4, p. 361-367, 2005.

CAMPOS, V. R. Ácido Sulfúrico (CAS Nº. 7664-93-9). **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 3, p. 210-214, 2011.

CAPELO, J.; MADURO, C.; VILHENA, C. Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid-liquid extraction for elemental analysis (total content) by electrothermal atomic absorption spectrometry. An overview. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, n. 3, p. 225-232, 2005.

CARNELO, L. G. L.; DE MIGUEZ, S. R.; MARBÁN, L. Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. **Science of the Total Environment**, v. 204, n. 3, p. 245-250, 1997.

CASTILHOS, D. D. et al. Adição de cromo hexavalente no crescimento, nodulação e absorção de nutrientes em soja. **Ciência Rural**, v. 31, n. 6, p. 969-972, 2001.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2011. Disponível em: < www.cetesb.sp.gov.br >. Acesso em: 20 de Dezembro de 2011.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA DE GRÃOS. 2016. Disponível em: < <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&t=2> >. Acesso em: 18 de Março de 2016.

CORREIA, P.; NOMURA, C.; OLIVEIRA, P. Espectrometria de absorção atômica multielementar: desafios e perspectivas. **Analytica**, v. 5, p. 52-59, 2003.

CORREIA, P. R.; OLIVEIRA, P. V. Cobalt as internal standard for arsenic and selenium determination in urine by simultaneous atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 67, n. 1, p. 46-53, 2005.

CRISPINO, C. C. et al. Simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in agronomic samples by hydride generation and optical emission spectrometry. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v.10, p. 460-467, 2013.

CUNHA, R. C.; ESPÍNDOLA, C. J. A dinâmica geoeconômica recente da cadeia produtiva da soja no Brasil e no mundo. **GeoTextos**, v. 11, n. 1, 2015.

CUSTODIO, C. J. S. et al. Fatores que contribuíram para o crescimento da produtividade do milho no Brasil. **Revista Eletrônica Interdisciplinar**, v. 1, n. 15, 2016.

DE ANDRADE, J. C.; ROCHA, J. C.; BACCAN, N. Sequential spectrophotometric determination of chromium (III) and chromium (VI) using flow injection analysis. **Analyst**, v. 110, n. 2, p. 197-199, 1985.

DE BARROS, M. A. S. D. O elemento Cromo e suas características. **Litosfera**, v. 2, p. 4, 2001.

DENNAUD, J. et al. Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 56, n. 1, p. 101-112, 2001.

DI BELLA, G. et al. Mineral composition of some varieties of beans from Mediterranean and Tropical areas. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 67, n. 3, p. 239-248, 2016.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. **BNDES Setorial**, n. 24, p. 97-138, 2006.

DISSANAYAKE, C.; CHANDRAJITH, R. Phosphate mineral fertilizers, trace metals and human health. **Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka**, v. 37, n. 3, p. 153-165, 2009.

DOS SANTOS, E. J. et al. Evaluation of slurry preparation procedures for the simultaneous determination of Hg and Se in biological samples by axial view ICP OES using on-line chemical vapor generation. **Analytica Chimica Acta**, v. 548, n. 1, p. 166-173, 2005.

DUARTE, R. P. S. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos e plantas às margens de uma rodovia de tráfego intenso de veículos. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2003.

FERGUSON, J. E. Heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon, 1990.

FERREIRA, M. D. G. R. (Re) organização do espaço a partir da produção de soja: Balsas-MA. **Terra Livre**, v. 2, n. 27, p. 149-164, 2015.

FLORES, E. M. M. Microwave-assisted sample preparation for trace element determination. Newnes, 2014.

FRANCIS, M. Background Report on Fertilizer Use, Contaminants and Regulators. DIANE Publishing, 2000.

FUENTES-CID, A. et al. Comparison of two lab-made spray chambers based on MSIS™ for simultaneous metal determination using vapor generation-inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 749, p. 36-43, 2012.

GONZALEZ, K. R. Toxicologia do níquel. **Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 9, n. 2, 2016.

GOYER, R. A. Metal Toxicology: Approaches and Methods. Elsevier, 2013.

GROTTI, M.; LAGOMARSINO, C.; MAGI, E. Simultaneous determination of arsenic, selenium and mercury in foodstuffs by chemical vapour generation inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **Annali di Chimica**, v. 96, n. 11-12, p. 751-764, 2006.

GUIMARÃES, M. D. A. et al. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. **Revista Trópica-Ciências Agrárias e Biológicas**, v. 2, p. 58-68, 2008.

HARASIM, P.; FILIPEK, T. Nickel in the environment. **Journal of Elementology**, v. 20, n. 2, 2015.

HAZER, O.; KARTAL, Ş.; TOKALIOĞLU, Ş. Atomic absorption spectrometric determination of Cd (II), Mn (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) ions in water, fertilizer and tea samples after preconcentration on Amberlite XAD-1180 resin loaded with I-(2-pyridylazo)-2-naphthol. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 64, n. 6, p. 609-614, 2009.

HERNÁNDEZ, T. et al. Towards a more sustainable fertilization: combined use of compost and inorganic fertilization for tomato cultivation. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 196, p. 178-184, 2014.

HETTICK, B. E. et al. Arsenic: A Review of the Element's Toxicity, Plant Interactions, and Potential Methods of Remediation. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 63, n. 32, p. 7097-7107, 2015.

HU, Y. et al. Effect of selenium fertilization on the accumulation of cadmium and lead in rice plants. **Plant and soil**, v. 384, n. 1-2, p. 131-140, 2014.

IYENGAR, G. V.; SUBRAMANIAN, K. S.; WOITTIEZ, J. R. Element Analysis of Biological Samples: Principles and Practices. CRC Press, 1997.

JIAO, J.; DU, P.; LANG, C. Nutrient concentrations and fluxes in the upper catchment of the Miyun Reservoir, China, and potential nutrient reduction strategies. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, n. 3, p. 1-15, 2015.

JYOTHI, N. R. et al. Analysis and Speciation of Chromium in Environmental Matrices by Various Analytical Techniques-A Review. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 8, p. 4125, 2013.

KAISER, J. et al. Trace elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy—biological applications. **Surface Science Reports**, v. 67, n. 11, p. 233-243, 2012.

KLEIN, C.; DUTROW, B. Manual de ciência dos minerais. Bookman Editora, 2009.

KÖLELI, N. Speciation of chromium in 12 agricultural soils from Turkey. **Chemosphere**, v. 57, n. 10, p. 1473-1478, 2004.

KRIVAN, V. et al. Radiotracer error-diagnostic investigation of selenium determination by hydride-generation atomic absorption spectrometry involving treatment with hydrogen peroxide and hydrochloric acid. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 8, p. 1703-1706, 1985.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar. 2016. 572 p.

KWAN, W.-O.; KOWALSKI, B. R.; SKOGERBOE, R. K. Pattern recognition analysis of elemental data. Wines of *Vitis vinifera* cv Pinot Noir from France and the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 27, n. 6, p. 1321-1326, 1979.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. D. V.; MELAMED, R.; DE FIGUEIREDO NETO, J. Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade. Centro de Tecnologia Mineral-CETEM/MCT, 2009.

LEE, B. et al. Factors influencing heavy metal distribution in six Oklahoma benchmark soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 61, n. 1, p. 218-223, 1997.

LEITA, L. et al. Influence of inorganic and organic fertilization on soil microbial biomass, metabolic quotient and heavy metal bioavailability. **Biology and Fertility of Soils**, v. 28, n. 4, p. 371-376, 1999.

LEITE, D. P. Estudo de métodos para a determinação de As, Cd, Pb, Cr e Se em fertilizantes base orgânica por AAS e ICP OES. Dissertação de Mestrado Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

LI, Y.-X.; CHEN, T.-B. Concentrations of additive arsenic in Beijing pig feeds and the residues in pig manure. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 45, n. 4, p. 356-367, 2005.

LIMA, A. F. et al. Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determinations. **Applied Acoustics**, v. 103, p. 124-128, 2016.

LIMA, A. F.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. Alternative analytical method for metal determination in inorganic fertilizers based on ultrasound-assisted extraction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1519-1524, 2011.

LIMA, É. C. et al. Comparison of ultrasound-assisted extraction, slurry sampling and microwave-assisted digestion for cadmium, copper and lead determination in biological and sediment samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, n. 8, p. 995-1000, 2000.

LOSFELD, G. et al. Leaf-age and soil-plant relationships: key factors for reporting trace-elements hyperaccumulation by plants and design applications. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 8, p. 5620-5632, 2015.

LU, S. et al. Comparison of trace element emissions from thermal treatments of heavy metal hyperaccumulators. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 9, p. 5025-5031, 2012.

LU, Y.; RIYANTO, N.; WEAVERS, L. K. Sonolysis of synthetic sediment particles: particle characteristics affecting particle dissolution and size reduction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, n. 4, p. 181-188, 2002.

LUZ, M. S.; NASCIMENTO, A. N.; OLIVEIRA, P. V. Fast emulsion-based method for simultaneous determination of Co, Cu, Pb and Se in crude oil, gasoline and diesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 115, p. 409-413, 2013.

MACEDO, S. M. et al. Determination of total arsenic and arsenic (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG-AAS after multivariate optimization based on Box-Behnken design. **Talanta**, v. 80, n. 2, p. 974-979, 2009.

MACKEY, E. et al. Development and certification of the new SRM 695 trace elements in multi-nutrient fertilizer. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 7, p. 2401-2409, 2007.

MANNING, T. J.; GROW, W. R. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **The Chemical Educator**, v. 2, n. 1, p. 1-19, 1997.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 27, DE 5 DE JUNHO DE 2006., 2006. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/> >. Acesso: 23 de dezembro de 2011.

MAR, S. S.; OKAZAKI, M. Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer. **Microchemical journal**, v. 104, p. 17-21, 2012.

MARSCHNER, H. **Marschner's mineral nutrition of higher plants**. Academic press, 2011.

MARTIN, M. J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. Characterization of green coffee varieties according to their metal content. **Analytica chimica acta**, v. 358, n. 2, p. 177-183, 1998.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 251-156, 2000.

MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A. Especificação de cromo em cimentos e derivados de cimento brasileiros. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2094-2097, 2009.

MATTIAS, J. L. Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina. **Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina**, 2006.

MCLAUGHLIN, M. J.; PARKER, D.; CLARKE, J. Metals and micronutrients—food safety issues. **Field crops research**, v. 60, n. 1, p. 143-163, 1999.

MELLIS, E. V.; CRUZ, M. C. P. D.; CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Scientia Agricola**, v. 61, n. 2, p. 190-195, 2004.

MERMET, J.-M.; POUSSEL, E. ICP emission spectrometers: 1995 analytical figures of merit. **Applied Spectroscopy**, v. 49, n. 10, p. 12A-18A, 1995.

MESKO, M. F. et al. Halogen determination in food and biological materials using plasma-based techniques: challenges and trends of sample preparation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 6, p. 1243-1261, 2016.

MESTER, Z.; STURGEON, R. Solid phase microextraction as a tool for trace element determination. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 41, n. 3, p. 371-391, 2003.

MONTASER, A. Inductively coupled plasma mass spectrometry. John Wiley & Sons, 1998.

NAOZUKA, J.; OLIVEIRA, P. V. Minimization of sample pretreatment for Al, Cu and Fe determination in coconut water by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 3, p. 521-526, 2006.

NAVARRO-ALARCON, M.; CABRERA-VIQUE, C. Selenium in food and the human body: a review. **Science of the total environment**, v. 400, n. 1, p. 115-141, 2008.

NOGUEIRA, A. et al. Embrapa's experience in the production and development of agriculturereference materials. 8th Brazilian Congress on Metrology, Bento Gonçalves/RS, 2015.

NOLASCO, C. L.; LAHSEN, M.; OMETTO, J. P. H. B. Segurança Alimentar e Mudanças Ambientais Globais: uma análise crítica no contexto da sociedade brasileira. **Sustentabilidade em Debate**, v. 7, n. 1, p. 29-43, 2016.

OLIVEIRA, M. S. O mercado exportador do sistema agroindustrial alimentar e sua influência para a economia nacional. Araxa, MG, 2009.

OLYMPIO, K. P. et al. Surface dental enamel lead levels and antisocial behavior in Brazilian adolescents. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 32, n. 2, p. 273-279, 2010.

OTERO, N. et al. Fertiliser characterisation: major, trace and rare earth elements. **Applied geochemistry**, v. 20, n. 8, p. 1473-1488, 2005.

PATRIARCA, M. et al. Recent developments in trace element analysis in the prevention, diagnosis, and treatment of diseases. **Microchemical Journal**, v. 59, n. 2, p. 194-202, 1998.

PEREIRA, C. D. et al. Aerosol generation of As and Se hydrides using a new Flow Blurring® multiple nebulizer for sample introduction in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 112, p. 82-86, 2014.

PETTINE, M.; CAPRI, S. Digestion treatments and risks of Cr (III)–Cr (VI) interconversions during Cr (VI) determination in soils and sediments—a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 540, n. 2, p. 231-238, 2005.

POHL, P.; LESNIEWICZ, A.; ZYRNICKI, W. Determination of As, Bi, Sb and Sn in conifer needles from various locations in Poland and Norway by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 83, n. 11, p. 963-970, 2003.

POHL, P.; STURGEON, R. E. Simultaneous determination of hydride- and non-hydride-forming elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1376-1389, 2010.

POUSSEL, E.; MERMET, J.-M. Simultaneous measurements of signal and background in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: effects on precision, limit of detection and limit of quantitation. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 51, n. 1, p. 75-85, 1996.

RESANO, M.; ARAMENDÍA, M.; BELARRA, M. A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 12, p. 2229-2250, 2014.

RISNES, A.; LUND, W. Comparison of systems for eliminating interferences in the determination of arsenic and antimony by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 11, n. 10, p. 943-948, 1996.

RODELLA, A. A. Regulation of contaminant contents in fertilizers: a case study. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 5, p. 797-801, 2005.

RODRIGUES, S. et al. Hg transfer from contaminated soils to plants and animals. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, n. 1, p. 61-67, 2012.

RODRIGUEZ, J. et al. Effects of elevated CO₂ concentrations and fly ash amended soils on trace element accumulation and translocation among roots, stems and seeds of Glycine max (L.) Merr. **Journal of hazardous materials**, v. 187, n. 1, p. 58-66, 2011.

ROLKA, E. Effect of soil contamination with cadmium and application of neutralizing substances on the yield of oat (*Avena sativa* L.) and the uptake of cadmium by this crop. **Journal of Elementology**, v. 20, n. 4, 2015.

ROS, G. et al. Selenium fertilization strategies for bio-fortification of food: An agro-ecosystem approach. **Plant and Soil**, p. 1-14, 2016.

ROY, M.; MCDONALD, L. M. Metal Uptake in Plants and Health Risk Assessments in Metal-Contaminated Smelter Soils. **Land Degradation & Development**, v. 26, n. 8, p. 785-792, 2015.

SANTOS, A. D. et al. Distribuição e biodisponibilidade de cromo em solos contaminados por resíduos de couro. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1693-1697, 2009.

SANTOS JÚNIOR, D. S. et al. Currents on ultrasound-assisted extraction for sample preparation and spectroscopic analytes determination. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 41, n. 3, p. 305-321, 2006.

SCHRODER, J.; ZHANG, H. Using the multimode sample introduction system (MSIS) for low level analysis of arsenic and selenium in water. **Soil Science Society of America Journal**, v. 73, n. 6, p. 1804-1807, 2009.

SILVA, F. V. et al. Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 1905-1913, 2002.

SKOOG, D. A. et al. Fundamentos de química analítica. Thomson Madrid, 2005.

SOODAN, R. K. et al. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: a tabulated review. **Talanta**, v. 125, p. 405-410, 2014.

SOUZA, A. L. et al. A green method for the simultaneous determination of Cd and Pb in soil and sediment by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 5, n. 8, p. 2059-2063, 2013.

SOUZA, A. L. D. Determinação simultânea de Cd/Pb em cimento usando TI como padrão interno e de Cr/Mn em alumina por espectrometria de absorção atômica com amostragem de suspensão. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SOUZA, S. D. O. et al. Simultaneous determination of macronutrients, micronutrients and trace elements in mineral fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 96, p. 1-7, 2014.

STEPAN, M. et al. Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 56, n. 4, p. 443-453, 2001.

SZYNKOWSKA, M. et al. Toxic metal distribution in rural and urban soil samples affected by industry and traffic. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 18, n. 6, p. 1141-1150, 2009.

TAKASE, I. et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, n. 6/B, p. 1132-1144, 2002.

TAVARES, A. D. Determinação de Cádmio e Chumbo em Alimentos e Bebidas. **Talanta**, v. 76, p. 627-634, 2008.

TAYLOR, A. et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 3, p. 554-596, 2016.

THOMSEN, V.; ROBERTS, G.; BURGESS, K. The Concept of Background Equivalent Concentration in Spectrochemistry-The authors explain why the concept of spectral background radiation and its quantification in the background. **Spectroscopy-Eugene**, v. 15, n. 1, p. 33-37, 2000.

TIAN, H. et al. Quantitative assessment of atmospheric emissions of toxic heavy metals from anthropogenic sources in China: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and control policies. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 17, p. 10127-10147, 2015.

TÓTH, G. et al. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. **Environment International**, v. 88, p. 299-309, 2016.

UNCETA, N. et al. Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, n. 3, p. 1097-1111, 2010.

USEPA. Environmental Protection Agency. Waste-derived Fertilizers ; EPA530-F-97-053., 1997.

USEPA3060A. Method 3060A: Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium: US Government Printing Office Washington, DC - United States Environmental Protection Agency, 1996.

USEPA 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC USA 1995.

USEPA 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC USA1996.

VALIELA, I. et al. Eutrophication of Cape Cod estuaries: Effect of decadal changes in global-driven atmospheric and local-scale wastewater nutrient loads. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, n. 1, p. 309-315, 2016.

VAN KAUWENBERGH, S. Mineralogy and characterization of phosphate rock. Direct application of phosphate rock and appropriate technology fertilizers in Asia—what hinders acceptance and growth, p. 29-47, 1995.

VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C. B. Modern methods for trace element determination. John Wiley & Sons, 1997.

VIARO, R. S.; VIARO, M. S.; FLECK, J. A Importância Bioquímica do Selênio Para o Organismo Humano. **Disciplinarum Scientia Saúde**, v. 2, n. 1, p. 17-21, 2016.

VOGEL, A. I. Química Analítica Qualitativa/Arthur I. Vogel;[tradução por Antonio Gimeno da] rev. por G. Svehla: São Paulo: Mestre Jou1981.

WEIBEL, G. et al. Influence of sample matrix on the alkaline extraction of Cr (VI) in soils and industrial materials. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 7, p. 1-14, 2016.

WELNA, M.; SZYMZYCHA-MADEJA, A.; POHL, P. Improvement of Determination of Trace Amounts of Arsenic and Selenium in Slim Coffee Products by HG-ICP-OES. **Food Analytical Methods**, v. 7, n. 5, p. 1016-1023, 2014.

WELZ, B. et al. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry: what can we expect? **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 220-229, 2003.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic Absorption Spectrometry. Third Edition. John Wiley & Sons, 1999.

YALLOUZ, A.; CAMPOS, R. C.; LOUZADA, A. Níveis de mercúrio em atum sólido enlatado comercializado na cidade do Rio de Janeiro. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, p. 1-4, 2001.