

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

FERNANDA FERREIRA THIENGO

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS VISANDO À
DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE) POR TÉCNICAS
ESPECTROMÉTRICAS**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP São Paulo

Data do Depósito na SPG:

10/01/2023

FERNANDA FERREIRA THIENGO

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS VISANDO À
DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE) POR TÉCNICAS
ESPECTROMÉTRICAS**

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

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Cassiana Seimi Nomura

São Paulo

2023

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

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

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

Thiengo, Fernanda Ferreira
T434d Desenvolvimento de métodos visando à determinação
elementar em lodo de estação de tratamento de esgoto
(ETE) por técnicas espectrométricas / Fernanda
Ferreira Thiengo. - São Paulo, 2023.

110 p.

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

Orientador: Nomura, Cassiana Seimi

1. Espectrometria atômica. 2. LIBS. 3. WD XRF. 4.
Lodo. 5. Calibração. I. T. II. Nomura, Cassiana
Seimi, orientador.

"Desenvolvimento de métodos visando à determinação elementar em lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) por técnicas espectrométricas"

FERNANDA FERREIRA THIENGO

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

APROVADO(A) POR:

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

Prof. Dr. Fabio Rodrigo Piovezani Rocha (por videoconferência)
CENA - USP

Profa. Dra. Edilene Cristina Ferreira (por videoconferência)
IQ – UNESP - ARARAQUARA

SÃO PAULO
31 de março de 2023

*Ao meu esposo
Humberto pelo amor,
compreensão e apoio
incansável.*

Dedico

*À Profa. Dra. Cassiana
Seimi Nomura pela
excelente orientação e
confiança.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura pela amizade, disponibilidade, confiança e incentivo que foram fundamentais para realizar e prosseguir este estudo. Saliento a sua excelente orientação, o apoio incondicional prestado, as críticas construtivas, as discussões e reflexões que foram fundamentais e contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao meu amado esposo Humberto por estar sempre presente, me apoiando, incentivando e torcendo por mim, pelo amor, carinho, cumplicidade e paciência.

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

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

À Dra. Danielle Polidorio Intima, da SABESP, pela ideia inicial do projeto, pela confiança em desenvolvê-lo e pela imprescindível colaboração nesse trabalho.

Ao Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT), em especial ao prof. Dr. Maciel Santos Luz e à sua incrível equipe, pela parceria, disponibilidade e valiosos ensinamos.

Aos amigos que fazem ou fizeram parte do Grupo de Análises e Pesquisas em Espectrometria (GAPE) pela amizade, convívio, pelas experiências compartilhadas e sobretudo por tornarem mais fácil e prazerosa a conclusão desse desafio.

Aos amigos e familiares do Rio de Janeiro, que mesmo com a distância continuam me apoiando.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida (88887.602449/2021-00). À CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

À todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente na realização desse trabalho e no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Muito obrigada!

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos
não é senão uma gota de água no mar. Mas o
mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”*

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

THIENGO, F. F. **Desenvolvimento de métodos visando à determinação elementar em lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) por técnicas espectrométricas.** 2023. 103 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O lodo proveniente de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) pode conter em sua composição uma ampla variedade de compostos inorgânicos, incluindo macro e micronutrientes, e elementos potencialmente tóxicos. A disposição final do lodo residual da ETE é considerada um sério problema ambiental devido aos riscos que este material acarreta. Dentre as possíveis formas de reutilização/reciclagem do lodo, destaca-se a sua aplicação como fertilizante por estar associado a melhorias nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, resultando em aumento da produtividade agrícola. O controle de qualidade deste material, voltado para a determinação elementar, reside majoritariamente na prévia conversão em solução por meio de digestão ácida. Entretanto, etapas como essa ocasionam uma maior geração de resíduos tóxicos e menor frequência analítica, podendo ainda acometer a precisão e exatidão da análise. Nesse caso, o uso de métodos que permitam a análise direta de sólidos, com pouco ou nenhum pré-tratamento de amostra são vantajosos. A fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WD XRF) e a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) são métodos analíticos promissores que vêm despertando grande interesse na análise direta de diferentes tipos de amostra. Os desafios desses métodos, no entanto, envolvem a realização de análises quantitativas em matrizes complexas como o lodo de ETE, sendo imprescindível a avaliação de estratégias de calibração adequadas para alcançar resultados de qualidade. Esse trabalho visou ao desenvolvimento de método de análise direta de lodo em amostra de lodo de ETE, cedida pela SABESP. A amostra foi submetida a procedimentos de secagem, moagem e peneiramento obtendo-se subamostras do lodo em dois tamanhos de partícula, $< 50 \mu\text{m}$ e $< 100 \mu\text{m}$. Visando à determinação de elementos potencialmente tóxicos (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Mo, Pb, Se e Zn), e de macronutrientes (Ca, Fe, K, Mg e P), as subamostras foram analisadas por ICP OES para estabelecimento de valores de referência, e posteriormente por WD XRF e LIBS na forma de pastilhas prensadas. Para a análise por LIBS, quatro estratégias de calibração foram empregadas e para WD XRF, apenas uma estratégia. A calibração externa (CE) apresentou maiores erros relativos ($> 100\%$) para LIBS e WD XRF. A normalização com padrão interno (NPI) utilizando o carbono melhorou a exatidão do método, já que variações instrumentais e interferências de matriz foram minimizadas. A calibração multi-energia (MEC) viabilizou a determinação do Ca, Fe e Mg, porém a necessidade de monitorar mais de 3 comprimentos de onda inviabilizou a sua aplicação à determinação de Zn, Cu e K. A calibração por variação do número de pulsos (SRC) foi a que apresentou os melhores resultados viabilizando a determinação de Ca, Fe, Zn e Mg no lodo.

Palavras-chave: espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser, fluorescência de raios x por dispersão em comprimento de onda, lodo, calibração multi-energia, calibração por variação de número de pulsos.

ABSTRACT

THIENGO, F. F. **Development of methods aimed at elemental determination in sludge from sewage treatment plant (ETE) by spectrometric techniques.** 2023. 101 p. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The sludge from a sewage treatment station may contain a variety of inorganic compounds, including macro and micronutrients, as well as potentially toxic elements. The final disposal of ETE residual sludge is a serious environmental issue. The reuse/recycling of sludge involves the application as a fertilizer aiming at improvements in physical, chemical and biological properties of the soil, resulting in increased crop productivity. But for that, quality control is needed. Sludge chemical analysis, especially elemental determination often involves sample acid decomposition, which generates toxic wastes, decrease the analytical throughput, and may affect precision and accuracy. For these reasons, methods of direct analysis of solids, with minimum or no pretreatment are advantageous. Wavelength scattering X-ray fluorescence (WD XRF) and laser-induced plasma optical emission spectrometry (LIBS) are promising analytical methods that have attracted great interest in the direct analysis of different types of samples. The main challenge of these methods, however, is the difficult of performing quantitative analyzes due to the strong matrix effects caused by complex matrices such as the sludge. Thus, appropriate calibration approaches are imperative to achieve accurate analytical results. This work aimed at the development of a method for direct analysis of sludge provided by Basic Sanitation Company of São Paulo. The sample was submitted to drying, grinding and sieving procedures, obtaining two subsamples which particle sizes $< 50 \mu\text{m}$ and $< 100 \mu\text{m}$. In order to determine potentially toxic elements (As, Ba, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb), micro (Cu, Mo, Se, Zn) and macronutrients (Ca, Fe, K, Mg and P), the subsamples were analyzed by ICP OES to establish reference values. Direct analysis by WD XRF and LIBS were carried out in pressed powder sample pellets. For LIBS analysis, four calibration approaches were evaluated and for WD XRF, one approach. External standard calibration (EC) showed higher relative errors ($> 100\%$) for LIBS and WD XRF. Normalization with an internal standard (NPI) using carbon emission line yielded accurate results as instrumental variations and matrix effects were minimized. The multi-energy calibration (MEC) enabled determination of Ca, Fe and Mg, however the need of monitoring 3 wavelengths made its application unfeasible for Zn, Cu and K determination. On the other hand, (SRC) presented the best results, enabling the determination of Ca, Fe, Zn and Mg in the sludge, using only one standard for calibration.

Keywords: laser-induced plasma optical emission spectrometry, wavelength-scattered X-ray fluorescence, sludge, multi-energy calibration, slope ratio calibration.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

CE	Calibração Externa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRM	Material de Referência Certificado, em inglês <i>Certified Reference Material</i>
ED XRF	Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, em inglês <i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy</i>
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
ETV	Vaporização Eletrotérmica, em inglês <i>Electrothermal Vaporization</i>
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, em inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite, em inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICCD	Dispositivo de Carga Acoplada Intensificada, em inglês <i>Intensified Charge-Coupled Device</i>
ICP-MS	Espectrometria de Massas em Plasma Acoplado Indutivamente, em inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado, em inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
INAA	Análise por Ativação Neutrônica Instrumental, em inglês <i>Instrumental Neutronic Activation Analysis</i>
LA	Ablação a Laser, em inglês <i>Laser Ablation</i>
LASER	Em inglês <i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LIBS	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser, em inglês <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>

MEC	Calibração Multi-energia, em inglês <i>Multi-energy Calibration</i>
NPI	Normalização com padrão interno
PNSB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
SABESP	Companhia de Saneamento Básicos do Estado de São Paulo
SRC	Calibração por Número de Pulsos, em inglês <i>Slope Ratio Calibration</i>
SS OES	Espectrometria de Emissão Óptica em Fonte de Arco ou Centelha, em inglês <i>Arc /Spark Optical Emission spectrometry</i>
T XRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, em inglês <i>Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry</i>
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, em inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>
XRF	Fluorescência de Raios X, em inglês <i>X-ray Fluorescence</i>
WD XRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda, em inglês <i>Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence</i>
YAG	Em inglês <i>Ytrium Aluminium Garnet</i>
μ-XRF	Micro análise por Fluorescência de Raios X, em inglês <i>Micro X-ray Fluorescence</i>

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Formas de disposição final do lodo em um cenário internacional.	28
Figura 2. Número de publicações com títulos e tópicos, por ano, segundo uma busca por “Laser Induced Breakdown Spectroscopy” realizada na Web of Science	34
Figura 3. Representação da instrumentação de um espectrômetro LIBS.	35
Figura 4. Sequência de eventos entre a incidência do pulso de laser e o decaimento do plasma.....	37
Figura 5. Representação do fenômeno de fluorescência de raios X.....	38
Figura 6. Representação simplificada dos componentes de um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda.....	40
Figura 7. Número de publicações com títulos e tópicos por ano, segundo uma busca por “Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence” realizada na Web of Science	41
Figura 8. Exemplo de integração do sinal analítico realizada no software Clarity.	51
Figura 9. Espectro obtido na análise semiquantitativa da pastilha prensada com lodo < 50 µm e lodo < 100 µm.	63
Figura 10. Espectros de emissão obtidos por LIBS para pastilhas prensadas contendo 100% m/m de lodo < 50 µm e lodo < 100 µm.	68
Figura 11. Espectro contendo todas as linhas de emissão com os seus respectivos elementos identificados.	70
Figura 12. Perfis dos sinais de emissão para Ca (I)422,63 nm; Zn (II)202,53; Fe (I)438,30; Ba (II)455,37; K (I)766,63 nm; Mg (I)517,24 nm; C (I)193,16 nm; e Cu (I)324,77 nm; na amostra prensada de Lodo < 50 um, utilizando celulose como aglutinante.	71
Figura 13. Pastilhas prensadas com 70; 80; e 100% m/m de lodo < 50 um.	72
Figura 14. Influência do tempo de atraso na intensidade de emissão, na área integrada e no SBR para Ca (I) 422,63 nm; Fe (I)438,30 nm; Zn (II)202,53 nm; e Cu (I)324,77 nm, na pastilha prensada de 70% m/m de Lodo < 50 um.....	73
Figura 15. Influência do tempo de atraso na intensidade de emissão, na área integrada e no SBR para Ba (II)455,37 nm; Mg (I)284,24 nm; e K (I)766,63 nm, na pastilha prensada de 70% m/m de Lodo < 50 um.	74
Figura 16. Evolução temporal do plasma em um sistema LIBS nanosegundos.	75
Figura 17. Influência do número de pulsos de laser na intensidade de emissão, na área integrada e no SBR para Ca (I) 422,63 nm; Fe (I)438,30 nm; Zn (II)202,53 nm; e Cu (I)324,77 nm, na amostra prensada de 70% m/m de Lodo < 50 um.	76

Figura 18. Influência do número de pulsos de laser na intensidade de emissão, na área integrada e no SBR para Ba (II)455,37 nm; Mg (I)284,24 nm; e K (I)766,63 nm, na pastilha prensada de 70% m/m de Lodo < 50 um.	77
Figura 19. Influência do diâmetro de focalização na intensidade de emissão, na área integrada e no SBR para Ca (I) 422,63 nm; Fe (I)438,30 nm; Zn (II)202,53 nm; e Cu (I)324,77 nm, na amostra prensada de 70% m/m de Lodo < 50 um.	78
Figura 20. Influência do diâmetro de focalização na intensidade de emissão, na área integrada e no SBR para Ba (II)455,37 nm; Mg (I)284,24 nm; e K (I)766,63 nm, na amostra prensada de 70% m/m de Lodo < 50 um.	79
Figura 21. Sistema óptico de focalização do feixe em LIBS.....	80
Figura 22. Influência da energia do pulso de laser na intensidade de emissão, na área integrada e no SBR para Ca (I) 422,63 nm; Fe (I)438,30 nm; Zn (II)202,53 nm; e Cu (I)324,77 nm, na amostra prensada de 70% m/m de Lodo < 50 um.	81
Figura 23. Influência da energia do pulso de laser na intensidade de emissão, na área integrada e no SBR para Ba (II)455,37 nm; Mg (I)284,24 nm; e K (I)766,63 nm, na amostra prensada de 70% m/m de Lodo < 50 um.	82
Figura 24. Antes e depois da otimização dos parâmetros instrumentais para o Ca (I)422,63 nm.	83
Figura 25. Curvas de calibração de multi-energia plotadas para o Ca no lodo < 50 µm com todas as linhas de emissão e sem as linhas com interferência espectral; espectros de emissão das linhas 422,630 nm e 866,240 nm.	88
Figura 26. Espectro de emissão de Ca (I)422,63 nm obtido na análise da pastilha de lodo < 50 µm e de CRM029 utilizado como padrão de calibração, em função do número de pulsos de laser.....	91
Figura 27. Curvas de calibração da subamostra de lodo < 50 µm e do CRM029, referentes a Ca (I)422,63 nm; Fe (I)302,08 nm; Zn (II) 202,53 nm; Ba (II)455,37 nm; Mg (I)518,34 nm; K (I)770,01 nm.	93
Figura 28. Espectros de emissão da análise do lodo < 50 µm, do SRM695 e do CRM029, e suas respectivas frações mássicas, referentes a Ca (I)422,63 nm; Fe (I)302,08 nm; e Zn (II)202,53 nm.....	96
Figura 29. Comparação entre os resultados da CE, NPI, MEC e SRC, na determinação de Ca, Fe, Mg, K, Zn, Cu, e Ba, na análise das duas subamostras de lodo por LIBS.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teores de nutrientes e de substâncias inorgânicas de lodo de diferentes estações de tratamento de esgoto.....	24
Tabela 2. Características de operação do ICP OES.....	48
Tabela 3. Elementos e seus respectivos ângulos utilizados na análise por WD XRF.	50
Tabela 4. Parâmetros de análise de amostra de Bauxita por LIBS.....	51
Tabela 5. Velocidade de deslocamento da amostra e comprimento da linha de ablação empregados para otimização do número de pulsos.	52
Tabela 6. Análise univariada para a determinação da condição instrumental otimizada em medições quantitativas por LIBS.	53
Tabela 7. Resultados da análise por ICP OES das duas subamostras do lodo, dos materiais de referência certificados, dos testes de adição e recuperação, e dos limites de detecção e quantificação.....	57
Tabela 8. Coeficientes de determinação e equações de calibração obtidas na análise por ICP OES.....	58
Tabela 9. Comparativo entre os valores limites estabelecidos pela CONAMA nº 498/20 e o encontrado na análise por ICP OES.....	60
Tabela 10. Resultados da análise das duas subamostras do lodo e dos materiais de referência certificados após decomposição ácida por WD XRF.....	61
Tabela 11. Coeficientes de determinação e equações de calibração obtidas na análise por WD XRF.....	62
Tabela 12. Análise semiquantitativa das pastilhas prensadas das duas subamostras do lodo por WDXRF.	64
Tabela 13. Resultados obtidos pela calibração externa para as duas subamostras de lodo analisadas por WD XRF.....	66
Tabela 14. Elementos e suas linhas de emissão identificadas de acordo com o banco de dados do NIST e do <i>Clarity</i>	69
Tabela 15. Determinação de Ca, Fe, Zn, Cu, Ba, Mg e K em lodo (< 50 µm) por LIBS por meio da calibração externa e normalização com padrão interno.....	85
Tabela 16. Determinação de Ca, Fe, Zn, Cu, Ba, Mg e K em lodo (< 100 µm) por LIBS por meio da calibração externa e normalização com padrão interno.....	86
Tabela 17. Parâmetros das curvas de calibração MEC obtidas para as duas subamostras de lodo.....	89
Tabela 18. Resultados obtidos pela calibração multi-energia para as duas subamostras do lodo.	90

Tabela 19. Resultados da SRC aplicada às duas subamostras de lodo.	94
--	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	199
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	222
2.1. Lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE)	22
2.1.1. <i>Composição e obtenção do lodo de ETE</i>	23
2.1.2. <i>Formas de disposição do lodo de ETE</i>	26
2.1.3. <i>Uso do lodo no solo</i>	29
2.2. Análise direta de sólidos	32
2.2.1. <i>Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS)</i>	33
2.2.2. <i>Fluorescência de raios X (XRF)</i>	37
2.2.2.1. <i>Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WD XRF)</i>	39
2.2.3. <i>Dificuldades da análise direta de sólidos</i>	41
3. OBJETIVOS	44
4. EXPERIMENTAL	45
4.1. Materiais e reagentes	45
4.2. Instrumentação	45
4.3. Procedimentos	47
4.3.1. <i>Preparo de amostra</i>	47
4.3.2. <i>Análise Instrumental</i>	48
4.3.2.1. <i>Espectrometria de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES)</i>	48
4.3.2.2. <i>Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WD XRF)</i>	49
4.3.2.3. <i>Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS)</i>	50
4.3.2.4. <i>Estratégias de calibração</i>	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1. Umidade	56
5.2. Espectrometria de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	56
5.3. Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF)	60
5.3.1. <i>Análise após decomposição ácida</i>	61
5.3.2. <i>Análise direta</i>	62

5.4. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)	67
5.4.1. <i>Identificação das linhas espectrais</i>	68
5.4.2. <i>Avaliação proporção de aglutinante</i>	70
5.4.3. <i>Otimização dos parâmetros instrumentais</i>	722
5.4.4. <i>Análise quantitativa - Estratégias de calibração</i>	83
5.4.4.1. Calibração externa (CE) e normalização com padrão interno (NPI).....	84
5.4.4.2. Calibração multi-energia (MEC).....	87
5.4.4.3. Calibração por variação de número de pulsos (SRC).....	91
6. CONCLUSÃO	98
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	1000

1. INTRODUÇÃO

Uma estação de tratamento de esgoto (ETE) fornece um importante serviço ambiental à sociedade por coletar e tratar milhões de litros de esgoto gerados diariamente, evitando assim que este material atinja os corpos hídricos. Como resultado do tratamento de esgotos tem-se a água tratada que tem seu destino adequado e o lodo residual que permanece nas estações de tratamento [ABREU *et al.*, 2017].

A disposição final do lodo residual proveniente das ETES, é considerada um grave problema ambiental de âmbito mundial [COSTA, 1995], e é crescente a preocupação com a gestão de resíduos do saneamento. O tema foi abordado na Agenda 21 da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento. Em seu capítulo 21 sobre manejo ambientalmente saudável dos resíduos sólidos e questões relacionadas com os esgotos, estabelece que a reutilização e reciclagem dos resíduos devem ser uma das quatro principais áreas de programas relacionados ao manejo de resíduos [ONU, 1992]. Dentre as diversas possibilidades para a disposição final de lodos residuais, tem-se a incorporação em materiais de construção civil, a conversão termoquímica, a disposição em aterros sanitários e a aplicação controlada no solo como fertilizante e/ou condicionador de solo [ZOMER *et al.*, 2018].

O uso agrícola do lodo residual oferece diversas vantagens, tanto para o agricultor quanto para o meio ambiente, tendo como benefício a melhoria das propriedades físicas, químicas e biológica do solo, bem como o aumento da produtividade, fazendo com que as plantas otimizem o uso da matéria orgânica fornecida pelo mesmo, diminuindo os gastos utilizados em fertilizantes e/ou condicionadores de solo [IKEGAMI E PINTO, 2019]. Tal vantagem se deve ao fato de que este material possui elevado potencial agrônômico, rico em matéria orgânica e nutrientes, como nitrogênio, fósforo e potássio, além de cálcio, ferro e magnésio [PEDROZA *et al.*, 2006; TAMANINI *et al.*, 2008].

Contudo, o uso de lodos no solo acarreta alguns riscos potenciais associados à presença de contaminantes, como elementos potencialmente tóxicos, compostos orgânicos tóxicos e de microrganismos patogênicos, aspectos que devem ser levados em consideração para uma utilização segura deste subproduto como um condicionador do solo e/ou como fertilizantes para

diversas culturas [SOLER-ROVIRA *et al.*, 1996]. Por esse motivo, o conhecimento acerca da sua composição é fundamental no controle ambiental para assegurar que ela se encontra de acordo com as normas vigentes para as aplicações almejadas.

A caracterização química elementar deste material tem sido realizada empregando-se diferentes métodos espectrométricos, incluindo a espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de absorção atômica, com chama (F AAS) ou com forno de grafite (GF AAS) [RADOJEVIC E BASHKIN, 2006]. Para isso, se faz necessária a conversão das amostras em solução anteriormente à análise instrumental, o que acarreta em maior custo na análise, maior geração de resíduo, menor frequência analítica e maior manipulação da amostra levando a maiores riscos de introduzir erros nas análises por perda de analitos por evaporação e contaminação. Portanto, a possibilidade de realizar análises diretas com mínima manipulação e sem geração de resíduos tóxicos se mostra vantajosa. Dentre os métodos analíticos que viabilizam a análise direta de amostras sólidas, destacam-se a fluorescência de raios X (XRF) e a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS).

A LIBS emprega um feixe de laser para promover a vaporização direta (ablação) das amostras sólidas e subsequente excitação dos átomos, íons e fragmentos moleculares presentes no micro plasma induzido durante a ablação. A radiação emitida por esse plasma fornece as “assinaturas espectrais” da composição química das amostras [ANABITARTE, COBO E LOPEZ-HIGUERA, 2012; SENESI, 2009; ALVES, 2016]. LIBS possui como característica a capacidade de realizar análises diretas de amostras sólidas, é multi-elementar e a característica microanalítica a torna quase não destrutiva. Além disso, existem instrumentos portáteis que possibilitam o seu uso em análises remotas ou de campo. Por todas essas características, LIBS é considerado um dos métodos mais versáteis e muito explorado pela comunidade científica mundial [COSTA *et al.*, 2019].

Uma técnica analítica que vem sendo utilizada para a análise direta de diversos tipos de amostras é a XRF, cujas medidas baseiam-se nas intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra. Quando a amostra é submetida a uma radiação primária e com energia suficiente para remover um elétron da camada mais interna do átomo, os elétrons dos níveis mais afastados preenchem a vacância formada, liberando a

fluorescência de raios X característica do elemento. É uma técnica multielementar, de resposta rápida, fácil operação, não destrutiva, com alta precisão e reprodutibilidade, podendo ser utilizada tanto para análise de amostras líquidas, quanto para a análise direta de sólidos [DE OLIVEIRA, 2002; MOREIRA, 2010].

Apesar das vantagens apresentadas, realizar análise quantitativa por LIBS ou XRF não é trivial. Ambos requerem padrões de calibração com características químicas e físicas compatíveis com a amostra analisada, o que nem sempre é possível. Ou ainda, deve-se utilizar métodos e estratégias para compensar os intensos efeitos de matriz que afetam a precisão e exatidão dos resultados [BABOS *et al.*, 2018; ANABITARTE, COBO E LOPEZ-HIGUERA, 2012].

Nesse sentido, esse trabalho visou realizar a caracterização química elementar da amostra de lodo proveniente de uma das ETEs da SABESP (Companhia de Saneamento Básicos do Estado de São Paulo). As análises foram realizadas empregando o método de ICP OES para o estabelecimento dos valores de referência e métodos analíticos visando à análise direta do lodo por LIBS e XRF para alguns macro-elementos foram desenvolvidos. Nesse caso, diferentes estratégias de calibração foram avaliadas, assim como a influência dos parâmetros instrumentais sobre os sinais analíticos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE)

O crescimento populacional somado à urbanização e ao desenvolvimento econômico são causas irrefutáveis do aumento da geração de resíduos. A gestão de resíduos sólidos urbanos, incluindo o lodo de esgoto, vem merecendo crescente atenção tendo em vista os impactos e/ou riscos ambientais que representam em suas diversas fases, da coleta até a disposição final [CASTRO, SILVA E SCALIZE, 2015; BETTIOL E CAMARGO, 2006].

O manejo e a disposição inadequada do lodo de esgoto, estão relacionados aos impactos ambientais como a poluição química e microbiológica de solos e lençóis freáticos, corpos hídricos e poluição atmosférica, com consequências na biodiversidade e funcionamento dos ecossistemas, os quais afetam direta ou indiretamente a saúde e o bem estar das populações humanas. Assim, a adequada disposição do lodo é requisito fundamental para o saneamento ambiental das áreas urbanas e do seu entorno [BETTIOL E CAMARGO, 2006].

A implementação de estações de tratamento de esgotos juntamente com os processos que tangem sua coleta e destino final, tem sido um grande desafio para a maioria dos países. Recursos econômicos, vontade política, cenário cultural e aspectos tecnológicos são importantes características que definem a trajetória e o desenvolvimento de políticas e estratégias relacionadas à gestão de resíduos [ANDREOLI, FERNANDES E VON SPERLING, 2001]. Historicamente, os projetos de implementação de ETEs foram elaborados e executados sem que houvesse preocupação com a destinação do lodo gerado. O crescimento das áreas urbanas e o aumento da pressão dos órgãos ambientais exigiram que as empresas de saneamento adotassem processos adequados, sanitária e ambientalmente, de tratamento e disposição final do lodo de esgoto gerado [BITTENCOURT, 2014]. Para definir a forma de disposição final deste resíduo, é necessário levar em conta as suas características físico-químicas e microbiológicas, assim como dos processos utilizados pela ETE para obtê-lo.

2.1.1. Composição e obtenção do lodo de ETE

O lodo residual de uma ETE, pode ser definido como um resíduo semi-sólido, predominantemente orgânico, com concentrações variáveis de componentes inorgânicos, incluindo nutrientes (e.g. Ca, Fe, Mg, P, N e K) e elementos potencialmente tóxicos (e.g. Hg, Pb, Cr), originado a partir do tratamento de resíduos removidos de residências, estabelecimentos comerciais, institucionais, industriais e similares, bem como por águas subterrâneas, superficiais e pluviais [CARVALHO *et al.*, 2015; BITTENCOURT, 2014]. As características gerais de um lodo de esgoto variam principalmente com o tipo de esgoto tratado, se domiciliar, industrial ou misto; a época do ano; o processo de tratamento na estação; a estabilização e o condicionamento final [CARVALHO *et al.*, 2015].

No trabalho realizado por Bittencourt (2014), foram reunidas informações acerca da composição química de lodos obtidos em diferentes ETEs no Brasil, e estão apresentadas na Tabela 1. Nas estações de tratamento listadas, há diferenças nas etapas de tratamento biológico empregadas e no tipo de esgoto coletado e tratado. Como exemplo, na estação de Barueri utiliza-se o sistema de lodos ativados de aeração convencional onde trata-se o esgoto domiciliar e industrial, enquanto em Franca o esgoto coletado é essencialmente domiciliar e tratado por reatores anaeróbios [BETTIOL E CAMARGO, 2006]. A preponderância de esgotos industriais no sistema de coleta e tratamento, resulta em uma maior presença de elementos potencialmente tóxicos como Pb, Cr, Ni e Zn (Tab. 1).

O lodo residual pode ser obtido em diferentes fases do tratamento de esgoto, o que o caracteriza, de acordo com Andreoli, Fernandes e Von Sperling (2001), em: lodo primário; lodo secundário ou biológico; lodo misto; e lodo químico. O lodo primário é obtido em processos que recebem o esgoto bruto (e.g. decantadores primários) e é composto pelos sólidos sedimentáveis deste. O lodo secundário ou biológico é proveniente da etapa de tratamento biológico do esgoto, e é composto pela biomassa que se multiplicou através da decomposição do afluente. Por sua vez, o lodo misto é a mistura do lodo primário e secundário. E o lodo químico é gerado na etapa físico-química do tratamento do esgoto. Nem todas as ETEs possuem esta etapa de tratamento,

que tem por finalidade melhorar o desempenho do decantador primário ou para polimento do efluente secundário.

Tabela 1. Teores de nutrientes e de substâncias inorgânicas de lodo de diferentes estações de tratamento de esgoto.

Constituinte	Unidade	Estação de Tratamento de Esgoto - ETE						
		Franca (SP)	Barueri (SP)	Mangueira (PE)	Belém (PR)	Brasília (DF)	Jundiaí (SP)	Pacotuba (ES)
Umidade	%	39	72	23	86	88	68	-
pH	-	6,1	8,7	5,7	12	-	5,9	5,2
C_{org}	%	34	37	29	20	31 - 33	29	16
N_{kjeldahl}	%	4,5	4,1	2,5	3,1	0,5 - 0,6	3,2	0,6
Fósforo	%	0,8	2,5	0,5	2,0	0,3 - 0,6	1,8	0,4
Potássio	%	0,2	0,1	0,2	0,2	0,02-0,06	0,2	0,2
Cálcio	%	1,9	2,5	2,2	13	-	1,3	-
Magnésio	%	0,3	0,4	0,2	7,3	-	0,3	-
Ferro	%	1,9	3,2	1,6	-	-	2,9	-
Alumínio	%	-	1,8	-	-	0,2 - 0,4	-	-
Arsênio	mg kg ⁻¹	-	-	-	-	< 0,6	0,6	< 0,5
Bário	mg kg ⁻¹	-	-	-	-	-	-	156
Cádmio	mg kg ⁻¹	2	11	3,1	8,5	4 - 6	7,2	< 0,05
Chumbo	mg kg ⁻¹	100	206	350	43	10 - 11	184	29
Cobre	mg kg ⁻¹	204	80	60	120	87 - 104	722	98
Cromo	mg kg ⁻¹	102	791	-	40	18 - 21	153	26
Mercúrio	mg kg ⁻¹	-	-	-	2,1	< 4	< 0,1	-
Molibidênio	mg kg ⁻¹	-	-	-	-	< 7	-	3,5
Níquel	mg kg ⁻¹	69	395	-	50	5-6	35	11
Selênio	mg kg ⁻¹	-	-	-	-	< 1,3	-	< 0,5
Zinco	mg kg ⁻¹	1.279	2.827	937	549	159-169	500	409

*Em base seca, com exceção do constituinte *Umidade*.

Fonte: Adaptado de Bittencourt, 2014.

Dentre as etapas de tratamento de esgoto, as principais diferenças residem no tipo de tratamento biológico empregado. Esta etapa destina-se à degradação biológica de compostos carbonáceos, promovendo a decomposição de carboidratos, óleos e graxas e de proteínas a compostos mais simples, como: CO_2 , H_2O , NH_3 , H_2S , dependendo do tipo de processo predominante. O tratamento biológico pode ser dividido em processos aeróbios e anaeróbios [METCALF E EDDY, 1991; NOZELA, 2014].

No Brasil, são diversos os sistemas de tratamento biológico empregados, entre os quais os que utilizam, em diferentes combinações, os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo, lodos ativados de aeração convencional e de aeração prolongada, reatores com biofilmes de baixa e alta carga (e.g. filtros biológicos percoladores e filtros anaeróbios), lagoas aeradas, anaeróbias e facultativas [BITTENCOURT, 2014; JORDÃO E PESSÔA, 2011]. Cada tipo de tratamento adotado, assim como suas possíveis combinações, resulta em lodos com diferentes teores de umidade, de matéria orgânica e de nutrientes [ANDREOLI, FERNANDES E VON SPERLING, 2001].

No lodo de esgoto, pode-se encontrar microorganismos patogênicos, como ovos de helmintos e bactérias do gênero *Salmonella*, que geram putrefação e maus odores, além de possíveis contaminações [MAGALHÃES, 2012]. Por este motivo, realiza-se a estabilização do lodo, a qual é alcançada através de processos biológicos (digestão aeróbia ou anaeróbia), químicos ou térmicos. Pode-se também citar a compostagem, processo mais antigo de estabilização da matéria orgânica, e que envolve a ação de bactérias e o aumento de temperatura devido ao próprio processo [ALVARENGA, 2019].

A estabilização química consiste na adição de um composto químico, geralmente óxido de cálcio ou hidróxido de cálcio, em quantidades suficientes para elevar o pH do lodo a valores iguais ou superiores a 12. Nesta técnica, o lodo deve apresentar um teor de umidade de aproximadamente 65%, para que a reação química de hidratação (exotérmica) eleve a temperatura acima de 50 °C. A combinação de pH e temperatura geram a inativação da maior parte dos microorganismos presentes [MAGALHÃES, 2012].

O processo térmico de estabilização do lodo (secagem térmica), consiste em aquecer o resíduo para evaporar a água contida e inativar os organismos patogênicos. Para ser viável, o lodo

precisa ser previamente desidratado (65 a 80% umidade) [ALVARENGA, 2019]. Contudo, o aumento de temperatura é limitado, necessitando de períodos longos de aquecimento para a inativação de microorganismos mais resistentes, como os ovos de helminto.

Segundo Jordão e Pessoa (2011), na obtenção do lodo e na sua estabilização, gera-se um produto com elevada umidade. A remoção de umidade permite reduzir o volume do lodo, deixando-o mais fácil de ser manuseado e também reduzindo custos de armazenagem e transporte. Dentre as formas de remoção de umidade utilizadas nas ETEs, tem-se como principais: Leitões de secagem; Filtro prensa; Filtro de esteiras; Centrífuga; Secagem térmica e Bags/filtros sintéticos [DAVID, 2002]. A escolha do método de remoção de umidade do lodo depende de fatores como o tamanho da ETE, que está relacionado ao número de habitantes da região de coleta de esgoto; ao custo de instalação e operação; e ao teor de sólidos que se deseja alcançar, sendo este dependente da forma de disposição final deste resíduo [ALVARENGA, 2019].

2.1.2. Formas de disposição do lodo de ETE

A disposição final adequada do lodo é uma etapa problemática no processo operacional de uma estação de tratamento de esgoto e representa até 50% do orçamento operacional de um sistema de tratamento [BETTIOL E CAMARGO, 2006]. A avaliação das possibilidades de disposição final deste resíduo envolve aspectos técnicos, econômicos, ambientais e legais, que ultrapassam os limites das ETEs [ALAMINO, 2010].

As alternativas mais empregadas de disposição final e/ou aproveitamento de lodos são a disposição em aterros [SAMPAIO, 2013; BRUCE E DAVIS, 1989; DREGULO E BOBYLEV, 2021]; o uso no solo [HALECKI E KLATKA, 2021; SINGH E AGRAWAL, 2008; BETTIOL E CAMARGO, 2006; ANDREOLI, FERNANDES E VON SPERLING, 2001]; a incineração [SAMOLADA E ZABANIOTOU, 2014; LIANG *et al.*, 2021]; uso como matéria prima para fabricação de tijolos, cimento e agregados leves [LYN *et al.*, 2015; DE LIMA, INGUNZA E DEL PILAR, 2015]; e a disposição oceânica [LAHEY, 1982; CHUNG *et al.*, 2020].

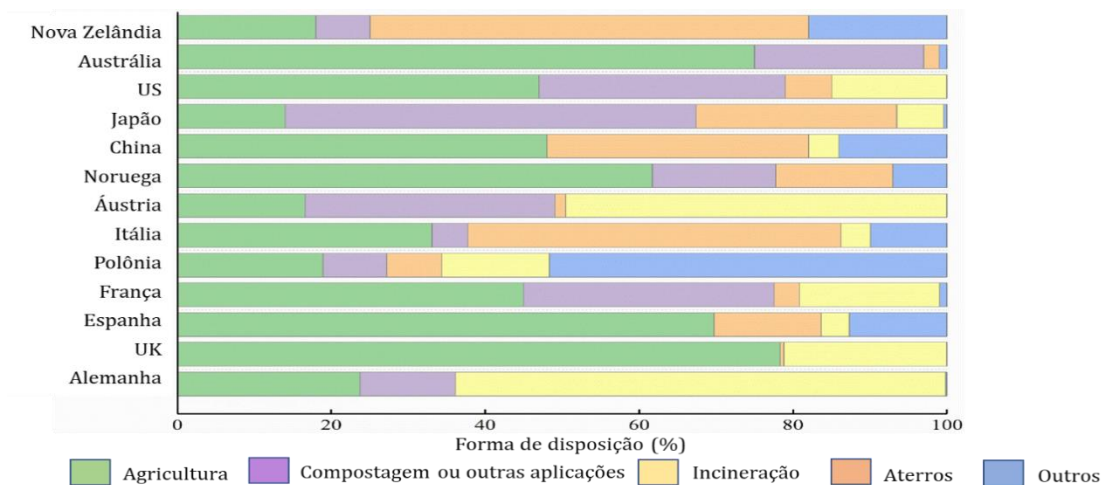
A disposição do lodo em aterros sanitários apresenta elevados custos e favorece o comprometimento de áreas para disposição de resíduos. O lodo gerado pelas ETEs representa

cerca de 1 a 2% do volume do esgoto tratado, porém seu gerenciamento é complexo e corresponde entre 20 e 60% dos custos operacionais totais de uma ETE [ANDREOLI, FERNANDES E VON SPERLING, 2001; ZOMER *et al.*, 2018]. Neste contexto, em 2001 a SABESP divulgou um custo de aproximadamente R\$ 20.000.000,00 para dispor o lodo produzido no interior do Estado de São Paulo em aterro sanitário, sendo a região interiorana responsável por 5% do volume total produzido no Estado.

Na esfera ambiental, Vieira *et al.* (2011) apontam que se o aterro não for bem projetado e monitorado, pode haver poluição de águas subterrâneas; lixiviação; emissão de gás metano na atmosfera e contaminação do solo. Principalmente esses últimos dois efeitos, geram riscos de desestabilização do aterro e colapso futuro [OBLADEN, OBLADEN E BARROS, 2016]. Para que isso não ocorra, deve-se prever um sistema interligado de drenagem, o que aumenta os custos desta forma de disposição. Assim, a utilização do lodo de ETE como matéria-prima alternativa em determinados processos possui grande importância socioeconômica, existindo ainda um vasto campo a ser explorado.

Alternativas de disposição e reutilização/reciclagem do lodo vêm sendo uma urgente preocupação para todos os países no mundo. Dos países que compunham a União Europeia até 2012, os maiores produtores anuais de lodo (base seca) eram a Alemanha (1,85 milhões de toneladas), o Reino Unido (1,14 milhões de toneladas) e a Espanha (1,03 milhões de toneladas), sendo também os mais populosos [KELESSIDIS E STASINAKIS, 2012]. Em comparação, o Japão produz um pouco mais de 2 milhões de toneladas de lodo seco anualmente. Mesmo com informações limitadas, os Estados Unidos é o segundo país que mais produz lodo (aproximadamente 6 milhões de toneladas de lodo seco por ano), atrás apenas da China que atinge valores de 12 milhões de toneladas de lodo seco por ano. Em 2017, foram mais de 45 milhões de toneladas de lodo seco produzidos no mundo [CHANG *et al.*, 2020]. A forma como esses e outros países dispõem esse resíduo é mostrada na Figura 1, onde observa-se que a reutilização na agricultura é a principal escolha na maioria dos casos.

Figura 1. Formas de disposição final do lodo em um cenário internacional.



Fonte: Adaptado de Chang *et al.*, 2020.

Em contrapartida, no Brasil, segundo a última pesquisa nacional de saneamento básico (PNSB), realizada pelo IBGE (2020), são produzidos cerca de 3 milhões de toneladas de lodo em base seca por ano, onde nas regiões Norte, Nordeste, Sudeste e Centro-Oeste, o seu principal destino são os aterros sanitários dos municípios; e, apenas na região Sul, seu principal destino é a agricultura. Ainda de acordo com a PNSB, no Estado de São Paulo, dos 418 municípios com ETEs em operação e com geração de lodo no processo de tratamento de esgoto, 242 têm como destino final do lodo o aterro sanitário, enquanto apenas 7 municípios têm a agricultura como destino final do lodo residual de suas estações de tratamento de esgoto.

No estudo realizado por Sampaio (2013), a destinação do lodo na agricultura apresenta um crescimento considerável nos últimos anos, principalmente nos Estados do Paraná, São Paulo, Rio Grande do Sul e no Distrito Federal. Estima-se que a quantidade de lodo utilizada para este fim é da ordem de 21.000 toneladas (base seca) por ano, sendo produzida, em sua quase totalidade, em estações que utilizam processos de tratamento biológicos aeróbios como lodos ativados convencional ou aeração prolongada e lagoas aeradas.

Estado de São Paulo, a SABESP vem conduzindo estudos de soluções alternativas para o lodo, incluindo estudos para uso na agricultura em culturas de café e milho desde 1996/1997 em sua ETE principal de Franca/SP. Tratando 85% do esgoto coletado pelo sistema de lodos ativados

convencional, a estação de tratamento remove a umidade do lodo por meio de filtros prensa de esteira e o transforma no chamado “Sabesfértil”, que é enviado a agricultura para disposição no solo de culturas de café desde 2001 [SABESP, 2020].

Segundo Beecher (2008), a gestão do lodo de esgoto é uma necessidade e um desafio, principalmente em áreas densamente povoadas onde o espaço para armazenamento é limitado e os volumes gerados são demasiadamente grandes para permitir a assimilação no ambiente.

2.1.3. Uso do lodo no solo

A aplicação de esgotos na agricultura é uma prática antiga. Resíduos orgânicos provenientes de atividades humanas já eram usados como fertilizantes há milhares de anos pelos chineses, japoneses e indianos [ALAMINO, 2010]. No ocidente, a Prússia fazia irrigação com efluentes de esgoto no século XVI, e a Inglaterra em 1800 desenvolveu projetos para a utilização agrícola do esgoto, principalmente em razão do combate à epidemia do cólera [BETTIOL E CAMARGO, 2006].

Segundo Melo e Marques (2000) o lodo contém todos os nutrientes essenciais e benéficos para o desenvolvimento dos vegetais e pode ser utilizado como condicionador das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, substituindo, pelo menos em parte, os fertilizantes minerais. Como exemplo, no estudo de Halecki e Klatka (2021), solos degradados pela intensa mineração de carvão apresentaram grande melhora nas propriedades físicas, químicas e hidrológicas, após aplicações de lodo de esgoto em um período de seis anos.

A melhoria das condições do solo pela aplicação do lodo deve-se à sua composição típica e heterogênea contendo em torno de 40% de matéria orgânica, 4% de nitrogênio (N) e 2% de fósforo (P), além de outros nutrientes como ferro, cálcio, magnésio, cobre, zinco e potássio [BETTIOL E CAMARGO, 2006].

Segundo Kirkby e Römheld (2007), micronutrientes como Fe, Cu e Zn são fundamentais para o crescimento e o desenvolvimento das plantas, agindo como constituintes essenciais de metaloproteínas (Fe e Cu) e de paredes celulares e membranas (Zn). Também atuam como ativadores de enzimas (Zn) e na fotossíntese (Fe e Cu) e estão particularmente envolvidos na fase reprodutiva das plantas e, conseqüentemente, na determinação da produtividade e da qualidade

da cultura colhida. O Zn, em particular, ainda confere resistência contra estresses provocados por pragas e doenças.

Macronutrientes como o Ca e o Mg também são essenciais para as plantas. Segundo White e Broadley (2003), o Ca na sua forma de cátion divalente (Ca^{2+}) desempenha diversos papéis na formação das paredes celulares e das membranas, é um contra-íon de ânions orgânicos e inorgânicos nos vacúolos e ainda atua como mensageiro no citosol. Já no trabalho de Shaul (2002), o Mg como cátion divalente (Mg^{2+}) é necessário para o correto funcionamento de enzimas como RNA polimerase, ATPases, proteínas quinases, entre outras, principalmente pela sua capacidade de interagir com ligantes nucleofílicos.

Os já muito conhecidos e utilizados em fertilizantes minerais, P e K, são macronutrientes majoritários necessários para o crescimento e desenvolvimento das plantas. Enquanto o P é um importante componente estrutural de macromoléculas, metabólitos e moléculas sinalizadoras, o K atua no metabolismo como um cofator de diversas enzimas e é necessário no transporte de metabólitos e balanceamento de cargas nas células [AMTMANN *et al.*, 2005].

Apesar de todas as vantagens, o lodo de esgoto pode apresentar em sua composição elementos potencialmente tóxicos, compostos orgânicos poluentes e microorganismos patogênicos [CHANG *et al.*, 2020]. Em particular, a preocupação com os elementos potencialmente tóxicos no lodo é devida ao impacto desses elementos na saúde humana, animal, e na qualidade do alimento. Ao contrário dos patógenos e dos compostos orgânicos que o lodo geralmente apresenta, esses elementos podem ser acumulados no solo, bioacumulados nas culturas e em animais, e biomagnificados ao longo da cadeia trófica, por tempo indeterminado [DE OLIVEIRA, 2002; MINCATO E CARVALHO, 2005].

Com o propósito de adequar a utilização do lodo no solo, em julho de 2020, uma nova resolução foi aprovada no Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A resolução nº 498, estabelece critérios e procedimentos para produção e aplicação de biossólido em solos. Ainda define biossólido como sendo um “produto do tratamento do lodo de esgoto sanitário que atende aos critérios microbiológicos e químicos estabelecidos nesta Resolução, estando, dessa forma, apto a ser aplicado em solos” (BRASIL, 2020); e as condições de uso desse material como condicionador de solo e fornecedor de nutrientes para o desenvolvimento vegetal. Dentre as

condições exigidas na resolução, é definida a concentração máxima de substâncias químicas inorgânicas presentes no bio sólido ou produtos derivados do lodo, a saber: Arsênio, Bário, Cádmio, Chumbo, Cromo, Mercúrio, Molibdênio, Níquel, Selênio e Zinco. Destes, como já citados, Zn e Cu atuam como micronutrientes nas plantas, mas em excesso podem ser tóxicos tanto para as próprias culturas como para animais e seres humanos.

Portanto o conhecimento acerca da composição química do lodo de ETE é fundamental no controle ambiental para assegurar que o mesmo se encontra de acordo com as normas vigentes para a sua utilização como bio sólido, bem como para avaliar a sua potencialidade como fornecedor de nutrientes para o solo.

Os métodos empregados para determinação elementar em amostras de lodo, fazem uso de métodos analíticos como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), após conversão das amostras à solução por meio de decomposição ácida com ácidos fortes (e.g. HCl e HNO₃) em geral com adição conjunta de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) [BETTIOL E CAMARGO, 2006; MORAES, 2004]. Métodos oficiais e consagrados como SW 846 – 3050 e SW 846 – 3051, da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S.EPA), são utilizados em larga escala no Brasil para a decomposição de amostras ambientais como o lodo. O método 3050 utiliza HNO₃ e H₂O₂ em blocos digestores, e por utilizar um sistema aberto, pode acarretar em perdas de elementos por volatilização (e.g. Hg, As e Se) e contaminações, resultando em imprecisão e inexatidão na análise. Já o método 3051 utiliza HCl e HNO₃ em sistema fechado e aquecimento por radiação micro-ondas. Este último método, comparado ao primeiro, apresenta vantagens como menor tempo de digestão, decomposição mais eficaz da amostra e menor perda dos analitos. Entretanto, há um maior custo relacionado à aquisição do forno de micro-ondas, e a frequência analítica se torna dependente do tamanho do rotor. Cabe ressaltar que nenhum dos métodos citados garantem a total solubilização de metais ocluídos em silicatos. Para isso seria necessário o uso do ácido fluorídrico (HF), que é altamente corrosivo e que causa danos severos nas instrumentações caso não seja removido anteriormente à medida instrumental [SILVA, NETO E ZANFELICI, 2007].

Embora a tecnologia dos fornos de micro-ondas esteja em franco desenvolvimento, assim como estudos envolvendo métodos de decomposição cada vez mais rápidos e eficientes [HARPER E OLIVEIRA, 2006; ARCANJO *et al.*, 2015; ABREU *et al.*, 2017; MINCATO E CARVALHO, 2005; CAPANA, 2009; GALDOS, DE MARIA E CAMARGO, 2004; HETTIARACHCHI *et al.*, 2006; SILVA, NETO E ZANFELICI, 2007], a necessidade de conversão em solução envolve manipulação da amostra, o que pode diminuir a frequência analítica, aumentar os riscos de contaminação e perda de analito, além de gerar resíduos, fazendo que os métodos não se adequem aos princípios da química verde [ANASTAS E WARNER, 1998]. Nesse sentido, a possibilidade de realizar análises com mínima manipulação parece ser uma ótima alternativa. É o caso dos métodos de análise direta de sólidos.

2.2. Análise direta de sólidos

A análise direta de sólidos significa, no campo da Química Analítica, que a amostra é analisada após pouco ou nenhum tratamento prévio [BABOS, 2020]. A análise direta pode ser realizada em pastilhas prensadas, pastilhas fundidas, em suspensão, em pó solto, ou diretamente na amostra, em laboratório ou no local (*in situ*) a depender da instrumentação empregada [MACHADO *et al.*, 2020].

Análises diretas apresentam importantes vantagens quando comparadas aos métodos convencionais por via úmida (decomposição ácida, por exemplo), entre elas estão a simplicidade e a rapidez no pré-tratamento das amostras e, conseqüentemente, a maior frequência analítica; a minimização das perdas dos analitos por volatilização e adsorção nas paredes dos frascos, o que pode comprometer a exatidão e a precisão dos resultados; a redução da geração de resíduos e da periculosidade por não requerer o uso de reagentes tóxicos e corrosivos, seguindo assim os princípios da “química verde”; o maior poder de detecção em termos absolutos, uma vez que as amostras não são diluídas; a característica não destrutiva ou semi destrutiva desse tipo de análise; e a possibilidade de se analisar pequenas quantidades de amostra, vantagem na análise de amostras raras [KRUG E ROCHA, 2019].

Entretanto, alguns aspectos devem ser levados em consideração no desenvolvimento de métodos de análise direta de sólidos, em especial a homogeneidade do material e a massa

amostrada. O primeiro está diretamente relacionado ao tamanho da partícula, que por sua vez está associada à natureza da amostra e a sua densidade. De forma que, quanto menor o tamanho da partícula, maior a homogeneidade na distribuição dos analitos na amostra. A heterogeneidade pode ser diminuída através de adequados processos de moagem, considerando as características da amostra e da técnica de moagem a ser empregada. Por conseguinte, ao atingir uma menor faixa granulométrica, menos heterogênea será a distribuição dos analitos no material, refletindo na precisão das medidas [NOMURA, SILVA E OLIVEIRA, 2008].

Ante o exposto, nos últimos anos, muito vem sendo feito no sentido de desenvolver e viabilizar métodos que possibilitem a análise direta de sólidos. Entre os métodos espectroanalíticos empregados com essa finalidade destacam-se: a espectrometria de emissão óptica com fonte de arco ou centelha (SS OES) [ZHOU *et al.*, 2005], a fluorescência de raios X (XRF) [NASCIMENTO FILHO, 1999] e a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) [GREENBERG, BODE E FERNANDES, 2011]. Podem ser adicionadas ao grupo, métodos comumente utilizados para análise de soluções, tais como o ICP OES, a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e o GF AAS, cujo desenvolvimento de dispositivos de introdução de amostras sólidas em substituição aos tradicionais nebulizadores pneumáticos, como o sistema de ablação a laser (LA) e o vaporizador eletrotérmico (ETV), possibilitou aplicações em análise direta [ARRUDA, 2006; CARVALHO, 2020].

Contudo, nenhuma das técnicas apresentadas permitem a análise *in situ*. Face à necessidade cada vez maior de uma técnica analítica que possibilite análises em campo e/ou remota, o uso de instrumentos portáteis como a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) e as espectrometrias de fluorescência de raios X (XRF) vêm despertando interesse da comunidade científica mundial.

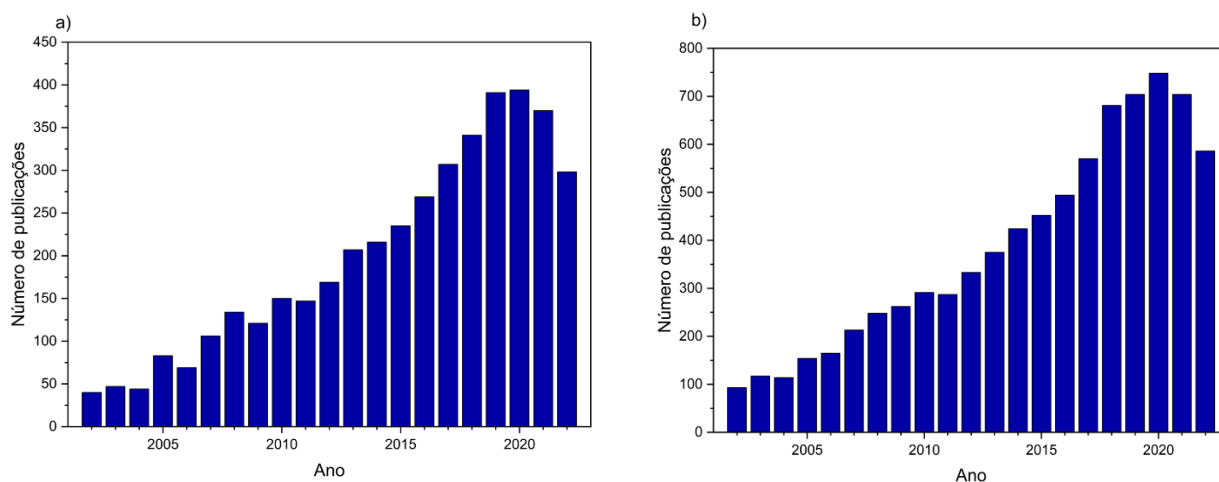
2.2.1. Espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS)

Apesar de a sua criação datar de 1962, o LIBS tornou-se competitivo somente em meados de 1980 com o desenvolvimento de lasers de alta potência, mais rápidos, estáveis e robustos, e de menor custo para ablação da amostra, e pelo uso de detectores ICCD (*intensified charge-coupled*

device) que possibilitam maior resolução nas medidas espectroscópicas [PASQUINI, 2007; SANTOS JUNIOR *et al.*, 2006].

A aplicação analítica do LIBS tem aumentado significativamente ao longo dos anos, sendo considerado um método promissor dentro da espectrometria atômica [WINEFORDNER *et al.*, 2004]. De acordo com uma pesquisa realizada na *Web of Science*, utilizando no campo de busca “*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*”, encontram-se disponíveis 4138 trabalhos quando a busca é restringida a títulos e 8015 trabalhos quando a busca é restringida a tópicos. Na Figura 2 observa-se claramente a tendência de crescimento da pesquisa em LIBS desde 2002.

Figura 2. Número de publicações com (a)Títulos e (b)Tópicos, por ano, segundo uma busca por “*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*” realizada na *Web of Science* (18 de dezembro de 2022).

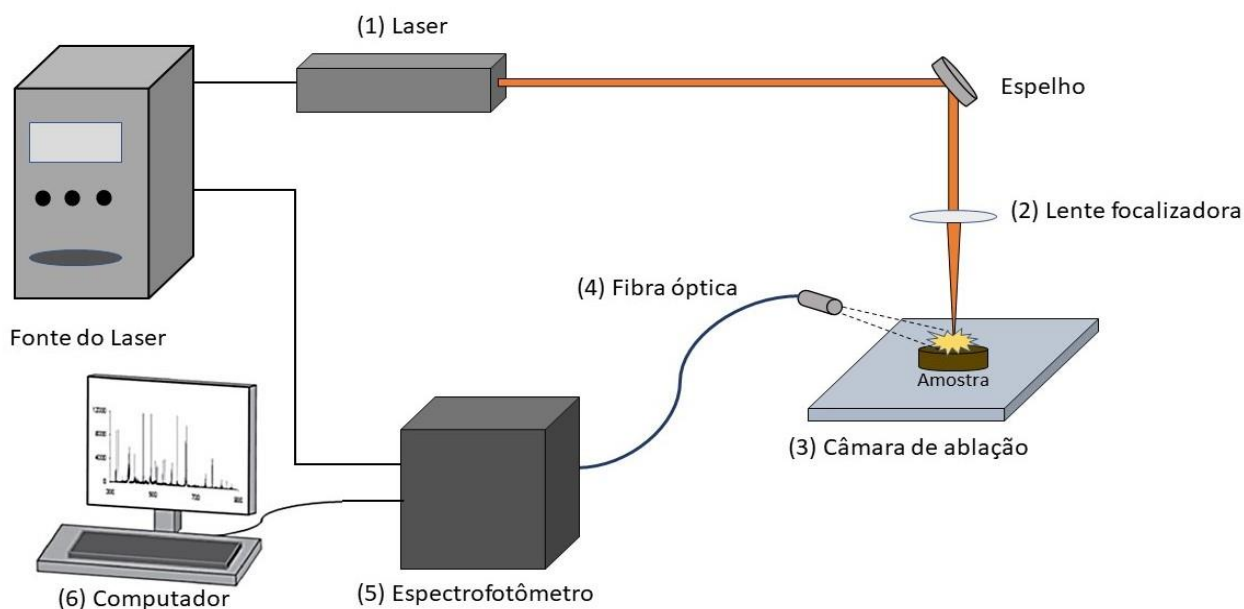


O LIBS apresenta algumas características que o tornam único: (i) permite análises rápidas (0,5 min); (ii) quase não destrutiva, devido à sua particularidade de microanálise (massas amostradas entre 0,1 e 100 μg); (iii) necessita de pouco ou nenhum preparo de amostra; (iv) aplicável para análise de líquidos e sólidos (condutores e não condutores); (v) permite a análise remota (*on line*), ou no local (*in situ*) devido à possível portabilidade; (vi) permite a realização de mapeamentos elementares e (vii) pode ser combinado com outros métodos espectrométricos (*Tandem*) [SANTOS JUNIOR *et al.*, 2006; HAHN E OMENETTO, 2012; ZHU *et al.*, 2012; CARVALHO, 2020].

As características apontadas estão intimamente relacionadas à instrumentação da técnica e aos processos de interação do feixe de laser com a amostra. A Figura 3 representa um esquema

típico de um espectrômetro LIBS, que é composto basicamente por uma fonte de energia (1) que emite um laser pulsado para ablação, atomização e excitação; um sistema de focalização composto por espelhos e lentes (2) que focalizam o pulso de laser na superfície da amostra (3); um sistema óptico para coleta da radiação oriunda do plasma (4); um sistema de detecção (espectrômetro/detector) (5), um controlador de tempo (controle do laser) e um computador para controle dos eventos temporais (e.g. disparo do pulso de laser e aquisição de dados) e para armazenar os espectros obtidos (6) [COSTA *et al.*, 2019].

Figura 3. Representação da instrumentação de um espectrômetro LIBS.



Fonte: Elaborada pela autora

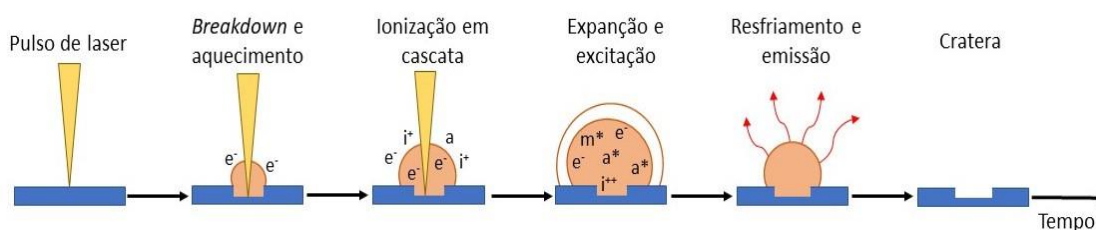
O laser é emitido em pulsos de alta irradiância (da ordem de GW cm^{-2}) e com energia suficiente para vaporizar e excitar os átomos e/ou fragmentos moleculares presentes no microplasma de alta temperatura (e.g. 8000 a 20000 K) induzido durante a ablação da amostra [CARVALHO, 2020; PASQUINI *et al.*, 2007]. O tipo de fonte mais utilizado é de Nd:YAG [BOGAERTS E CHEN, 2005], a qual utiliza como meio ativo uma matriz de óxido de alumínio-ítrio ($\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_3$), também conhecida como YAG (*Yttrium Aluminium Garnet*), dopada com neodímio [CREMERS E RADZIEMSKI, 2006].

A radiação laser é gerada por decaimento energético de espécies de Nd excitadas por uma fonte externa, e emitida por um processo chamado *light amplification by stimulated emission of radiation* (LASER) [COSTA *et al.*, 2019]. A emissão espontânea destas espécies (Nd³⁺) gera fótons que são refletidos e amplificados em uma cavidade espelhada (ressonador óptico) provocando a emissão estimulada [BAGNATO, 2008]. Quando o processo de emissão estimulada atinge um máximo de amplificação, é emitida a radiação laser. Esta radiação apresenta características como: alta intensidade, direcionalidade, monocromaticidade e coerência [CARVALHO, 2020; MUSAZZI E PERINI, 2014].

Durante a interação do laser com a amostra, ocorre uma sequência de eventos físicos e químicos ainda não totalmente elucidados [CARVALHO, 2020]. Em um primeiro momento ocorre o aquecimento da amostra e a geração de um vapor de alta pressão, juntamente com o mecanismo de *Bremsstrahlung inverso*, onde os elétrons absorvem a energia dos fótons provenientes do laser e convertem energia luminosa em energia cinética. Os elétrons livres acelerados colidem uns com os outros e com átomos, resultando em uma avalanche eletrônica ou ionização em cascata [YU, REN E ZHAO, 2020]. A formação de um plasma de alta temperatura ocorre quando a densidade eletrônica atinge valores na ordem de $10^{18} \text{ e}^- \text{ cm}^{-3}$ [PASQUINI *et al.*, 2007; COSTA *et al.*, 2019; SANTOS JUNIOR *et al.*, 2006].

A contínua absorção da energia do laser pelas espécies presentes no plasma (elétrons livres, átomos, íons e/ou fragmentos) ocasiona ainda a expansão do material vaporizado na forma de uma pluma e uma onda de choque que se propaga em direção à atmosfera. Com o fim do pulso de laser, o plasma começa a reduzir sua velocidade de propagação e a reduzir a sua temperatura devido, entre outros fatores, à recombinação entre íons e elétrons para gerar espécies neutras, o retorno para o estado fundamental de átomos excitados, a recombinação destes formando moléculas e, conseqüentemente, há emissão de energia eletromagnética [CARVALHO, 2020; CREMERS E RADZIEMSKI, 2013]. A Figura 4 apresenta os principais eventos que ocorrem entre a incidência do feixe de laser sobre a amostra e o decaimento do plasma, incluindo as etapas descritas inicialmente.

Figura 4. Sequência de eventos entre a incidência do pulso de laser e o decaimento do plasma.



Fonte: Elaborado pela autora.

O principal exemplo da aplicação de LIBS em campo é o robô *Perseverance* (*Mars Perseverance Rover*), presente em Marte desde 2021, equipado com o sistema *SuperCam* e que integra o programa *Mars Science Laboratory* da NASA. Esse sistema é designado para realizar análises remotas na superfície do planeta através de técnicas e métodos espectrométricas como o LIBS. Seus objetivos compreendem a realização de mapeamento elementar de rochas, cristais, minerais e diferentes tipos de sedimentos, na superfície e em profundidade [MADARIAGA et al., 2022; WIENS et al., 2021]. Na análise quantitativa, utilizam-se modelos de calibração onde as medidas obtidas pelo LIBS são comparadas às realizadas previamente em amostras com composição conhecida em um laboratório com condições atmosféricas similares à de Marte. Diferentes modelos estatísticos são aplicados para aumentar a acurácia e superar efeito de matriz nas análises quantitativas [MANRIQUE et al., 2020; WIENS et al., 2021].

A *SuperCam*, através de leituras realizadas por LIBS, permitiu a determinação de SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO_T , MgO , CaO , Na_2O e K_2O presentes em diferentes tipos de rochas, além de determinar também H, C, N, O, P, S, F, Cl, entre outros, através de análise univariada e utilizando linhas de emissão molecular (e.g. CaF e CaCl) [MAURICE et al., 2021; SARKAR et al., 2022].

2.2.2. Fluorescência de raios X (XRF)

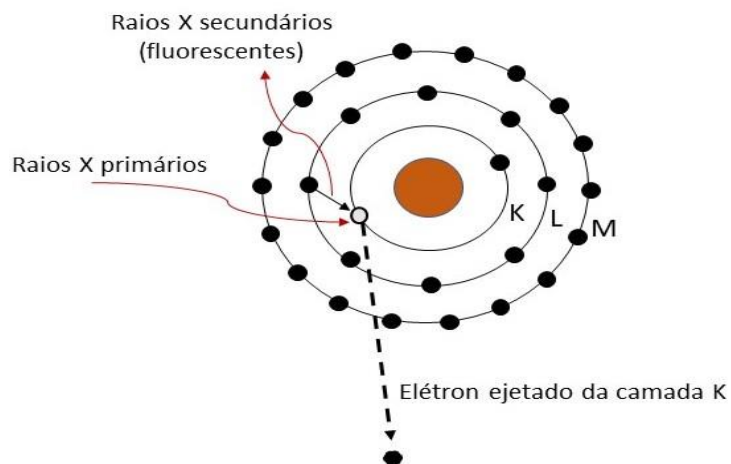
A técnica espectrométrica de fluorescência de raios X fundamenta-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos da amostra, quando devidamente excitada, e tem sido utilizada para a análise quali-quantitativa da composição

química em vários tipos de amostras, de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental. Esta técnica, por ser não destrutiva e por permitir a análise direta de vários elementos (tipicamente de Na a U) em baixas concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de forma simultânea, de modo rápido e a baixo custo, tem um elevado potencial de aplicação em várias áreas [NASCIMENTO FILHO, 1999].

A técnica baseia-se no fenômeno fotoelétrico, ou seja, na interação de fótons de alta energia com elétrons de camadas mais internas (camadas K ou L) dos átomos, provocando a ejeção destes elétrons. Por conseguinte, o decaimento espontâneo dos elétrons mais energéticos, de camadas mais externas do átomo, ocorre para completar as vacâncias deixadas nas camadas mais internas, provocando a emissão de raios X secundários (ou fluorescentes), conforme representado na Figura 5 [SANTOS, 2019]. Para que este fenômeno seja observado, a energia dos fótons incidentes deve ser maior que a energia com a qual o elétron está associado ao núcleo.

Na interação dos fótons incidentes (raios X primários) com a matéria podem ocorrer o espalhamento (coerente ou incoerente), a transmissão, a difração e a absorção desta radiação [BABOS, 2020]. A fluorescência se baseia na absorção e consequente emissão de radiação eletromagnética.

Figura 5. Representação do fenômeno de fluorescência de raios X.



Fonte: Elaborada pela autora.

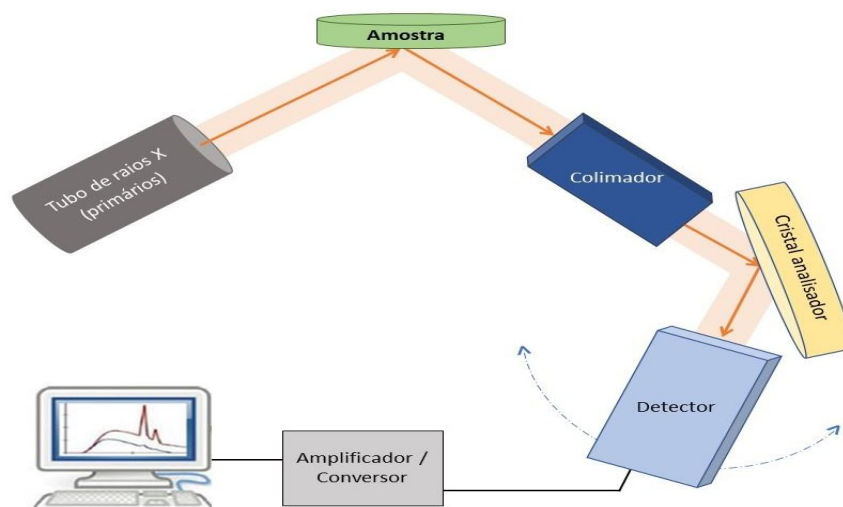
Várias técnicas podem ser empregadas para obter medições de fluorescência de raios X, as mais usadas são fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WD XRF), fluorescência de raios X por energia dispersiva (ED XRF), fluorescência de raios X de reflexão total (T XRF) e micro análise de fluorescência de raios X (μ -XRF). Essas técnicas diferem principalmente no modo de detecção e na fonte da geração primária de raios X. Embora a XRF seja uma excelente ferramenta analítica no desenvolvimento de métodos quantitativos, esforços são necessários para selecionar estratégias de calibração eficientes que possibilitem superar os efeitos químicos e matriciais [BABOS, 2020; MORAES, 2004].

2.2.2.1. Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WD XRF)

A fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda, desenvolveu-se nos meados da década de 60 [SANTOS *et al.*, 2013] e, desde então, vem sendo utilizada para a análise direta de diferentes tipos de amostra, como de suplemento mineral bovino [BABOS *et al.*, 2018], de macroalgas marinhas [BRITO, TEIXEIRA E KORN, 2017], de sedimentos [PASHKOVA *et al.*, 2016], de farinha de trigo [PERUCHI *et al.*, 2014] e de diferentes tipos de lodos (WEST, CAWLEY E WILLS, 1995; PINHEIRO E SÍGOLO, 2007).

A instrumentação empregada nesta técnica (Fig. 6) é composta por uma fonte que emite raios X primários após o bombardeamento de um alvo metálico (e.g. Pd, Rh, Mo) por um feixe de elétrons de alta energia produzidos por uma corrente e voltagem apropriada. Essa radiação é direcionada sobre a superfície da amostra, promovendo transições eletrônicas e emissão de fluorescência de raios X característica. O colimador intercepta os raios X da amostra, formando feixes paralelos de radiação que atingem o cristal analisador. A radiação difratada pelo cristal atinge o detector, que converte a energia dos fótons de raios X em pulsos elétricos, que por sua vez podem ser medidos eletronicamente, resultando em um espectro característico da amostra onde as intensidades observadas são proporcionais às concentrações dos elementos. Os detectores mais utilizados são o contador proporcional de fluxo (FPC) e/ou o contador de cintilação (SC) [BABOS, 2020].

Figura 6. Representação simplificada dos componentes de um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda.



Fonte: Elaborada pela autora.

A difração dos raios X característicos é a essência da análise química em espectrômetros do tipo WD XRF, pois permite a separação da radiação secundária através do espalhamento em ângulos distintos, permitindo determinar a presença e a concentração de diferentes elementos. Usando cristais apropriados (e.g. LiF), a radiação é separada em diferentes comprimentos de onda, seguindo a lei de Bragg: $n\lambda = 2d\sin(\theta)$. Onde λ é o comprimento de onda característico do elemento; n é a ordem da difração (número inteiro); d é a distância do plano utilizado (Å); e θ é o ângulo de Bragg, formado entre a direção do feixe incidente e o plano de átomos do cristal analisador. Isso permite uma seleção de comprimentos de onda com máxima eficiência na linha de interesse ou eficiência mínima nas linhas interferentes [SANTOS, 2019; BABOS, 2020].

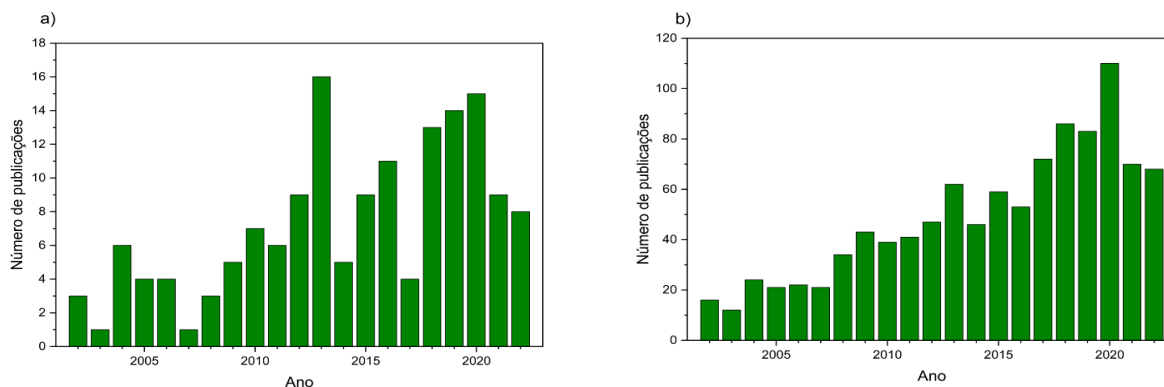
Um átomo pode emitir mais de um raio X característico de energia única (mais de uma linha), pois diferentes elétrons podem ser ejetados e elétrons de camadas distintas podem preencher as vacâncias. O conjunto de linhas emitidas é característico de cada elemento, formando um espectro de linha identitário [EGITO, 2017; NASCIMENTO FILHO, 1999].

Em contrapartida a WD XRF apresenta limitações na detecção de elementos com baixo número atômico, devido ao baixo rendimento de fluorescência desses elementos. Quanto menor o número de camadas eletrônicas, menores as possibilidades de transições dos elétrons entre as

diferentes camadas. Somado a isso, os raios X característicos emitidos na transição eletrônica são absorvidos pelos elétrons mais externos do próprio átomo sendo então ejetados. Esses elétrons ejetados são denominados elétrons Auger. Assim, pode-se definir o rendimento de fluorescência como o número de raios X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada [NASCIMENTO FILHO, 1999].

Em uma busca realizada na *Web of Science*, utilizando no campo de busca “*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*”, encontram-se disponíveis 153 trabalhos quando a busca é restringida a títulos e 1029 trabalhos quando a busca é restringida a tópicos, considerando os últimos 20 anos, como mostra a Figura 7. Embora a WD XRF seja uma robusta técnica espectrométrica, ela é muito mais explorada na área de mineração e pouco explorada para fins analíticos nas análises de outros tipos de matrizes, incluindo lodo. Face às vantagens associadas a essa técnica, assim como os desafios da análise quantitativa devido ao elevado efeito de matriz, estudos visando ao desenvolvimento de métodos é de suma importância.

Figura 7. Número de publicações com (a)Títulos e (b)Tópicos por ano, segundo uma busca por “*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*” realizada na *Web of Science* (18 de dezembro de 2022).



2.2.3. Dificuldades da análise direta de sólidos

Apesar das diversas vantagens associadas aos métodos de análise direta de amostras sólidas, esses apresentam algumas limitações que devem ser consideradas. Destaca-se a baixa precisão devido à característica microanalítica associada à natureza heterogênea em micro-escala de

amostras sólidas e aos efeitos de matriz que inviabilizam ou dificultam a análise quantitativa. Os concomitantes da matriz podem interferir na aquisição do sinal analítico de diversas formas, tais como por interferência espectral ou não espectral. Esta última se correlaciona às propriedades físicas e químicas da amostra, tal como umidade, tamanho de partícula, existência de elementos facilmente ionizáveis, densidade, e a presença de elementos que diminuem ou aumentam o sinal analítico de interesse.

Em LIBS, a interferência de matriz é gerada pela complexa interação entre laser e a amostra que dificulta a obtenção de resultados quantitativos exatos, sendo esse considerado o “calcanhar de Aquiles” do método ainda hoje. Diante disso, muitos esforços têm sido feitos para entender os efeitos de matriz, assim como desenvolver novas estratégias de calibração a fim de viabilizar a análise quantitativa por esse método analítico [BURAKOV *et al.*, 2010].

Segundo Santos Jr *et al.* (2012), a estratégia de calibração mais utilizada emprega materiais de referência certificados (CRMs) como padrões para a construção de uma curva de calibração. Porém, estes materiais têm a sua disponibilidade restrita, alto custo e na maioria das vezes falta de semelhança físico química com a amostra (e.g. fração mássica e forma de apresentação do analito, homogeneidade em microescala), o que não garante a total compatibilização de matriz, resultando em menor precisão e exatidão da análise [ANABITARTE, COBO E LOPEZ-HIGUERA, 2012].

Uma forma de eliminar desvios instrumentais (e.g. oscilação da energia do laser) e que pode até diminuir interferências de matriz, é a normalização dos sinais de emissão com o sinal de emissão de um padrão interno [GUEZENOS, GALLET-BUDYNEK E BOUSQUET, 2019]. Na análise direta de sólidos, o padrão interno utilizado é o elemento majoritário na amostra, e encontrado em concentração constante nos padrões [HONER E BEAUCHEMIN, 2014].

Recentemente, a estratégia de calibração multi-energia (MEC) foi desenvolvida [VIRGÍLIO *et al.*, 2017] e aplicada para resolver as interferências de matriz em análises de suplemento mineral bovino [BABOS *et al.*, 2018], e de minérios ricos em níquel [FORTUNATO *et al.*, 2019] por LIBS. O MEC tem como principal atrativo, a preparação de apenas duas pastilhas: (1) uma mistura de amostra e padrão e (2) uma mistura de amostra e branco. Com essa estratégia é possível monitorar a resposta do equipamento em comprimentos de onda variados (linhas de emissão) e

obter a fração mássica do analito de interesse a partir da emissão obtida na leitura de cada pastilha [BABOS *et al.*, 2018]. Este método tem como desvantagem a necessidade de pelo menos três linhas de emissão do analito livres de interferência espectral.

Nunes, Rocha e Krug (2019) desenvolveram um método de calibração para a análise direta de plantas por LIBS. A calibração por variação de número de pulsos (SRC) reside na proporcionalidade entre as intensidades de emissão e o número de pulsos de laser incididos sobre a amostra e um padrão com matriz similar. A vantagem deste método é a necessidade de apenas um padrão de calibração e uma linha de emissão do analito. Essa estratégia conseguiu resolver as interferências de matriz na determinação de B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P e Zn em folhas.

Pensar nas estratégias de calibração é importante também para as aplicações envolvendo a fluorescência de raios X que, assim como LIBS, sofre com os efeitos de matriz. O uso de adequados procedimentos de preparo de amostras, otimização dos parâmetros instrumentais e especialmente o uso de adequadas estratégias de calibração, podem minimizar os efeitos de matriz viabilizando a análise quantitativa [BABOS, 2020].

3. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo principal a avaliação de métodos visando à determinação direta de macro e micronutrientes em uma amostra de lodo proveniente de uma ETE por LIBS e WD XRF. Nesse caso, diferentes estratégias de calibração foram avaliadas, assim como a influência dos parâmetros instrumentais sobre os sinais analíticos.

Para analisar a exatidão dos resultados obtidos na análise direta, teve-se como objetivo realizar a caracterização química elementar do lodo empregando ICP OES e WD XRF após etapa de decomposição ácida seguindo o método SW846 3051A da U.S.EPA. Foram determinados os elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Cu, Cr, Zn, Pb, Hg, Mo, Ni, Se, Ba) como orienta a resolução CONAMA nº 498/20, e nutrientes presentes (Ca, Fe, Mg, K e P).

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e reagentes

A amostra de lodo de esgoto utilizada neste trabalho foi coletada e fornecida pela ETE ABC, localizada na região metropolitana de São Paulo e operada pela SABESP. Foram fornecidos aproximadamente 5 kg de lodo de esgoto desaguado e estabilizado com 30% m/m de óxido de cálcio e 9% m/m de cloreto férrico.

Os reagentes utilizados na decomposição ácida da amostra de lodo (3051A, USEPA) foram o ácido clorídrico (HCl 37%, Sigma-Aldrich) e o ácido nítrico (HNO₃ 65%, Sigma-Aldrich). Toda a vidraria utilizada foi previamente descontaminada com HNO₃ 10% e enxaguada com água ultrapura (Milli-Q®).

Soluções padrão de As, Ba, Cd, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Zn, Ca, Fe, Mg, K e P de 1000 mg L⁻¹ (SPECSOL), e materiais de referência certificados (CRM) como SRM2871 – *Domestic Sewage Sludge* (National Institute of Standards and Technology, NIST) e CRM029 – *Sewage Sludge 2* (Sigma-Aldrich) foram utilizados para calibração e verificação de precisão e exatidão nas análises por ICP OES e por WD XRF.

Para as análises diretas da amostra por WD XRF e LIBS, foram confeccionadas pastilhas prensadas utilizando-se Celulose (SPEX, SamplePrep PrerAid) pura e com tamanho de partícula ≤ 20 µm, como aglutinante. Nas calibrações, foram utilizados os materiais de referência certificados SRM695 – *Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer* (NIST), SRM694 – *Phosphate Rock* (NIST), SRM679 – *Brick Clay* (NIST) e o CRM029.

4.2. Instrumentação

No pré-tratamento da amostra de lodo, foi utilizada estufa com circulação mecânica de ar (FANEM – 320E), balança analítica de quatro casas decimais (SARTORIUS – Paractum), moinho de almofariz e pistilo de ágata automático (RETSCH – RM200) e agitador de peneiras automático para laboratório (RETSCH – AS200).

A digestão ácida da amostra foi realizada utilizando um digestor de amostra por micro-ondas de alta performance (ETHOS UP - milestone connect) com controle de temperatura e pressão.

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas no espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda (WDXRF), modelo supermini200, Rigaku. Com detecção elementar do oxigênio ao urânio, tubo de raios X de 200 W (50 KV e 4 mA) com alvo de paládio (Pd), e com cristais analisadores de LiF (200), PET e RX25. Detectores de Contagem proporcional de fluxo (PC) e de Contagem de cintilação (SC), amostrador automático com 12 posições com rotação de 30 rpm e abertura de 30 mm de diâmetro para irradiação. Atmosfera padrão a vácuo e a hélio ultrapuro (99,999%). Ambos os equipamentos (digestor por micro-ondas e WD XRF) estão alocados no laboratório coordenado pelo Prof. Dr. Maciel Santos Luz no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

Objetivando-se a análise direta da amostra, foi utilizada uma prensa hidráulica com controle automático de pressão e tempo modelo X-Press 3635 (Spex Sample Prep, Metuchen, EUA) para o preparo das pastilhas prensadas usadas nas leituras por LIBS. Para as análises de fluorescência de raios X foi utilizada uma prensa hidráulica Briquetting Machine MP-35 (Shimadzu, EUA).

Foi utilizado um sistema LIBS comercial J200 Tandem (Applied Spectra, EUA) composto por laser Nd:YAG operando no comprimento de onda de 266 nm com energia máxima por pulso de 25 mJ e um espectrômetro de alta resolução espectral de 0,067 nm, cobertura espectral de 190 a 1040 nm, tempo de integração de 1,06 μ s e detector CCD.

Como método comparativo, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido em argônio, modelo iCAP 7000 Series, com vista axial e radial e detector simultâneo CID (Charge Injection Device) (Thermo Fisher Scientific) em colaboração com a Dra. Danielle Polidorio Intima, supervisora de laboratório do Departamento de Controle da Qualidade dos Produtos Água e Esgoto (TOQ) da SABESP.

4.3. Procedimentos

4.3.1. Preparo de amostra

Como etapa inicial, a amostra de lodo passou por um processo de secagem em estufa de circulação forçada de ar a 50 ± 5 °C por 7 dias consecutivos, até peso constante. Posteriormente a amostra foi moída em moinho automático de almofariz e pistilo de ágata, por 10 min por ciclo. Em seguida a amostra foi peneirada em peneirador automático com peneiras de 50 e 100 μm , por 40 min/ciclo. As subamostras obtidas com tamanhos de partículas < 50 μm e < 100 μm foram selecionadas e mantidas em freezer para as análises posteriores.

Paralelamente à etapa de secagem, foi determinada a umidade da amostra de lodo seguindo o método da SANEPAR modificado [SANEPAR, 1999]. Na análise realizada em duplicata, pesou-se 2,00 g da amostra em vidro de relógio seco e de peso conhecido, e levado à estufa a 60 ± 5 °C até peso constante.

A etapa de decomposição ácida da amostra de lodo, seguiu o procedimento do método SW-846 3051A da USEPA [USEPA, 2007]. Pesou-se em tubos de PTFE (politetrafluoretileno), próprios para uso em micro-ondas, 0,10 g da subamostra, adicionando-se em seguida 9 mL de ácido nítrico concentrado e 3 mL de ácido clorídrico concentrado. O mesmo procedimento foi realizado em triplicata para as subamostras e em duplicata para os CRMs SRM2781 e CRM029. Para os testes de adição e recuperação, foi adicionada solução padrão dos elementos à subamostra de lodo < 50 μm , em três níveis de concentração: 0,1 mg L^{-1} , 1,0 mg L^{-1} e 5,0 mg L^{-1} . Os tubos foram levados ao micro-ondas e submetidos a uma temperatura de 175 ± 5 °C, e pressão de 90 bar, por 10 min. Brancos analíticos foram preparadas igualmente adicionando apenas o HNO_3 e o HCl , para posterior estimativa de limites de detecção e quantificação.

Pastilhas prensadas foram preparadas utilizando-se 100% e 70% m/m das duas subamostras de lodo (< 50 μm e < 100 μm) e 70% m/m dos CRMs: SRM694, SRM695, SRM679 e CRM029; para serem analisados por fluorescência de raios X. Neste preparo, foi utilizado 5,00 g de material e em seguida submetida a uma pressão de 3 ton cm^{-2} por 1 min, obtendo-se uma pastilha de 3,5 cm de diâmetro. A celulose foi utilizada como diluente nas pastilhas com 70% m/m.

Para a análise da amostra no LIBS, foi utilizada 0,50 g das subamostras de lodo (< 50 μm e < 100 μm) e aplicada uma pressão de 8 ton cm^{-2} por 5 min para se obter pastilhas de 13 mm de diâmetro. Para as etapas de otimização instrumental, teste de proporção de aglutinante e calibrações, foi utilizada celulose como aglutinante em diferentes proporções, sempre mantendo a massa final de 0,50 g e as mesmas condições de prensagem. O aglutinante e amostra ou CRM, foram devidamente homogeneizados em almofariz e pistilo de porcelana antes da prensagem.

4.3.2. Análise Instrumental

4.3.2.1. Espectrometria de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

As análises das soluções digeridas em micro-ondas foram realizadas em triplicata por ICP OES com as características de operação descritas na Tabela 2. As linhas de emissão (nm), atômicas (I) e/ou iônicas (II) monitoradas foram: As (I)189,042, Cu (I)324,754, Cr (II)283,563, Pb (II)220,353, Cd (I)228,802, Hg (I)184,950, Mo (II)202,030, Se (I)196,090, Zn (I)213,853 e Ni (II)221,647, foi utilizada a vista axial e para o Ba (II)455,403 e Ca (II)393,366 a vista radial.

A curva de calibração foi preparada para todos os analitos em uma faixa de concentração de 0,01 a 10 mg L^{-1} , e em meio de 5% v v^{-1} de HNO_3 . Considerando que a solução digerida a ser analisada foi diluída, a faixa de calibração compreende a concentração esperada para todos os elementos a serem determinados.

Tabela 2. Parâmetros operacionais do ICP OES.

Potência do plasma	1150 W
Tipo de nebulizador	Meinhard com câmara ciclônica
Taxa de nebulização	0,5 mL min^{-1}
Vazão de alimentação de argônio	2,5 L min^{-1}
Vazão auxiliar	0,5 L min^{-1}

4.3.2.2. Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WD XRF)

As subamostras de lodo (< 50 μm e < 100 μm), o SRM2781 e o CRM029, após etapa de decomposição ácida, foram analisadas em triplicata por WD XRF, utilizando-se atmosfera de hélio ultrapuro (99,999%) a uma vazão de 0,5 L min^{-1} . A curva de calibração foi preparada para todos os analitos Ca, Fe, Mg, P e K, em uma faixa de concentração de 10 a 200 mg L^{-1} , e em meio de 5 % v/v de HNO_3 , já considerando a diluição das amostras.

De forma preliminar, as pastilhas prensadas com 100% m/m das duas subamostras de lodo (< 50 μm e < 100 μm) foram analisadas no modo semiquantitativo por WDXRF. Nesse tipo de análise é realizada uma varredura para detectar os elementos mais abundantes e o resultado quantitativo é expresso na forma de óxido destes elementos e em % m/m. As análises foram realizadas em triplicata sob vácuo.

Com o objetivo de realizar a análise direta quantitativa, foram analisadas pastilhas prensadas com 70% m/m das duas subamostras de lodo (< 50 μm e < 100 μm) e dos CRMs: SRM694, SRM695, SRM679, CRM029. As medidas foram realizadas em triplicata, sob vácuo e com tempos de irradiação de 40 s para Ca, K, Mg e P; e de 20 s para Ba, As, Cu, Cd, Cr, Pb, Fe, Mo, Ni, Zn, Se e Hg.

As linhas de emissão e os ângulos utilizados para a identificação e determinação dos elementos por WD XRF, tanto na análise da solução digerida, quanto na análise direta das pastilhas prensadas, constam na Tabela 3

Tabela 3. Elementos e seus respectivos ângulos utilizados na análise por WD XRF.

Elemento	Linha	2 θ	Cristal	Detector
Ca	K α	45,071	PET	PC
Fe	K α	57,497	LiF(200)	SC
P	K α	89,289	PET	PC
Mg	K α	37,856	RX25	PC
K	K α	50,524	PET	PC
Ba	K α	87,130	LiF(200)	SC
As	K α	34,000	LiF(200)	SC
Cu	K α	45,000	LiF(200)	SC
Cd	K α	15,310	LiF(200)	SC
Cr	K α	69,332	LiF(200)	SC
Pb	L β	28,236	LiF(200)	SC
Mo	K α	20,330	LiF(200)	SC
Ni	K α	48,652	LiF(200)	SC
Zn	K α	41,789	LiF(200)	SC
Se	K α	31,890	LiF(200)	SC
Hg	K α	35,910	LiF(200)	SC
Al	K α	144,488	PET	PC
Sr	K α	25,145	LiF(200)	SC
Mn	K α	62,956	LiF(200)	SC
Si	K α	108,880	PET	PC
S	K α	75,647	PET	PC
Ti	K α	86,110	LiF(200)	SC
Cl	K α	65,330	PET	PC

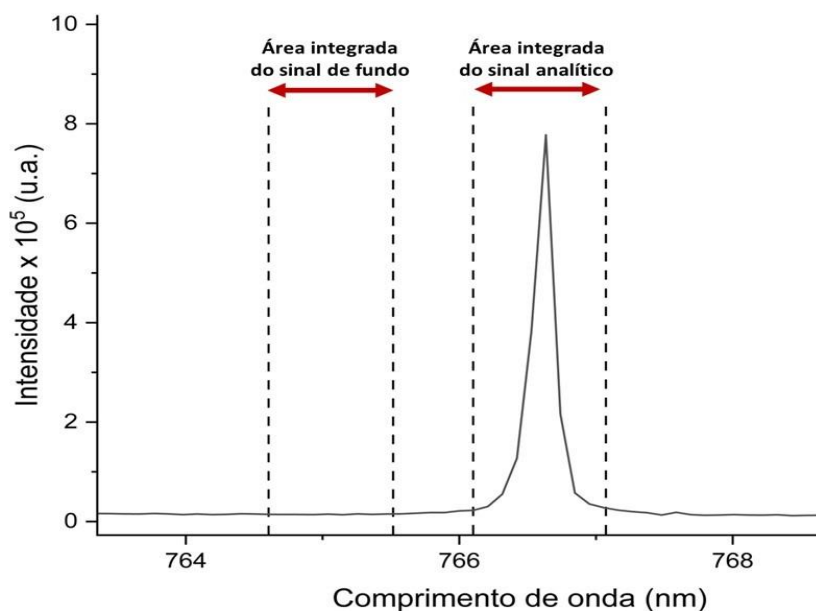
4.3.2.3. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)

As amostras foram introduzidas em um amostrador (câmara de ablação) equipado com estágios x-y-z automáticos. As medidas foram realizadas no modo de linhas paralelas, no qual o equipamento dispara continuamente os pulsos de laser com uma determinada frequência ao longo de um caminho de tamanho pré-definido. Para cada linha é obtido um espectro acumulado, resultante da soma das intensidades de emissão geradas a partir de cada pulso. As medidas utilizadas na otimização dos parâmetros instrumentais e na análise quantitativa, foram baseadas nas áreas dos picos após subtração do sinal de fundo. Nesta subtração, seleciona-se uma janela espectral ao lado do sinal analítico de interesse, mantendo-se o mesmo tamanho de janela para

todos os analitos, conforme exemplificado na Figura 8. Os resultados são apresentados como a média \pm desvio padrão dos valores obtidos para diferentes espectros acumulados.

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

Figura 8. Exemplo de integração do sinal analítico realizada no software *Clarity*.



Fonte: Elaborada pela autora.

Com o intuito de reconhecimento de linhas elementares de emissão, foi realizada uma análise preliminar com pastilhas prensadas compostas 100% pelas duas subamostras de lodo (< 50 μm e < 100 μm). Os parâmetros instrumentais foram os mesmos utilizados após otimização em amostras de bauxita por Carvalho *et al.* (2019), como mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de análise de amostra de Bauxita por LIBS.

Tempo de Atraso (μs)	0,2
Energia do Pulso (mJ)	20
Número de Pulsos	403
Diâmetro de Focalização (μm)	65

Posteriormente um estudo para avaliar a melhor proporção entre amostra e aglutinante (celulose) foi realizado com 50, 60, 70, 80 e 90% m/m da amostra de lodo < 50 μm , visando obter uma pastilha com menor heterogeneidade e maior coesão sem diminuição das intensidades de sinal de emissão dos elementos constituintes da amostra ou aumento do sinal de fundo.

Em etapa seguinte, foi realizada a otimização dos parâmetros instrumentais do LIBS por meio das medidas em pastilhas compostas de 70% m/m de lodo < 50 μm e 30% m/m de celulose, a fim de se obter a melhor condição para a determinação elementar quantitativa. Parâmetros instrumentais do LIBS, tais como a energia do laser, o diâmetro de focalização, tempo de atraso e número de pulsos foram otimizados a partir de uma análise univariada, na qual varia-se apenas um parâmetro enquanto os demais são mantidos constantes, visando obter o melhor compromisso entre a área integrada do sinal de emissão do analito e a razão entre a área integrada do sinal de emissão do analito e da emissão do sinal de fundo (SBR). O tempo de atraso foi avaliado de 0,1 a 1 μs , o diâmetro de focalização de 35 a 140 μm , a energia do laser de 5 a 20 mJ pulso^{-1} e o número de pulsos acumulados de 134 a 405. Para a obtenção de diferentes números de pulsos sem sobreposição destes e, para aumentar a representatividade na análise, o modo em linha (*raster*) foi empregado mantendo-se constante a taxa de deslocamento da amostra em 0,15 mm s^{-1} e o comprimento do caminho de amostragem foi modificado de 2 a até 6 mm. Os valores estabelecidos estão apresentados na Tabela 5 e na Tabela 6 é possível observar as 5 etapas de análise univariada proposta para que fosse obtida a condição instrumental otimizada (COt) para o método analítico.

Tabela 5. Taxa de deslocamento da amostra e comprimento da linha de ablação empregados para otimização do número de pulsos.

Número de Pulsos	Velocidade (mm s^{-1})	Comprimento do caminho de amostragem (mm)
134	0,15	2
267	0,15	4
405	0,15	6

Tabela 6. Análise univariada para a determinação da condição instrumental otimizada em medições quantitativas por LIBS.

Etapas	Tempo de Atraso (μs)	Número de Pulsos	Diâmetro de Focalização (μm)	Energia por pulso (mJ)
I	0,1 – 1,0	405	35	20
II	0,25	134 - 405	35	20
III	0,25	270	35 – 140	20
IV	0,25	270	50	20
V	0,25	270	50	5 - 20
COt	0,25	270	50	20

4.3.2.4. Estratégias de calibração

Curvas de calibração externa foram preparadas para a análise quantitativa das amostras digeridas por ICP OES e por WD XRF, em faixas de concentrações diferentes, conforme apresentado nos itens 4.3.2.1. e 4.3.2.2.

Para a análise direta quantitativa por WD XRF, foi utilizada a calibração externa por meio das pastilhas prensadas das subamostras e dos CRMs: SRM694, SRM695, SRM679 e CRM029. Os valores de concentração utilizados para construir a curva de calibração foram os valores certificados no respectivo CRM. O valor da concentração de cada CRM é representado por um ponto da curva, sendo a concentração apresentada no eixo x e a intensidade de emissão no eixo y. Após a regressão linear, obtém-se a equação da reta utilizada para o cálculo de concentração do analito na amostra. Como branco, utilizou-se uma pastilha preparada com 100% m/m de celulose, preparada nas mesmas condições que as amostras e padrões.

Para a análise direta quantitativa por LIBS, quatro métodos de calibração foram avaliados: calibração externa (CE) e a normalização com padrão interno (NPI); calibração de multi-energia (MEC); e a calibração por variação de número de pulsos (SRC). A CE e a NPI foram realizadas nas condições instrumentais otimizadas, por meio das medidas de pastilhas prensadas contendo 70% m/m das subamostras ou do CRM (SRM694, SRM695, SRM679 e CRM029) e 30% m/m de celulose. Como padrão interno (PI) foi utilizado o C(I) 193,16 nm.

Na MEC, empregou-se o CRM029 como padrão de calibração. Foram realizadas medidas, em condições otimizadas, de duas pastilhas prensadas: (1) uma contendo 35% m/m da subamostra

de lodo, 35% m/m do CRM029 e 30% de celulose; (2) e a outra contendo 35% m/m da subamostra de lodo e 65% m/m de celulose.

Na SRC, foi utilizado o CRM029 como padrão de calibração. As condições operacionais aplicadas foram as mesmas obtidas na otimização, com exceção do número de pulsos, onde foram empregados os valores de 101, 151, 267, 321 e 405 pulsos de laser. Para variar o número de pulsos sem mudar a velocidade, foram utilizados diferentes comprimentos de caminho de amostragem: 1,50; 2,25; 4,00; 4,80; 6,06 mm, respectivamente. As medidas foram realizadas em pastilhas prensadas com 70% m/m das subamostras ou do CRM029 e 30% m/m de celulose.

A celulose foi também utilizada como branco de análise nas CE e NPI, e para cálculos de limites de detecção e quantificação para os métodos de calibração avaliados em LIBS.

Como importante parâmetro de validação de métodos analíticos, têm-se os limites de detecção e quantificação. O Limite de detecção (LD) definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectada mas não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas (Marques, 2015). Este pode ser calculado conforme mostra a Equação 1 (IUPAC, 1978).

$$LD = \frac{(3 \times S)}{a} \quad (1)$$

No qual S é o desvio padrão das concentrações dos analitos obtidas em 10 medidas do branco e a é o coeficiente angular equação da reta obtida pela curva de calibração.

O Limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade de analito que pode ser determinada quantitativamente com a precisão e exatidão requerida pelo fim pretendido, ou seja, é a concentração de analito que produz um sinal suficientemente confiável para sua quantificação (Marques, 2015). Este pode ser calculado conforme mostra a Equação 2 (IUPAC, 1978).

$$LQ = (3,3 \times LD) \quad (2)$$

As equações 1 e 2 foram utilizadas na calibração externa e normalização com padrão interno, tanto das análises das soluções digeridas quanto nas análises diretas em pastilhas prensadas.

Para análise estatística dos resultados obtidos nas análises quantitativas e na análise semiquantitativa, foram empregados os testes t de *Student* Independente e não pareado, como indicados nas Equações 3 e 4, respectivamente.

$$t_{calc} = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{N_1} + \frac{S_2^2}{N_2}}} \quad (3)$$

$$t_{calc} = \frac{X - \mu}{S / \sqrt{N}} \quad (4)$$

Onde X e S são, respectivamente, a média e o desvio padrão dos resultados obtidos na análise, μ é média de referência ou valor de referência a ser comparado e N é o número de medidas realizadas. Os subíndices indicam os grupos de resultados a serem comparados pelo teste. Quando $t_{calculado} < t_{tabelado}$, há semelhança estatística entre os grupos ou valores comparados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Umidade

O ensaio de umidade da amostra de lodo foi realizado seguindo o guia da SANEPAR, adaptado [SANEPAR, 1999]. Neste método o cálculo do teor total de umidade presente na amostra é realizado conforme a Equação 5. Onde, P1: massa da amostra natural (peso do vidro de relógio com a amostra natural, subtraído do peso do vidro de relógio sem a amostra natural); P2: massa da Amostra seca (peso do vidro de relógio com a amostra seca, subtraído do peso do vidro de relógio sem a amostra seca).

$$\% \text{ Umidade} = \frac{P1-P2}{P1} \times 100 \quad (5)$$

O teor de umidade média resultante do ensaio foi de 57,4%. Este valor se encontra compatível com o esperado após a utilização de filtro prensa para remoção do excesso de líquido presente no lodo [ALVARENGA, 2019; BITTENCOURT, 2014; SANEPAR, 1999], o qual é empregado na ETE onde obteve-se a amostra em estudo.

5.2. Espectrometria de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

As subamostras do lodo foram analisadas em triplicata após a decomposição ácida assistida por micro-ondas seguindo o método 3051A. Para avaliar a exatidão do método e validar os resultados obtidos, testes de adição e recuperação em três níveis de concentração e em triplicata, juntamente com análise de dois CRMs foram realizados empregando o mesmo método. Os resultados encontrados (média ± desvio padrão; sendo n=3 para as subamostras e média ± desvio médio; sendo n=2 para os CRMs), assim como os valores certificados, os limites de detecção e quantificação estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados da análise por ICP OES das duas subamostras do lodo, dos materiais de referência certificados e dos testes de adição e recuperação, e limites de detecção e quantificação.

Analito	Fração mássica (mg kg ⁻¹)		SRM2781		CRM029		Recuperação (%)			LD (µg kg ⁻¹)	LQ (µg kg ⁻¹)
	< 50 µm	< 100 µm	Certificado (mg kg ⁻¹)**	Obtido (mg kg ⁻¹)**	Certificado (mg kg ⁻¹)	Obtido (mg kg ⁻¹)	0,1 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	5,0 mg L ⁻¹		
As	6 ± 1	6 ± 1	7,8 ± 0,7	10 ± 1	27 ± 3	32 ± 2	98 ± 3	100 ± 1	100 ± 1	0,8	2,6
Ba	196 ± 4	205 ± 3	NC*	-	1080 ± 62,5	1167 ± 11	104 ± 8	103 ± 2	101 ± 2	3,4	11,2
Cd	4,9 ± 0,2	5,2 ± 0,2	12,8 ± 0,6	15,6 ± 0,2	487 ± 18	457 ± 11	95 ± 1	96 ± 1	101 ± 1	1,2	4,0
Cr	198 ± 4	199 ± 2	202 ± 14	180 ± 2	345 ± 15	403 ± 3	100 ± 2	105 ± 1	114 ± 1	0,7	2,3
Cu	328 ± 4	331 ± 1	628 ± 18	600 ± 6	1100 ± 24	1045 ± 10	96 ± 2	99 ± 1	97 ± 1	0,9	3,0
Hg	5 ± 1	4 ± 1	3,7 ± 0,1	14 ± 1	6,2 ± 0,7	22 ± 5	147 ± 1	145 ± 1	148 ± 1	1,1	3,6
Mo	4,7 ± 0,1	5,3 ± 0,5	47 ± 5	50 ± 1	19 ± 1	24 ± 1	110 ± 1	107 ± 1	110 ± 1	0,9	3,0
Ni	62 ± 1	59 ± 11	80 ± 2	47 ± 1	172 ± 8	171 ± 63	197 ± 2	191 ± 1	93 ± 1	1,3	4,3
Pb	96 ± 1	97 ± 2	201 ± 4	178,2 ± 0,3	300 ± 12	299 ± 18	115 ± 3	112 ± 1	105 ± 1	0,9	3,0
Se	< LQ	< LQ	16 ± 2	7 ± 1	25 ± 3	22 ± 3	93 ± 7	93 ± 1	95 ± 1	1,4	4,6
Zn	1429 ± 78	1383 ± 27	1273 ± 68	1126 ± 30	1400 ± 34	1339 ± 28	57 ± 6	94 ± 2	104 ± 1	2,1	6,9
Ca	197262 ± 1124	189784 ± 5216	3,9 ± 0,1	3,9 ± 0,1	48400 ± 2160	50548 ± 526	12140 ± 45	547 ± 21	432 ± 11	6,8	22,4

NC*=Elemento não certificado.

**Resultados em %m/m para o Ca.

A linearidade foi analisada pelo coeficiente de determinação (R^2) e os valores encontrados indicam linearidade adequada ($< 0,95$) dentro da faixa de concentração analisada. Os valores obtidos (R^2), assim como as equações da reta obtidas das curvas analíticas estão presentes na Tabela 8.

Tabela 8. Coeficientes de determinação e equações de calibração obtidas na análise por ICP OES.

Analito	Coeficiente de determinação (R^2)	Equação da curva de calibração
As	0,9998	$y = 1173,3x + 0,3611$
Ba	0,9996	$y = 24117x + 81,09$
Cd	0,9991	$y = 21090x - 85,293$
Cr	0,9994	$y = 27035x + 2,7639$
Cu	1	$y = 25760x + 159,9$
Hg	1	$y = 3240,2x - 6,9571$
Mo	0,9997	$y = 9653,2x - 10,791$
Ni	0,9998	$y = 16211x + 68,161$
Pb	0,9999	$y = 3244,7x + 17,948$
Se	1	$y = 1049,8x + 3,0722$
Zn	0,9996	$y = 34387x - 94,992$
Ca	0,999	$y = 50332x + 5099,6$

O teste t de *Student* independente (Eq. 3) em um intervalo de confiança de 95% foi aplicado para os resultados das duas subamostras do lodo ($< 50 \mu\text{m}$ e $< 100 \mu\text{m}$). Os valores de t calculados ($< t$ tabelado) indicam que não há diferença estatística entre as médias das concentrações obtidas para os dois tamanhos de partícula da amostra. Essa similaridade é atribuída à etapa de decomposição ácida realizada antes da análise, que se mostra igualmente capaz de extrair os elementos do material sólido e obtê-los em solução.

Aplicando-se o teste t de *Student* não pareado (Eq. 4) em um intervalo de confiança de 95% nos resultados encontrados para ambos os CRMs analisados, constata-se que não há diferença estatística para os elementos determinados, com exceção do Ba e do Cr, onde nenhum dos CRMs resultaram em valores comparáveis com os presentes em seus certificados de análise.

Os resultados de recuperação nos três níveis de concentração demonstram valores aceitáveis dentro da faixa de 85 a 115%, com exceção do Hg, Ni, Zn e Ca, que apresentaram pelo menos um valor fora do aceitável. Considerando a análise dos CRMs e/ou os valores de recuperações

obtidos, é possível garantir a exatidão do método e validar os resultados obtidos para as subamostras do lodo.

Embora o teste t de *Student* não pareado tenha dado equivalência estatística para o Hg no CRM29, observa-se uma fração mássica mais de três vezes maior que a certificada. Somando-se aos resultados das recuperações, percebe-se uma possível interferência na determinação deste elemento. Devido à baixa concentração observada do Hg e a complexidade da matriz do lodo de esgoto, outros elementos sabidamente presentes como Fe e Ca, que também emitem em comprimento de onda semelhante ao do Hg (NIST, 2022), podem estar atuando como interferentes e causando uma interferência espectral. Segundo Srogi (2008), a forma mais indicada para a determinação de Hg é por meio da geração de vapor frio que é específico para a determinação de Hg e reduz significativamente a interferência de matriz, além de aumentar a sensibilidade, precisão e exatidão da análise.

Os resultados obtidos para LD e LQ se mostram coerentes com a literatura e com o esperado para a técnica analítica empregada [OLIVEIRA *et al.*, 2012].

Como o lodo de esgoto apresenta uma possibilidade de uso como fertilizante, o mesmo deve apresentar limites de concentração de certos elementos conforme resolução CONAMA nº 498/20. Um comparativo entre as concentrações obtidas para estes elementos e os limites impostos na presente regulamentação, estão contidos na Tabela 9.

Segundo a resolução, tanto o biossólido classe 1 quanto o classe 2 podem ser aplicados em solos, mas com diferentes taxas de aplicação. O lodo de ETE analisado neste trabalho pode ser classificado, quanto às substâncias químicas, como biossólido classe 1. Essa classificação lhe permite ser utilizado como fertilizante em diversas culturas ou para recuperação de solos degradados, inclusive em áreas de proteção ambiental. Para uso final deste resíduo, há de ser também determinadas as demais condições estabelecidas na norma, como qualidade microbiológica, potencial agrônômico e redução de atratividade de vetores, parâmetros estes não correlacionados ao objetivo deste trabalho.

Tabela 9. Comparativo entre os valores limites estabelecidos pela CONAMA nº 498/20 e o encontrado na análise por ICP OES.

Substância Química	Valor máximo permitido no Biossólido* (mg kg ⁻¹)		Valor encontrado na análise do lodo pelo método 3051A USEPA (ICP OES) – (mg kg ⁻¹)	
	CLASSE 1	CLASSE 2	< 50 µm	< 100 µm
As	41	75	6 ± 1	6 ± 1
Ba	1300	1300	196 ± 4	205 ± 3
Cd	39	85	4,9 ± 0,2	5,2 ± 0,2
Pb	300	840	96 ± 1	97 ± 2
Cu	1500	4300	328 ± 4	331 ± 1
Cr	1000	3000	100 ± 2	105 ± 1
Hg	17	57	5 ± 1	4 ± 1
Mo	50	75	4,7 ± 0,1	5,3 ± 0,5
Ni	420	420	62 ± 1	59 ± 11
Se	36	100	< LQ	< LQ
Zn	2800	7500	1429 ± 78	1383 ± 27

*CONAMA nº 498/20, Artigo 2º, parágrafo XIV - Biossólido: produto do tratamento do lodo de esgoto sanitário que atende aos critérios microbiológicos e químicos estabelecidos nesta Resolução, estando, dessa forma, apto a ser aplicado em solos.

5.3. Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF)

As análises por WD XRF foram realizadas em três etapas distintas. Primeiro a análise das subamostras e padrões após a digestão ácida por micro-ondas, depois a análise direta de pastilhas prensadas, sendo esta dividida em semiquantitativa e quantitativa.

5.3.1. Análise após decomposição ácida

Resultados obtidos na análise das soluções digeridas por WD XRF podem ser observados na Tabela 10. Os valores apresentados são a média e desvio para análise em triplicata das subamostras de lodo e em duplicata para os CRMs.

Tabela 10. Resultados da análise das duas subamostras do lodo e dos materiais de referência certificados após decomposição ácida por WD XRF.

Analito	Fração mássica (mg kg ⁻¹)		SRM2781		CRM029	
	< 50 µm	< 100 µm	Certificado (% m/m)	Encontrado (% m/m)	Certificado (mg kg ⁻¹)*	Encontrado (mg kg ⁻¹)*
Ca	197725 ± 11278	205761 ± 15875	3,9 ± 0,1	4,2 ± 0,2	48400 ± 2160	55860 ± 4084
Fe	30370 ± 2168	32822 ± 2069	2,8 ± 0,1	2,8 ± 0,1	20700 ± 1360	23239 ± 784
P	12376 ± 1052	12415 ± 924	2,43 ± 0,04	2,8 ± 0,2	2,2 ± 0,1	2,8 ± 0,4
Mg	4896 ± 270	5587 ± 1647	0,59 ± 0,02	0,8 ± 0,1	8280 ± 342	10212 ± 786
K	< LD	< LD	0,49 ± 0,03	3,2 ± 0,3	3370 ± 173	35707 ± 2602

* Resultados em % m/m para o P.

No sentido de validar os resultados obtidos (Tab. 10), foi aplicado o teste t de *Student* não pareado em um intervalo de confiança de 95% para comparar os valores de obtidos de fração mássica com os certificados nos dois CRMs. Dessa forma foi possível obter valores de referência de fração mássica de Fe, P e Mg, e confirmar a fração mássica obtida para Ca.

Os valores de fração mássica de K encontrado são estatisticamente diferentes dos valores certificados, não sendo, portanto, possível considerar o resultado para este elemento. A baixa concentração desse elemento na amostra, associada à diluição realizada no processo de digestão resultou em valores de intensidade (kps) próximos aos observados para as soluções dos brancos. Com isso, o LD estimado impediu a sua determinação.

A linearidade foi analisada através do coeficiente de determinação (R²) e os valores encontrados indicam linearidade adequada (< 0,95) dentro da faixa de concentração analisada. Os valores obtidos (R²), assim como as equações da reta obtidas das curvas analíticas estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11. Coeficientes de determinação e equações de calibração obtidas na análise por WD XRF.

Analito	Coeficiente de determinação (R ²)	Equação da curva de calibração
Ca	0,9987	$y = 0,0012x + 0,1562$
Fe	0,9993	$y = 0,0026x + 0,116$
P	0,9917	$y = 0,0004x + 0,0156$
Mg	0,9956	$y = 0,0004x + 0,0187$
K	0,9972	$y = 0,0008x + 0,3764$

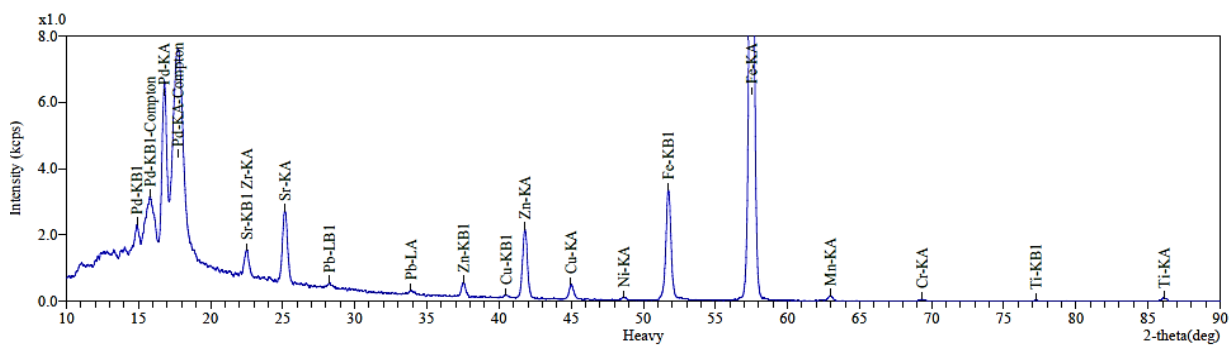
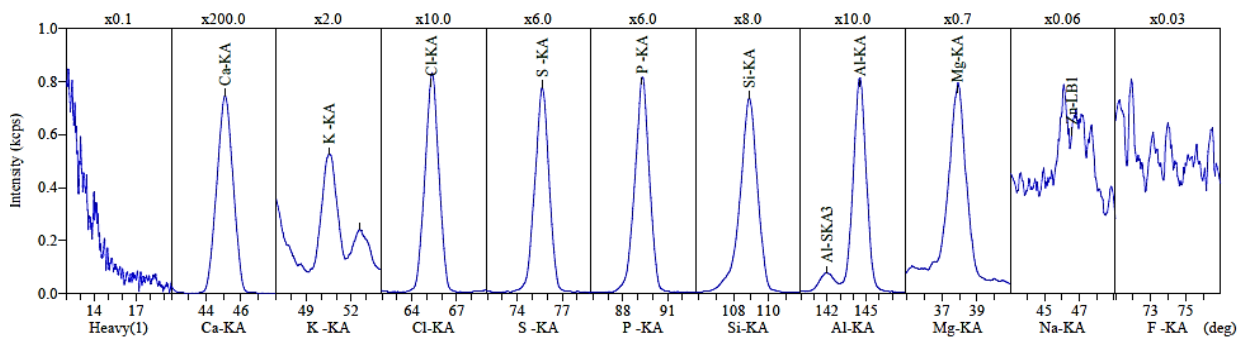
Os LDs e LQs obtidos, em mg kg⁻¹, estão de acordo com o esperado para a técnica empregada (Babos, 2020), sendo os valores obtidos respectivamente: 21 e 69 (Ca); 19 e 63 (Fe); 27 e 89 (P); 51 e 168 (Mg); e 41 e 135 (K).

Sabendo-se que no processo de obtenção do lodo na ETE, é adicionado 9% m/m de FeCl₃ para promover decantação dos sólidos sobrenadantes no esgoto, e 30% m/m de CaO para a estabilização microbiológica do lodo, os resultados apresentados demonstram que todo o Ca (aproximadamente 20% m/m, para as duas subamostras) e todo o Fe (aproximadamente 3% m/m, para as duas subamostras) determinados nesta análise são relativos aos procedimentos realizados na ETE. Cabe ressaltar, que a fração mássica de Ca encontrada é semelhante ao determinado por ICP OES, em 95% de confiança (teste t de *Student*).

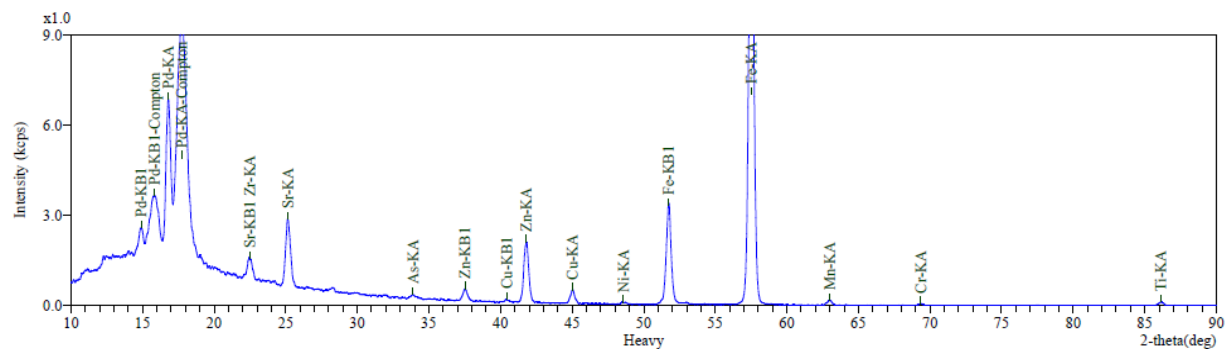
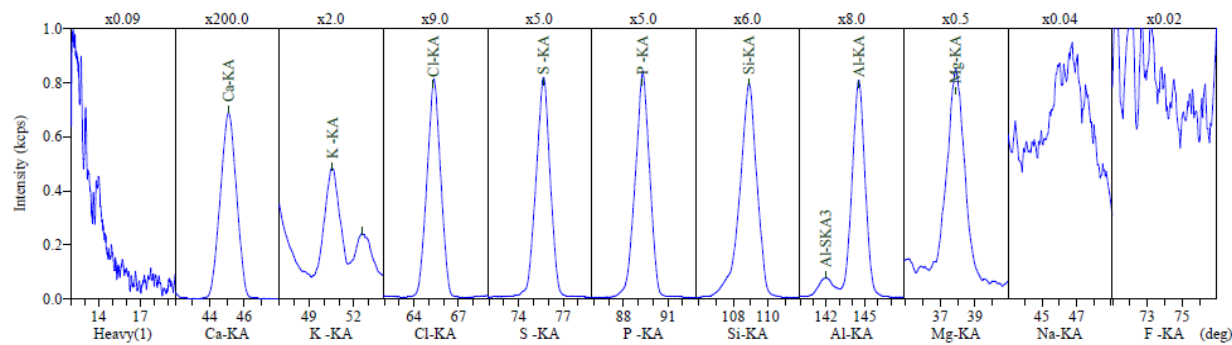
5.3.2. Análise direta

Como etapa preliminar, subamostras do lodo foram submetidas à análise direta semi-quantitativa por WD XRF empregando pastilhas prensadas com 100% m/m. Os espectros obtidos nessa etapa estão apresentados na Figura 9 e os resultados da fração mássica de cada elemento estão presentes na Tabela 12. A análise resulta em valores de concentração dos elementos nas suas formas de óxido, porém, os resultados das concentrações em suas formas elementares podem ser obtidos por meio de cálculos empregando fatores de conversão.

Figura 97. Espectro obtido na análise semiquantitativa da pastilha prensada com 100% m/m de (a) lodo < 50 μm e (b) lodo < 100 μm .



(a)



(b)

A análise direta de sólidos apresenta diversas vantagens, mas também desafios, entre eles a falta de homogeneidade da amostra, que está diretamente associada ao tamanho da partícula. Quanto menor o intervalo de distribuição do tamanho de partícula e o seu diâmetro, menor a heterogeneidade da amostra e a distribuição dos analitos contidos nela. Dessa forma, o tamanho de partícula reflete diretamente na precisão e exatidão dos resultados analíticos [BABOS, 2020]. Por meio dos valores apresentados (Tab. 12) e dos espectros de emissão (Fig. 10), é possível observar uma semelhança significativa nos resultados para a amostra nos diferentes tamanhos de partículas (< 50 μm e < 100 μm). A diferença entre os resultados se mostrou maior que 10% apenas para os elementos Ni (12%), Zr (49%) e Pb (17%), demonstrando que não há segregação do analito entre as partículas nos dois tamanhos avaliados, indicando homogeneidade em microescala adequada nas pastilhas prensadas.

Tabela 12. Análise semiquantitativa das pastilhas prensadas das duas subamostras do lodo por WDXRF.

Componente	Lodo < 50 μm		Lodo < 100 μm	
	Concentração do óxido (%m/m)	Concentração do elemento (%m/m)	Concentração do óxido (%m/m)	Concentração do elemento (%m/m)
Magnésio (MgO)	1,98	1,17	1,95	1,15
Alumínio (Al ₂ O ₃)	7,03	3,72	7,09	3,75
Silício (SiO ₂)	6,50	3,04	6,76	3,16
Fósforo (P ₂ O ₅)	4,68	2,04	4,72	2,06
Enxofre (SO ₃)	2,74	1,09	2,72	1,08
Cloro (Cl)	-	1,37	-	1,33
Potássio (K ₂ O)	0,40	0,33	0,44	0,37
Cálcio (CaO)	61,60	44,00	60,9	43,5
Titânio (TiO ₂)	0,41	0,25	0,55	0,33
Cromo (Cr ₂ O ₃)	0,10	0,07	0,08	0,06
Manganês (MnO)	0,16	0,12	0,15	0,12
Ferro (Fe ₂ O ₃)	12,20	8,50	12,40	8,60
Níquel (NiO)	0,03	0,02	0,03	0,02
Cobre (CuO)	0,15	0,12	0,15	0,12
Zinco (ZnO)	0,51	0,41	0,51	0,41
Estrôncio (SrO)	0,16	0,14	0,18	0,15
Zircônio (ZrO ₂)	0,02	0,01	0,02	0,01
Chumbo (PbO)	0,04	0,03	0,04	0,03

Outro fator que afeta a análise por WD XRF é a densidade, que por sua vez está associada à medida de interação da radiação eletromagnética com a amostra [BABOS, 2020]. Assim como a heterogeneidade, a densidade também está relacionada ao tamanho da partícula. É possível observar, com os resultados obtidos, que a densidade das subamostras não foi afetada na faixa granulométrica avaliada.

A determinação semiquantitativa é realizada por meio da comparação com a calibração previamente realizada pelo fabricante do equipamento. Ao comparar os resultados obtidos pela análise da solução digerida por ICP OES e WD XRF, com os obtidos nesta análise por WD XRF, para os elementos em comum (Ca, Fe, Cr, Ni, Cu, Zn e Pb), é possível perceber uma discrepância nos valores de concentração. Os resultados do WD XRF são de 3 a 6 vezes maiores que os determinados na amostra líquida. Essa diferença pode ser explicada pela forma de calibração da análise semiquantitativa, que não considera a matriz da amostra e suas interferências. Segundo Machado *et al.* (2020), a matriz da amostra pode influenciar na interação da radiação eletromagnética com o analito de diferentes magnitudes e formas, e assim influenciar a obtenção do sinal analítico por fluorescência de raios X. Sendo necessário, portanto, avaliar métodos de calibração adequados para a amostra analisada que sejam capazes de considerar o efeito de matriz.

Para a análise quantitativa por WD XRF, foi realizada a calibração externa com uso de pastilhas prensadas de diferentes CRMs (SRM694, SRM695, SRM679, CRM029). Os resultados obtidos na forma de média e desvio padrão em triplicata estão presentes na Tabela 13.

Para os elementos Ba, Ni, Cu, Pb, As, Hg, Se, Mo, Cd e K, foi considerado a análise do branco como ponto da curva de calibração, seja por não ter mais de dois CRMs com valores das frações mássicas dos analitos de interesse (Ba, Ni, Cu, Pb, As, Hg, Se e Mo) em seus certificados de análise, ou por não ter pelo menos um CRM com concentração do analito menor que o esperado encontrar na amostra (Cd e K) a fim de construir uma curva de calibração contendo a fração mássica a ser calculada. Dessa forma, foi obtida uma boa linearidade ($R^2 > 0,95$) para Ba, Cd, Pb, Cu, Ca, Fe, Mg e K. Destes, há semelhança estatística, de acordo com o teste t de *Student* não pareado com 95% de intervalo de confiança, para o Ba, Pb, Cu, Fe e Mg, considerando os valores obtidos na análise da solução digerida por ICP OES (Ba, Pb e Cu) e por WD XRF (Fe e Mg).

Tabela 13. Resultados obtidos pela calibração externa para as duas subamostras de lodo analisadas por WD XRF.

Analito	R ²	Equação da curva de calibração	Valor encontrado (< 50 µm)	Erro relativo (%) < 50 µm	Valor encontrado (< 100 µm)	Erro relativo (%) < 100 µm	LD	LQ
As	0,399	y= 0,0044x + 1,7319	< LQ	-	< LQ	-	4 ^b	12 ^b
Ba	0,999	y= (6.10 ⁻⁵)x + 0,0067	181 ± 10 ^b	8	194 ± 10 ^b	5	17 ^b	55 ^b
Cd	0,988	y= 0,0003x + 0,0282	< LD	-	< LD	-	9 ^b	30 ^b
Pb	0,997	y= 0,0045x + 1,2124	100 ± 2 ^b	4	104 ± 3 ^b	7	5 ^b	15 ^b
Cu	0,948	y= 0,0018x + 0,3679	338 ± 4 ^b	3	342 ± 20 ^b	3	5 ^b	17 ^b
Cr	0,449	y= 0,0003x + 0,0941	113 ± 11 ^b	43	130 ± 5 ^b	35	14 ^b	47 ^b
Hg	0,836	y= 0,0617x + 1,0439	< LQ	-	< LQ	-	4 ^b	12 ^b
Mo	0,652	y= 0,0906x + 4,3376	11 ± 1 ^b	138	11 ± 1 ^b	111	8 ^b	26 ^b
Ni	0,870	y= 0,0026x + 0,1844	74 ± 1 ^b	19	75 ± 2 ^b	27	5 ^b	16 ^b
Se	0,808	y= 0,0233x + 1,7232	< LQ	-	< LQ	-	24 ^b	79 ^b
Zn	0,771	y= 0,002x + 0,9222	1183 ± 9 ^b	17	1171 ± 30 ^b	15	12 ^b	39 ^b
Ca	0,996	y= 5,9408x + 2,3237	25 ± 1 ^a	26	24 ± 1 ^a	26	0,003 ^a	0,011 ^a
Fe	0,961	y= 6,5256x + 3,9787	2,9 ± 0,1 ^a	3	2,9 ± 0,2 ^a	14	0,002 ^a	0,006 ^a
Mg	0,971	y= 0,9358x – 0,0548	0,6 ± 0,1 ^a	31	0,61 ± 0,04 ^a	9	0,03 ^a	0,09 ^a
P	0,768	y= 2,2766x + 4,3304	0,06 ± 0,01 ^a	95	< LD	-	0,004 ^a	0,012 ^a
K	0,999	y= 2,7969x + 0,9592	0,19 ± 0,03 ^a	-	0,19 ± 0,03 ^a	-	0,007 ^a	0,023 ^a

Concentrações expressas em (a) % m/m e (b) mg kg⁻¹.

No caso do K, por não ter um valor de referência válido, ao aplicar o SRM695 na curva de calibração obtida ($y = 2,7969x + 0,9592$), encontra-se o valor de fração mássica de 11,66 % m/m. Como o a fração mássica para este elemento, neste CRM, é de 11,65 % m/m, tem-se um erro relativo de 0,1%, indicando assim a conformidade com a calibração realizada e, portanto, validando o resultado obtido para o K.

Para o Cr, Ca, Ni, Zn, Se, Mo e P (< 50 μm), não foi possível atingir a exatidão esperada (teste t de *Student* não pareado, 95% de intervalo de confiança) devido às baixas concentrações da maioria destes elementos na amostra, e às interferências de matriz não consideradas nesta estratégia de calibração. A presença em elevadas concentrações de Fe está relacionada à interferências espectrais na análise direta por fluorescência de raios X, por apresentar linhas de emissão próximas aos dos analitos de interesse [FERREIRA *et al.*, 2004; NORTH E HASWELL, 1988].

A diferença nos tamanhos de partícula das subamostras, não se mostrou suficiente para afetar a densidade das pastilhas prensadas, não interferindo na emissão dos raios X característicos, uma vez que os resultados foram semelhantes entre elas. Adicionalmente, o coeficiente de atenuação (μ) que se relaciona ao grau de penetração da radiação eletromagnética no material, e depende da densidade, precisa ser similar entre amostras e padrões em detrimento da precisão e exatidão da análise [BABOS, 2020]. Portanto, a impossibilidade de se garantir a mesma faixa granulométricas para todos os padrões empregados e as subamostras, acarreta em imprecisão e inexatidão na análise quantitativa por WD XRF.

Os LDs e LQs calculados conforme Eq. (1) e Eq. (2), a partir da análise de dez pastilhas do branco (celulose), impossibilitaram a determinação de As, Cd, Hg, Se e P (lodo < 100 μm).

5.4. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)

A análise direta por LIBS pode ser dividida em três etapas: identificação das linhas espectrais (análise qualitativa), otimização dos parâmetros instrumentais e avaliação de estratégias de calibração (análise quantitativa).

5.4.1. Identificação das linhas espectrais

Visando a análise direta de lodo por LIBS, pastilhas contendo 100% m/m das duas subamostras de lodo foram analisadas e os espectros de emissão resultantes estão apresentados na Figura 10. A partir dos espectros obtidos foi possível identificar as linhas de emissão referentes aos elementos presentes nas subamostras de lodo. Para isso foram utilizados os bancos de dados do NIST e do próprio software de tratamento de dados do LIBS (*Clarity*). Os elementos e suas respectivas linhas de emissão identificadas sem aparente interferência espectral estão relacionados na Tabela 14.

Figura 10. Espectros de emissão obtidos por LIBS para pastilhas prensadas contendo 100% m/m de (a) lodo < 50 μm e (b) lodo < 100 μm .

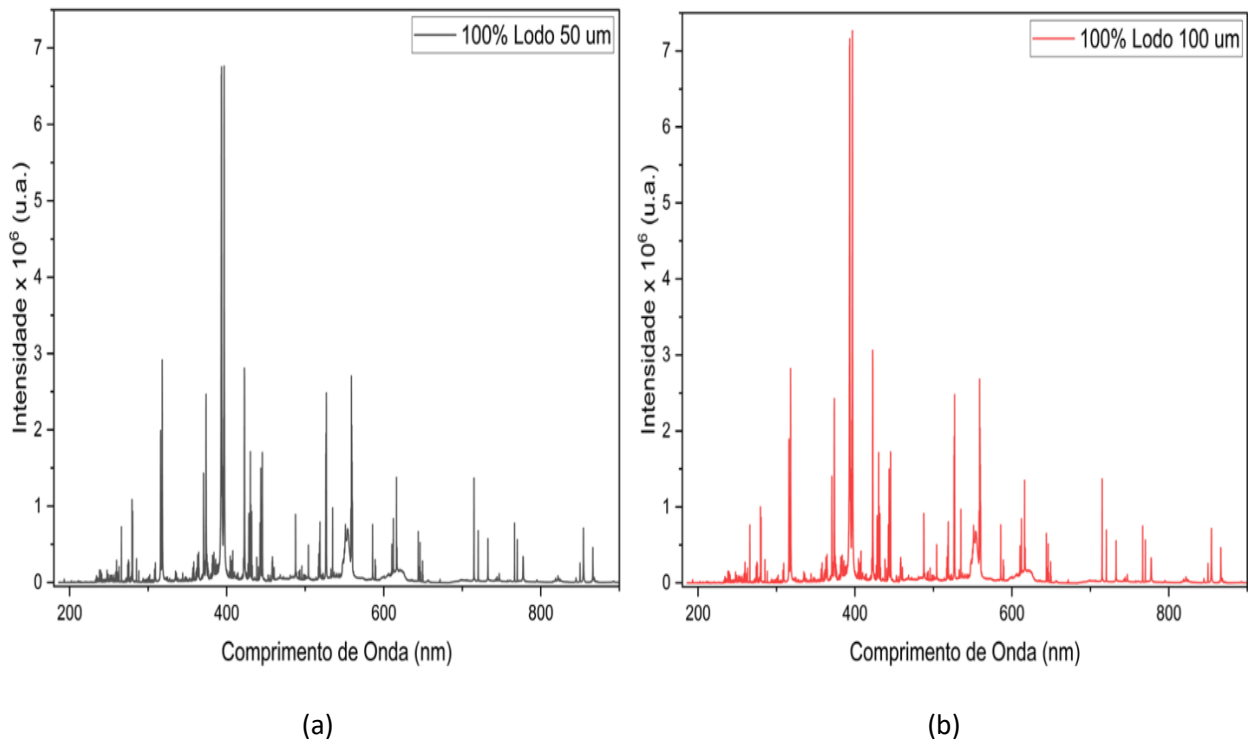


Tabela 14. Elementos e suas linhas de emissão identificadas de acordo com os bancos de dados do NIST e do *Clarity*.

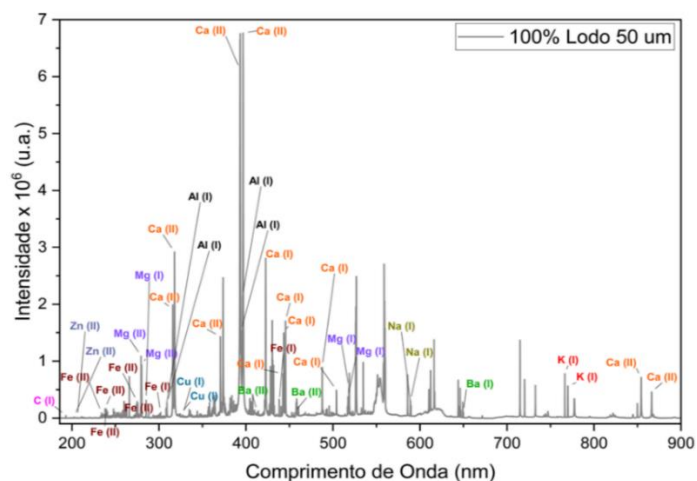
Elemento	Linha de emissão (nm)
K	(I)766,63; (I)770,01
Ca	(I)422,63; (I)442,59; (I)443,50; (I)487,81; (I)504,16 (II)315,93; (II)317,95; (II)370,66; (II)854,37; (II)866,32
Fe	(I)302,08; (I)438,30 (II)234,26; (II)238,10; (II)239,43; (II)259,87; (II)274,98
Al	(I)308,12; (I)309,19
Mg	(I)285,24; (I)517,24; (I)518,34 (II)279,57; (II)280,31
Ba	(I)649,98 (II)413,18; (II)455,37
Na	(I)589,01; (I)589,66
Cu	(I)324,77; (I)327,37
Zn	(II)202,53; (II)206,16
C	(I)193,16

(I): emissão atômica; (II): emissão iônica.

Devido à baixa concentração de Cr, As, Mo, Cd, Hg, Ni na amostra bem como a baixa sensibilidade do método de LIBS [COSTA *et al.*, 2019], esses elementos não puderam ser determinados por esse método analítico embora tenham sido identificados por ICP OES após decomposição ácida. Não foi possível também identificar linhas de emissão livres de interferência espectral para o P, pois além de estar em baixa concentração na amostra, esse elemento emite majoritariamente na forma atômica e com baixa intensidade devido a sua alta energia de ionização [1012 kJ mol⁻¹] [MARANGONI *et al.*, 2016; ELSAYED *et al.*, 2022].

O espectro obtido para o lodo < 50 µm assim como a identificação de cada uma das linhas de emissão estão apresentados na Figura 11. Linhas como as do Al e Ca em 393 e 396 nm, por exemplo, não foram selecionadas para as próximas etapas por apresentarem interferência espectral e picos duplos.

Figura11. Espectro com identificação das linhas de emissão.



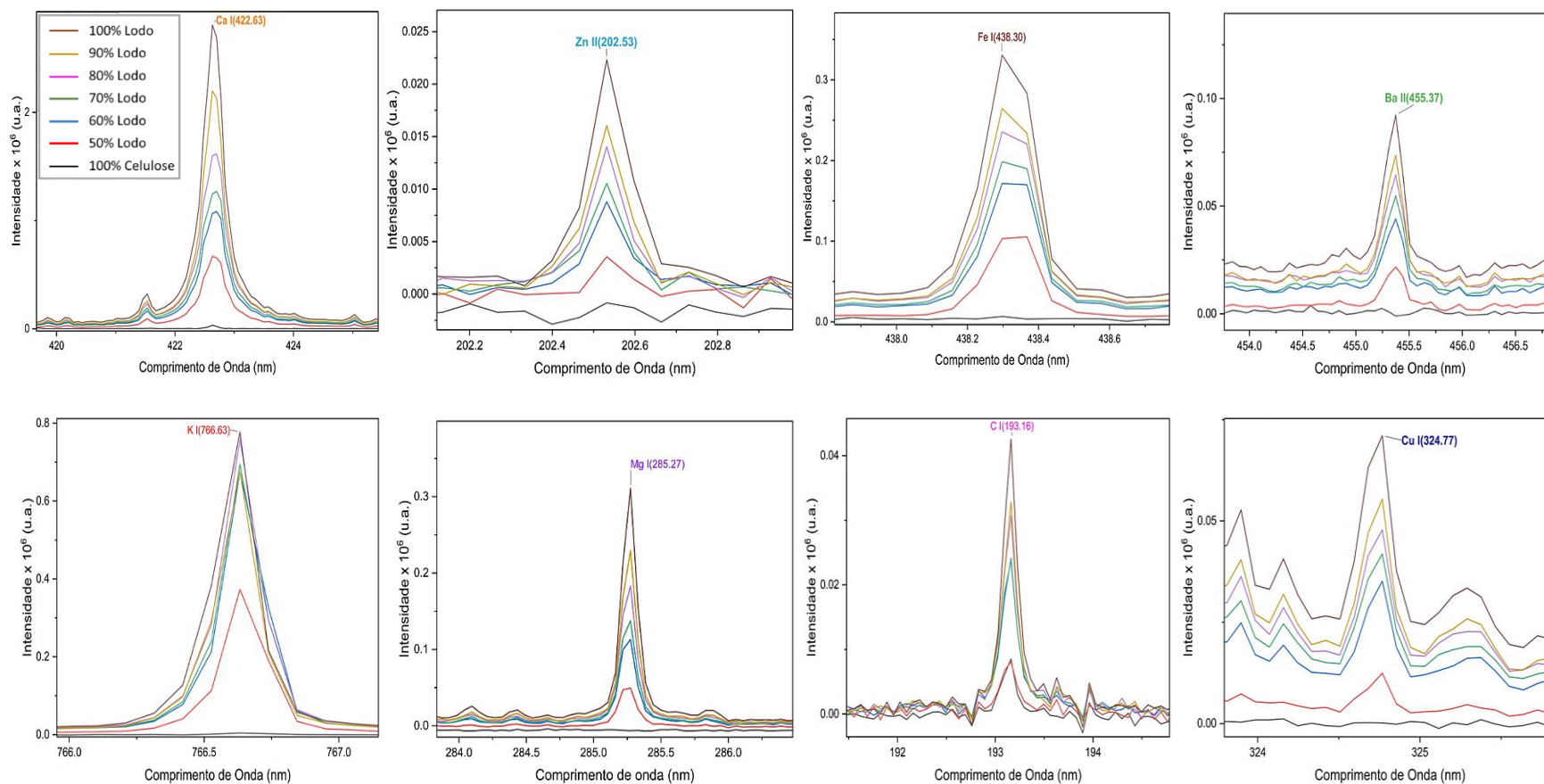
5.4.2. Avaliação proporção de aglutinante

A forma mais usual de fazer análises por LIBS é por meio do preparo de pastilhas prensadas que, apesar de simples, depende fortemente da capacidade de compactação da amostra, assim como da resistência à quebra quando o laser é incidido sobre ela. Uma forma de obter uma pastilha menos quebradiça ocorre por meio do uso de um material aglutinante (*binder*) para minimizar as diferenças na porosidade, garantindo maior resistência e eficiência na interação laser-amostra devido à menor heterogeneidade [COSTA *et al.*, 2019].

Para a determinação da melhor proporção entre amostra e aglutinante (celulose), monitorou-se as principais linhas de emissão dos elementos Ca, Fe, Cu, Zn, Mg, Ba e K e optou-se pela proporção que apresentava maior intensidade do sinal sem aumentar o ruído da linha de base. Os sinais de emissão para pastilhas preparadas em meio de 50, 60, 70, 80, 90 e 100% m/m da subamostra misturada à celulose estão apresentados na Figura 12.

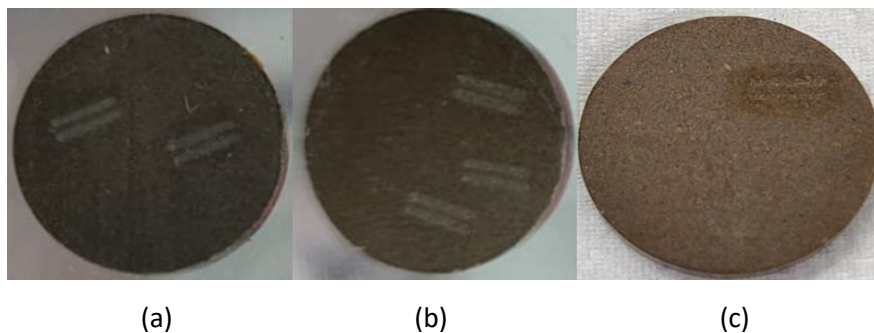
Como é possível visualizar pelos espectros apresentados (Fig. 12), a pastilha prensada preparada com 100% m/m de amostra apresentou maiores intensidades exceto para o K e C. Com a adição de celulose, a intensidade do sinal é diminuída pela diluição e pelo fato de a mesma promover alteração na interação do laser com a amostra e, conseqüentemente, a forma de absorção de energia, gerando diferentes perfis de emissão.

Figura 8. Perfis dos sinais de emissão para Ca (I)422,63 nm; Zn (II)202,53; Fe (I)438,30; Ba (II)455,37; K (I)766,63 nm; Mg (I)517,24 nm; C (I)193,16 nm; e Cu (I)324,77 nm; na amostra prensada de Lodo < 50 um, nas proporções de 50, 60, 70, 80, 90 e 100% m/m, utilizando celulose como aglutinante.



A pastilha prensada preparada com 70% m/m de lodo e 30% de celulose foi a que apresentou maior resistência ao laser e gerou crateras com bordas mais homogêneas na região de incidência do laser e, por esse motivo, o uso de pastilha contendo 80 e 100% m/m de amostra foi descartada (Fig. 13). Considerando a intensidade do sinal, bem como o perfil da cratera formada no processo de ablação, pastilha prensada contendo com 70% m/m de amostra e 30% m/m de celulose foi empregada nos estudos posteriores.

Figura 9. Pastilhas prensadas com (a) 70; (b) 80; e (c) 100% m/m de lodo < 50 μm .



Essa proporção de amostra/celulose (70/30) foi também escolhida por Peruchi *et al.* (2014), em seu trabalho com amostras de farinha de trigo. Com 30% m/m de celulose foi obtida uma boa coesão das pastilhas e bons resultados na análise por LIBS.

5.4.3. Otimização dos parâmetros instrumentais

Em análises por LIBS, é fundamental otimizar os parâmetros instrumentais a fim de obter uma condição ótima ou de compromisso (Costa *et al.*, 2019) para todos os analitos a serem determinados. Nesta análise usou-se os valores de área integrada das linhas de emissão com maior intensidade dos elementos Ca, Fe, Zn, Cu, Ba, Mg e K, e os valores calculados referentes à razão sinal/sinal de fundo, em inglês *Signal to Background Ratio (SBR)*, para avaliar a melhor condição de compromisso para os analitos.

O primeiro parâmetro otimizado foi o tempo de atraso, avaliando-se os valores de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 μs . Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 14 e 15.

Figura 10. Influência do tempo de atraso na intensidade de emissão (gráfico interno em 3D), na área integrada (\square) e no SBR (\bullet) para (a) Ca (I) 422,63 nm; (b) Fe (I) 438,30 nm; (c) Zn (II) 202,53 nm; e (d) Cu (I) 324,77 nm, na pastilha prensada de 70% m/m de lodo < 50 μm .

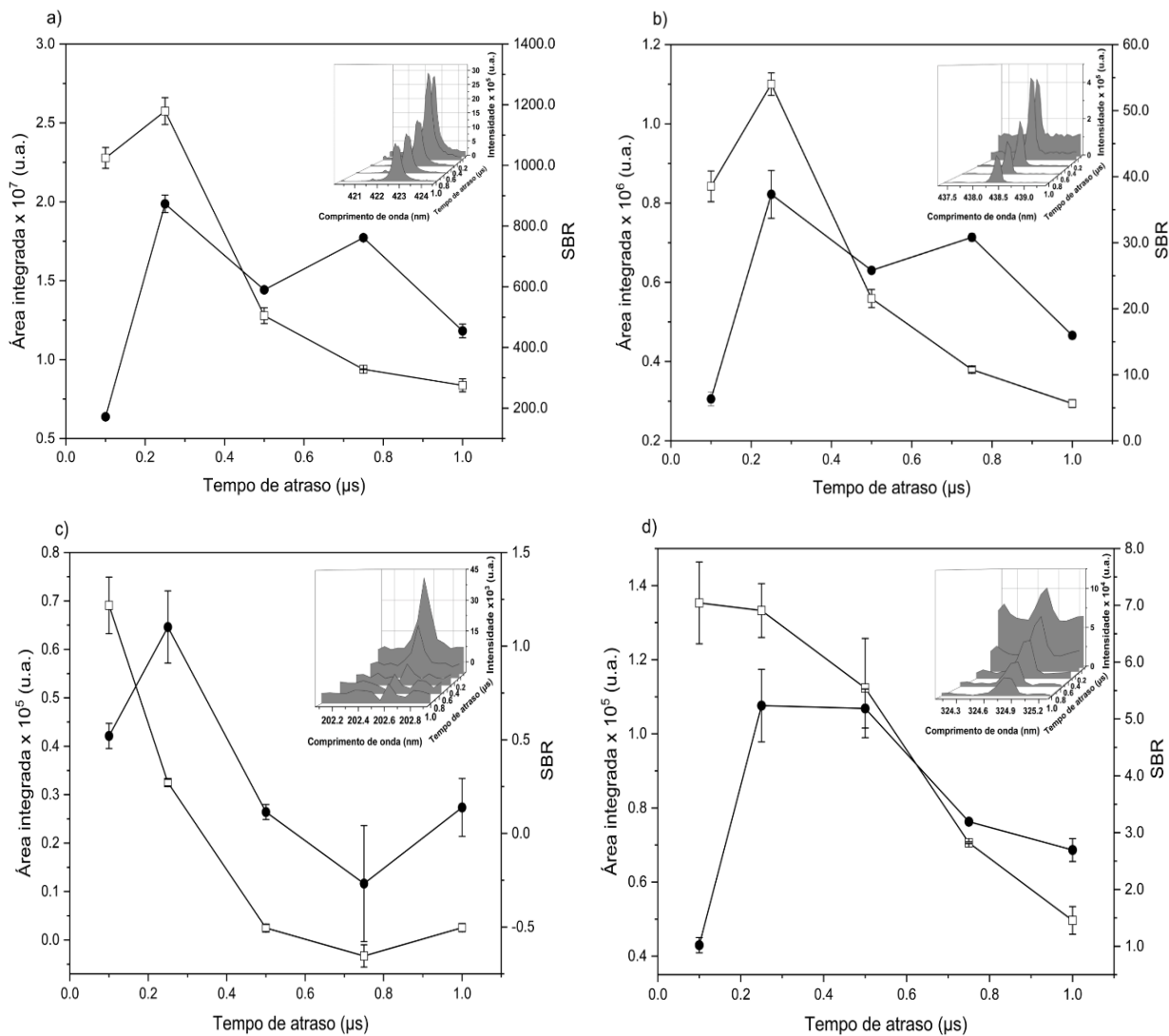
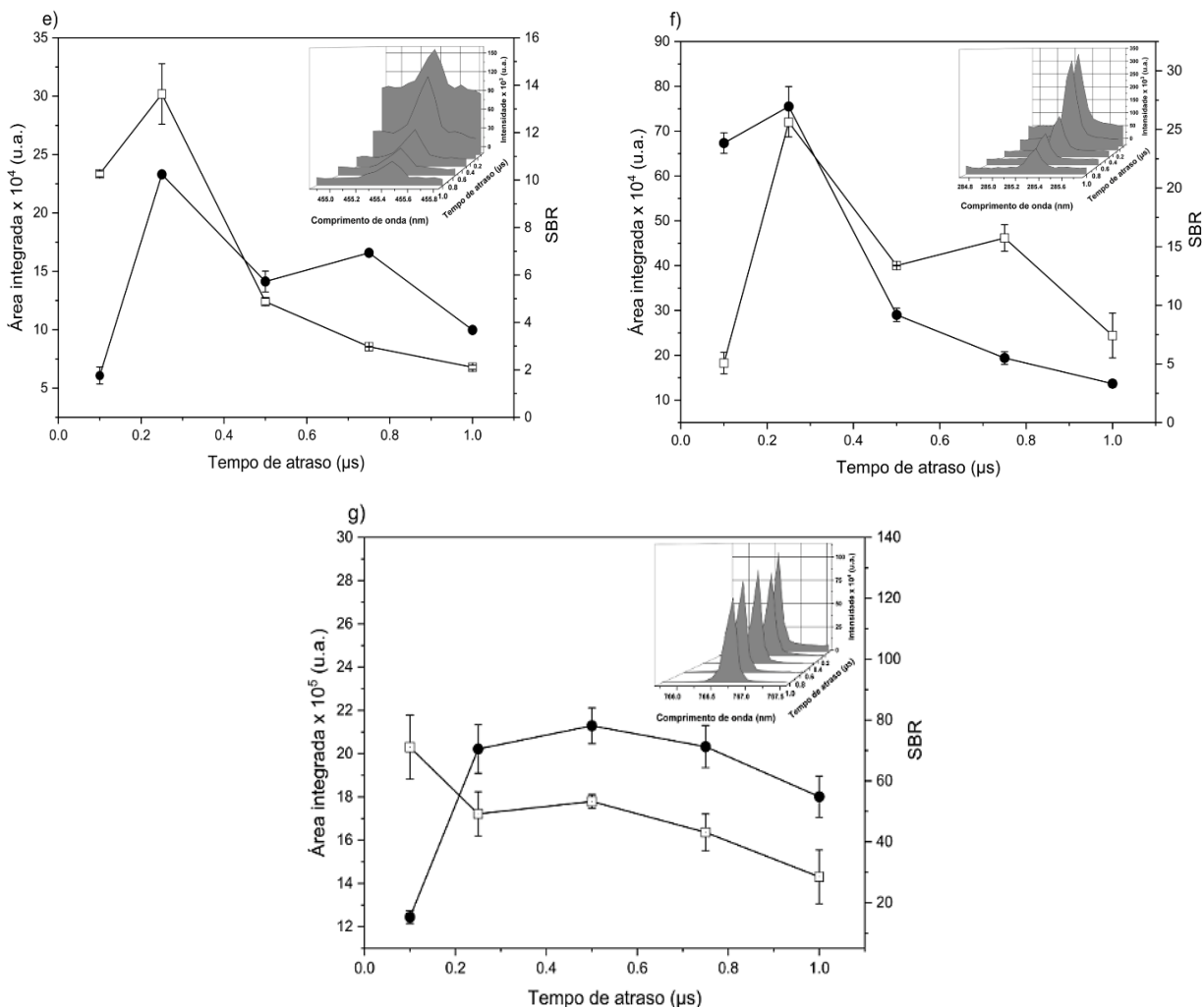


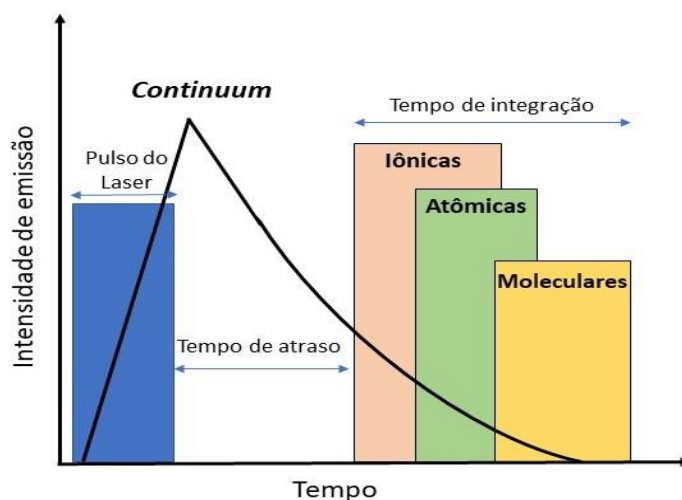
Figura 11. Influência do tempo de atraso na intensidade de emissão (gráfico interno em 3D), na área integrada (\square) e no SBR (\bullet) para (e) Ba (II)455,37 nm; (f) Mg (I)284,24 nm; e (g) K (I)766,63 nm, na pastilha prensada de 70% m/m de lodo < 50 μm .



O tempo de atraso é o tempo decorrido entre a incidência do laser na amostra para formar o plasma e o início da integração dos sinais de emissão [CARVALHO, 2020]. Imediatamente após a interação com o pulso do laser, ocorre a emissão do *continuum* (emissão de fundo) e de espécies iônicas excitadas. O *continuum* é a “luz branca” emitida pelo plasma devido, entre outros fatores, ao mecanismo de *bremstrahlung* e a eventos de recombinação [MIZIOLEK, PALLESCHI E SCHECHTER, 2006]. Com o fim do pulso de laser, inicia-se o decaimento do plasma, ocorrendo uma diminuição da intensidade de emissão da radiação proveniente do *continuum* e o espectro passa a ser caracterizado pela radiação emitida por íons, átomos e moléculas simples, conforme

representado na Figura 16 [CREMERS E RADZIEMSKI, 2006]. Portanto, o tempo de atraso ideal é aquele no qual o *continuum* é mínimo, mantendo-se maiores a intensidade de emissão do analito e a relação sinal/sinal de fundo (SBR).

Figura 1612. Evolução temporal do plasma em um sistema LIBS nanosegundos.



Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com os resultados obtidos e apresentados nas Figuras 14 e 15, é possível observar a diminuição das intensidades de emissão, das áreas integradas e do SBR em valores maiores que $0,25 \mu\text{s}$. No tempo de $0,1 \mu\text{s}$, a área integrada é maior e o SBR menor, devido à emissão do continuum que se reflete em aumento do sinal de fundo. Em uma escolha compromissada para todos os analitos, de maior área integrada e maior SBR, foi selecionado o tempo de atraso de $0,25 \mu\text{s}$ para as demais etapas.

O segundo parâmetro a ser otimizado foi o número de pulsos do laser. Como o tipo de amostragem utilizado é o de linhas, no qual o sistema dispara continuamente o laser com uma determinada taxa de repetição ao longo de um caminho de tamanho pré-definido, alterando-se o comprimento da linha de ablação e mantendo-se constante a taxa com a qual a amostra se desloca, é possível avaliar o efeito do número de pulsos na intensidade do sinal obtido. Os valores

de intensidade de emissão, de área integrada do sinal de emissão e do SBR, foram obtidos utilizando-se 134, 270 e 405 pulsos de laser. Os resultados são apresentados nas Figuras 17 e 18.

Figura 13. Influência do número de pulsos de laser na intensidade de emissão (gráfico interno em 3D), na área integrada (\square) e no SBR (\bullet) para (a) Ca (I) 422,63 nm; (b) Fe (I) 438,30 nm; (c) Zn (II) 202,53 nm; e (d) Cu (I) 324,77 nm, na amostra prensada de 70% m/m de lodo < 50 μm .

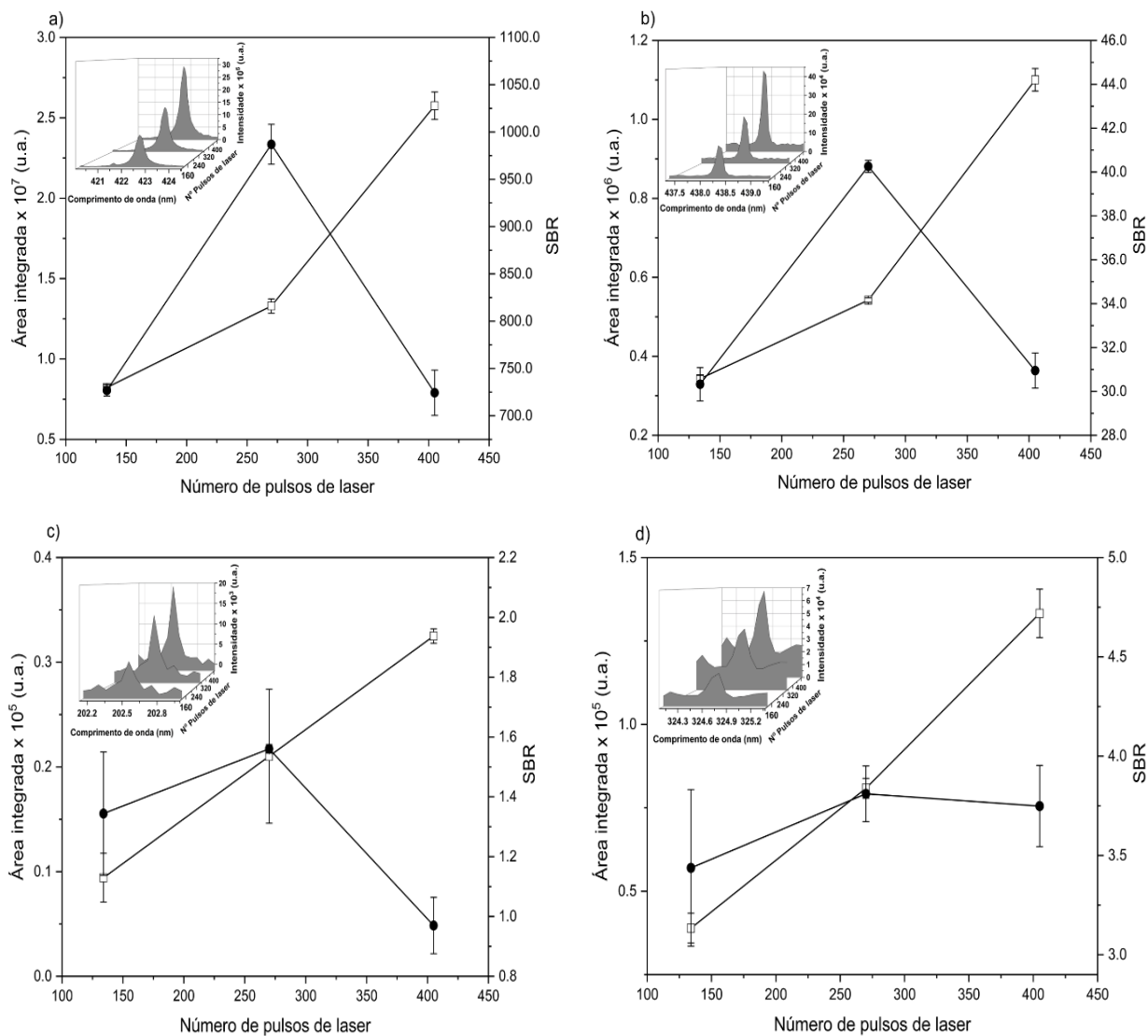
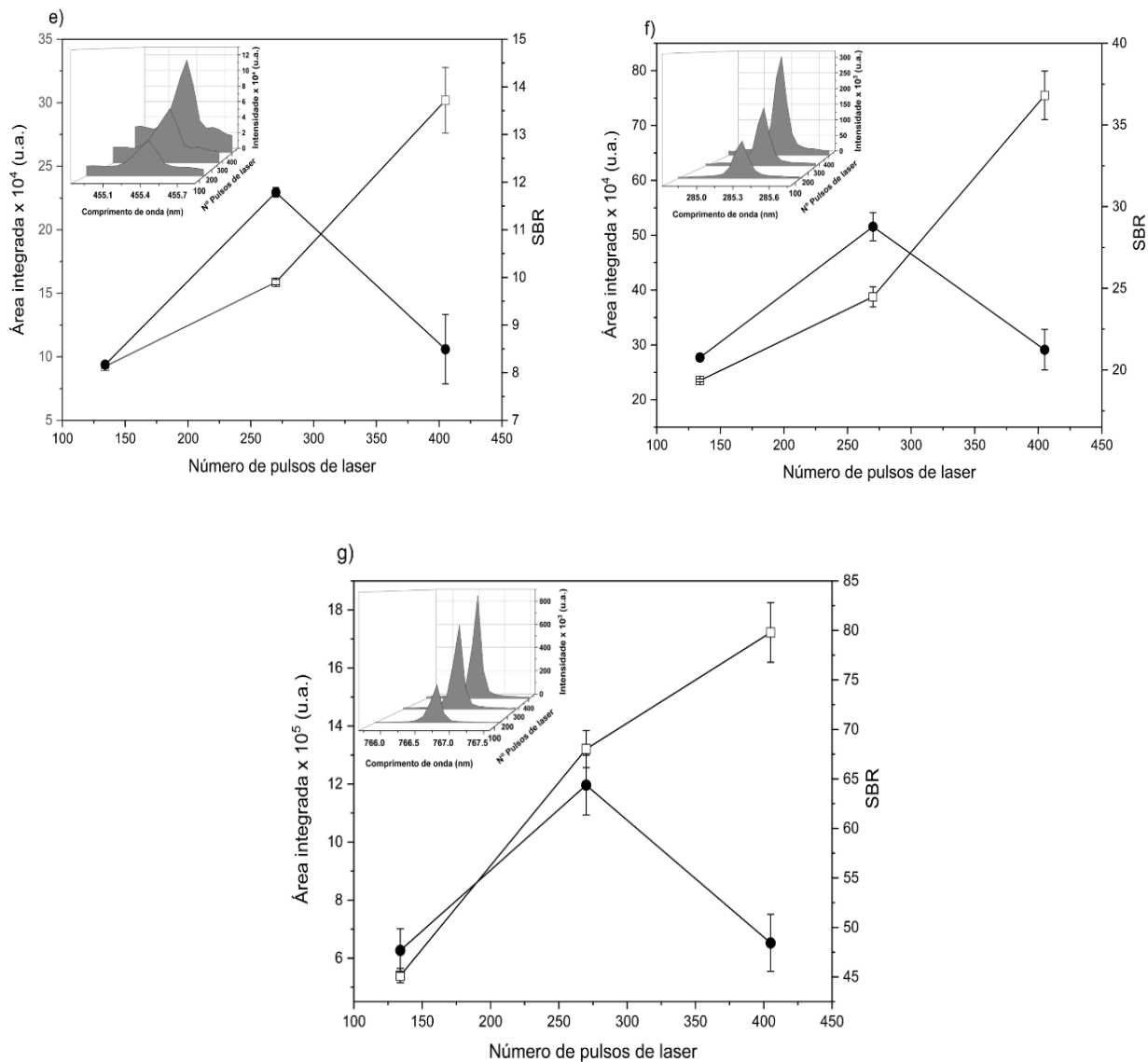


Figura 14. Influência do número de pulsos de laser na intensidade de emissão (gráfico interno em 3D), na área integrada (\square) e no SBR (\bullet) para (e) Ba (II)455,37 nm; (f) Mg (I)284,24 nm; e (g) K (I)766,63 nm, na pastilha prensada de 70% m/m de lodo < 50 μm .



Ao aumentar o número de pulsos de laser, aumenta-se a massa de amostra ablada, maior a quantidade de átomos que absorvem energia no plasma e, conseqüentemente, há um aumento da intensidade de emissão. Entretanto, com altos números de pulsos de laser, podem ocorrer fenômenos como o espalhamento da luz pela maior quantidade de partículas presentes no plasma, e a auto absorção pelos analitos [COSTA *et al.*, 2019]. Diante dos resultados observados

(Fig. 17 e 18), mantendo-se a escolha compromissada de maior área integrada e maior SBR, para todos os analitos, foi selecionado o número de pulsos igual a 270.

Para avaliar o efeito do diâmetro de focalização, os valores de área integrada dos sinais de emissão dos analitos e os valores de SBR foram obtidos para os valores de 35, 50, 65, 85, 100 e 140 μm . As Figuras 19 e 20 mostram os resultados obtidos neste experimento.

Figura 15. Influência do diâmetro de focalização na intensidade de emissão (gráfico interno em 3D), na área integrada (\square) e no SBR (\bullet) para (a) Ca (I) 422,63 nm; (b) Fe (I) 438,30 nm; (c) Zn (II) 202,53 nm; e (d) Cu (I) 324,77 nm, na amostra prensada de 70% m/m de lodo < 50 μm .

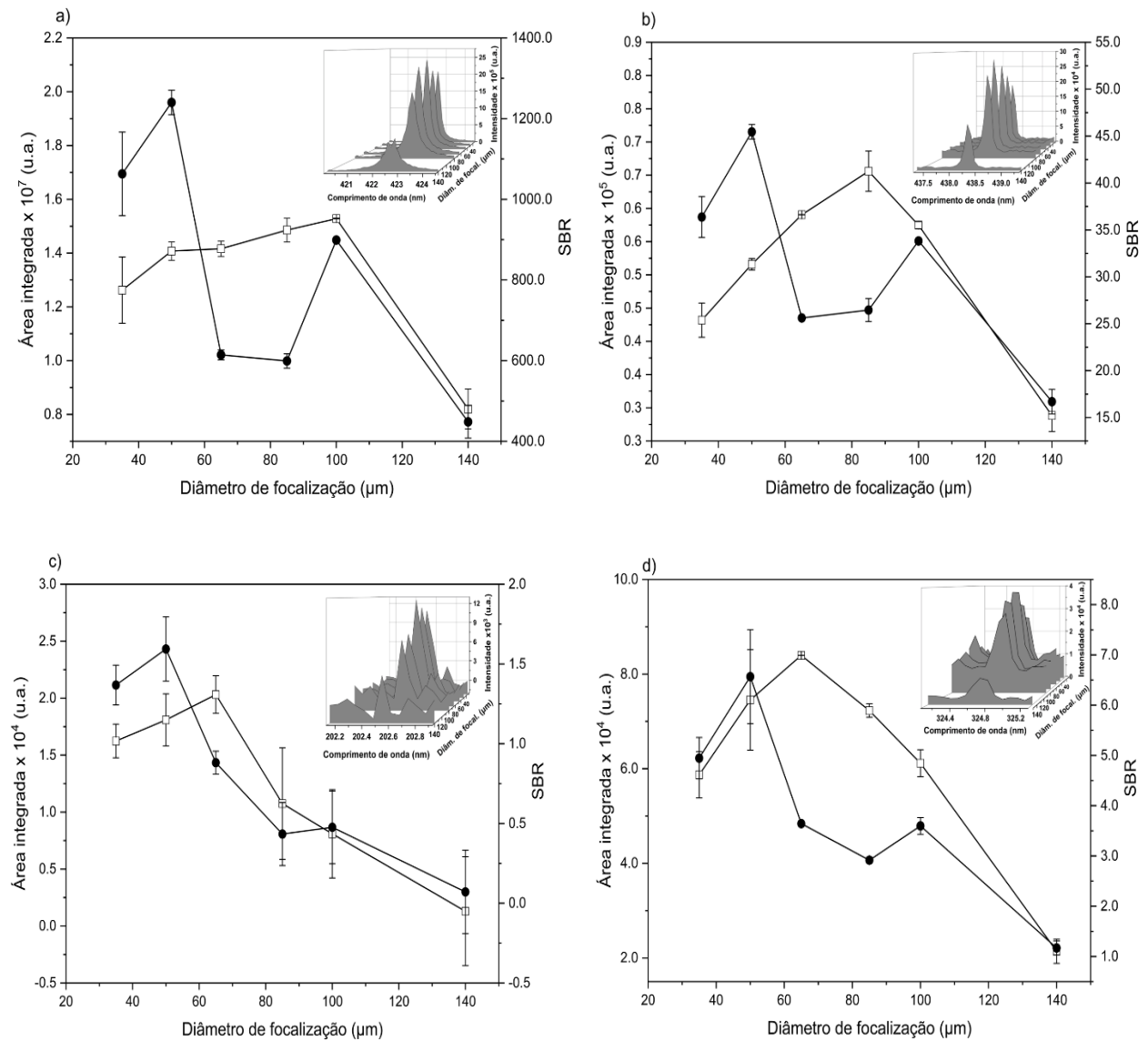
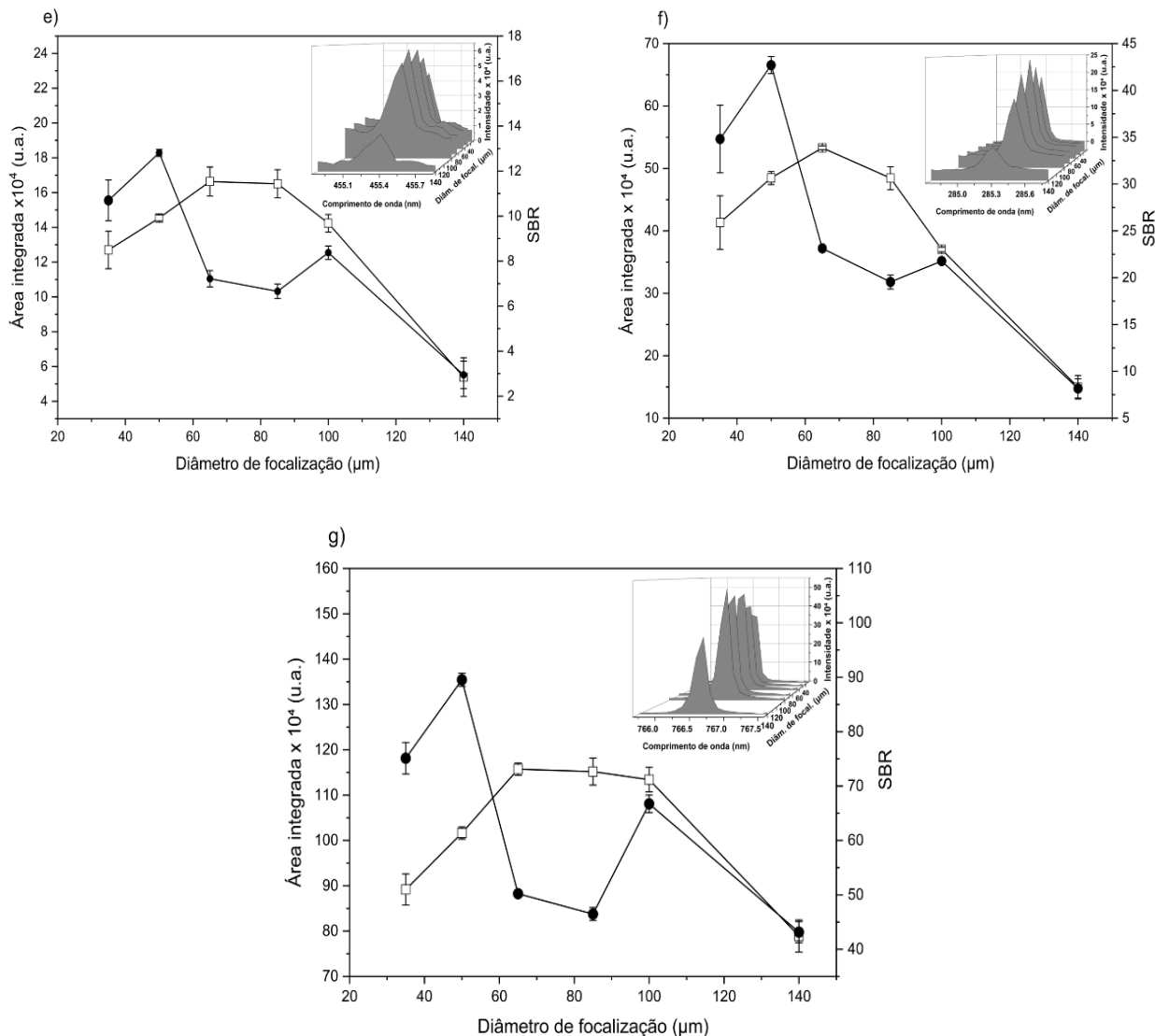
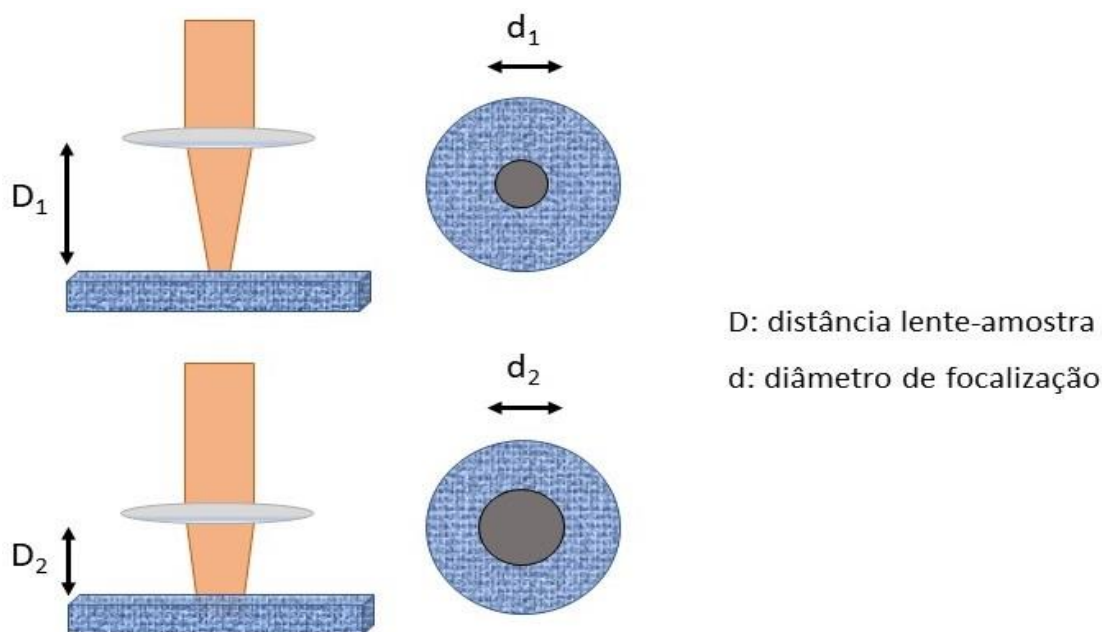


Figura 16. Influência do diâmetro de focalização na intensidade de emissão (gráfico interno em 3D), na área integrada (\square) e no SBR (\bullet) para (e) Ba (II)455,37 nm; (f) Mg (I)284,24 nm; e (g) K (I)766,63 nm, na amostra prensada de 70% m/m de lodo < 50 μm .



A distância lente-amostra representa a região de incidência do laser sobre a amostra, e é definido pelo movimento do porta amostras no eixo z (altura) em direção à lente convergente de focalização (Fig. 21). De forma que, quanto mais próximo da lente, maior a região de incidência do laser, e assim, maior o diâmetro de focalização.

Figura 17. Focalização do feixe em LIBS.



Fonte: Elaborado pela autora.

Maiores diâmetros de focalização resultam em maior massa de amostra, decorrendo em maior intensidade de emissão por ter mais analitos no plasma. Entretanto, este parâmetro também está atrelado à fluência do laser, definida como a quantidade de energia por unidade de área irradiada pelo laser [SANTOS JUNIOR *et al.*, 2006]. Deste modo, ao aumentar o diâmetro de focalização, diminui-se a fluência, o que resulta também em diminuição das intensidades de emissão, sendo necessário encontrar um valor de compromisso entre quantidade de amostra e a fluência.

Para a energia do laser de 20 mJ por pulso, as fluências foram de 2079 J cm², 1019 J cm², 603 J cm², 353 J cm², 255 J cm² e 130 J cm² para os diâmetros de focalização de 35 a 140 μm, respectivamente. A maior fluência, obtida para o menor diâmetro de focalização, favorece os processos de ablação da amostra e atomização/excitação dos analitos, como é possível analisar nos resultados obtidos (Fig. 22 e 23). Entretanto, para os diâmetros de focalização menores de 65 μm, a diminuição de massa de amostra presente no plasma resultou em queda das intensidades.

Considerando os valores de SBR e de área integrada para todos os analitos de interesse, foi selecionado o diâmetro de focalização de 50 μm . Apesar de resultar em um valor de área integrada intermediária entre os obtidos para 35 e 65 μm , apresentou um sinal de fundo menor e com isso maior SBR.

O último parâmetro do LIBS a ser otimizado foi a energia do pulso de laser. Foram analisados os valores de energia de 5, 10, 15 e 20 mJ. Os resultados são apresentados nas Figuras 22 e 23.

Figura 22. Influência da energia do pulso de laser na intensidade de emissão (gráfico interno em 3D), na área integrada (\square) e no SBR (\bullet) para (a) Ca (I) 422,63 nm; (b) Fe (I) 438,30 nm; (c) Zn (II) 202,53 nm; e (d) Cu (I) 324,77 nm, na amostra prensada de 70% m/m de lodo < 50 μm .

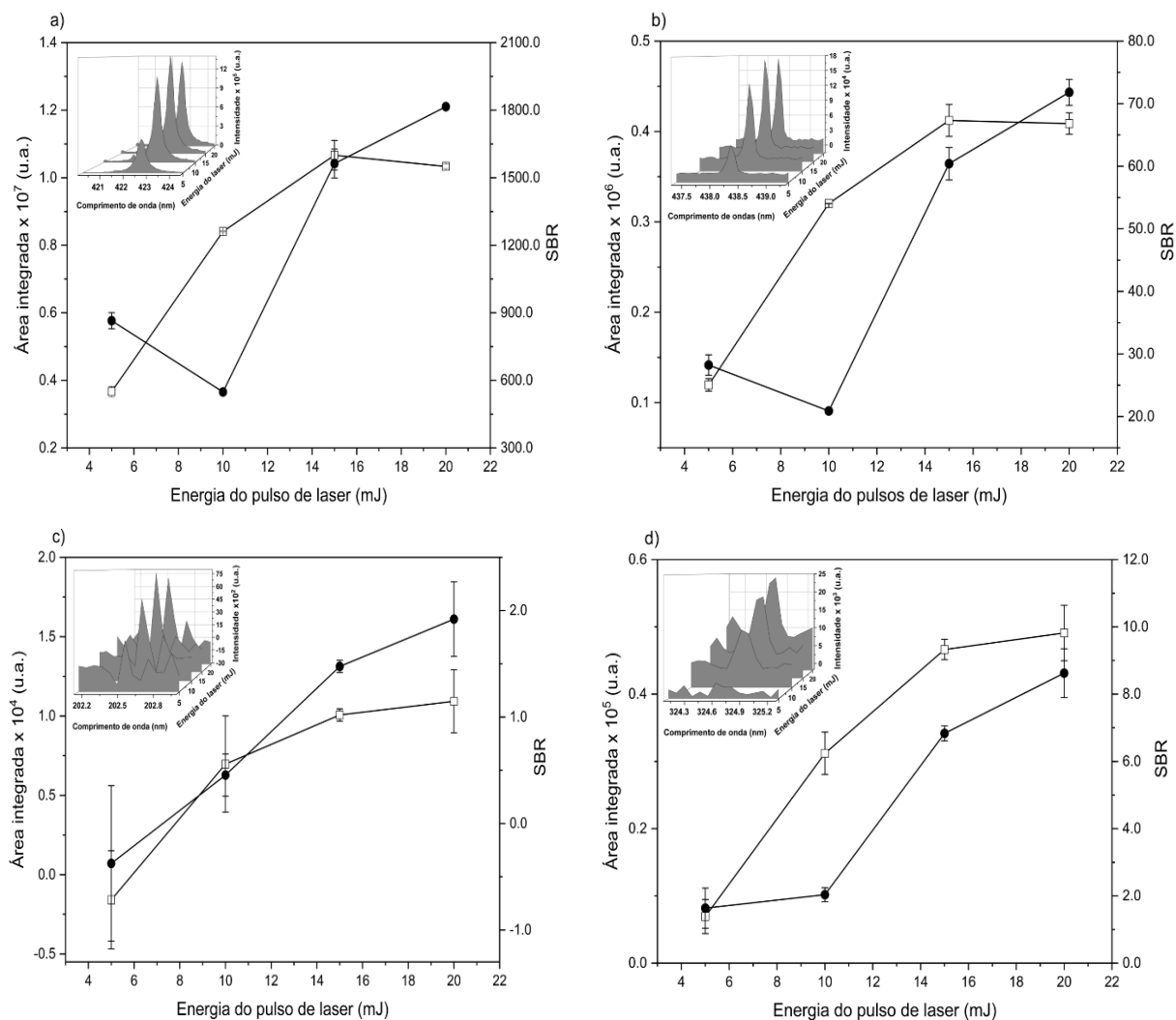
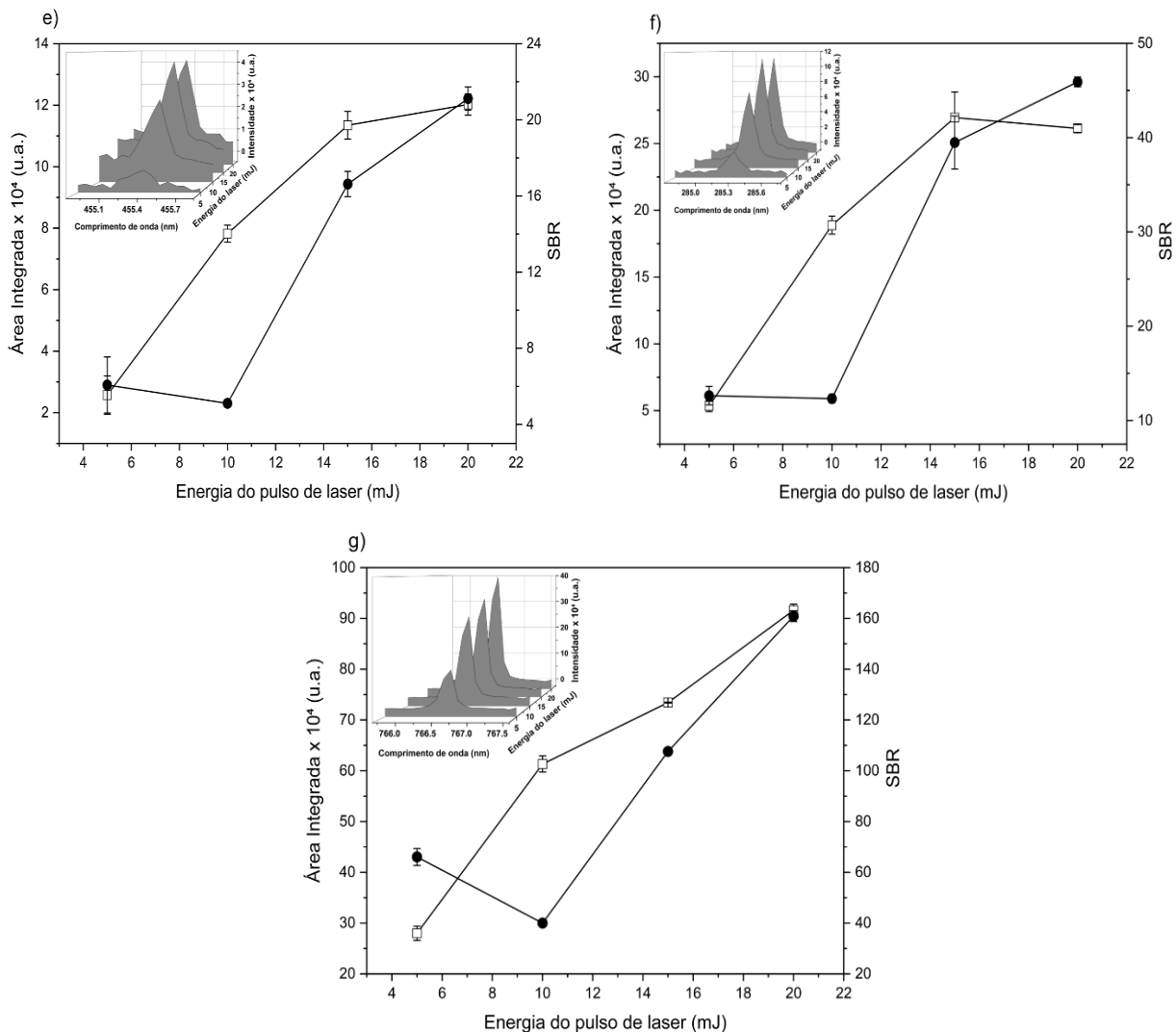


Figura 18. Influência da energia do pulso de laser na intensidade de emissão (gráfico interno em 3D), na área integrada (□) e no SBR (●) para (e) Ba (II)455,37 nm; (f) Mg (I)284,24 nm; e (g) K (I)766,63 nm, na amostra prensada de 70% m/m de lodo < 50 µm.



A energia por pulso de laser empregada em LIBS tem relação direta com a fluência e, conseqüentemente, energias mais altas levam à formação de plasmas com maiores temperaturas o que favorece a dissociação, a atomização e a excitação das espécies, aumentando a sensibilidade analítica [SANTOS JUNIOR *et al.*, 2006].

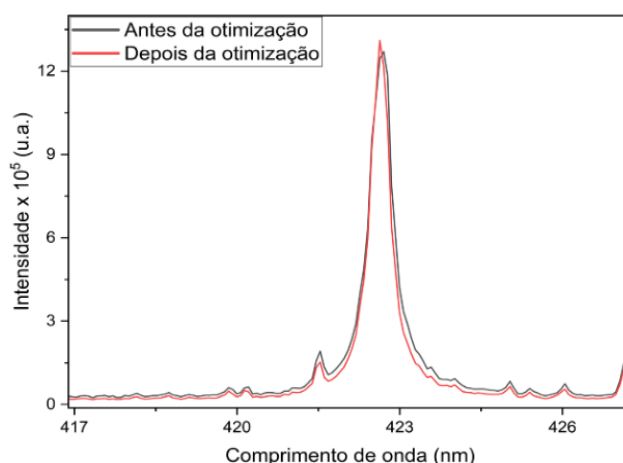
Conforme esperado, verificou-se um aumento da intensidade do sinal de emissão dos analitos com o aumento da energia do pulso de laser (Fig. 22 e 23). Considerando uma condição ideal para

todos os analitos, e o compromisso entre área integrada e SBR, foi escolhido o valor de 20 mJ de energia do pulso de laser para a análise quantitativa.

Ao comparar os espectros de emissão antes (Tabela 4) e depois da otimização dos parâmetros instrumentais, nota-se um pequeno aumento das intensidades de emissão (e.g. 4×10^4 u.a. para o Ca (I)422,63 nm) e considerável diminuição do sinal de fundo, como exemplificado na Figura 24. O mesmo comportamento foi observado para os demais elementos.

Os parâmetros instrumentais do LIBS obtidos após o estudo de otimização foram: tempo de atraso de 0,25 μ s; 270 pulsos de laser; diâmetro de focalização de 50 μ m; e energia do pulso de laser de 20 mJ, resultando em uma fluência de 1019 J cm².

Figura 19. Sinais de emissão para o Ca (I)422,63 nm antes e depois da otimização dos parâmetros instrumentais.



5.4.4. Análise quantitativa - Estratégias de calibração

A determinação do Ca, Fe, Zn, Cu, Ba, Mg e K nas subamostras do lodo por LIBS, foi realizada por meio do uso de quatro estratégias de calibração, a calibração externa (CE), normalização com um padrão interno (NPI), a calibração multi-energia (MEC), e a calibração por variação de número de pulsos (SRC).

5.4.4.1. Calibração externa (CE) e normalização com padrão interno (NPI)

A calibração externa é comumente realizada por meio de CRMs com composição matricial similar ou idêntica à amostra, porém com teores de analitos diferentes. É a estratégia mais empregada em métodos de análise direta de sólidos, contudo, a sua acurácia depende dos teores dos analitos e especialmente da similaridade de matriz entre os CRMs e a amostra analisada.

Os quatro CRMs utilizados na CE e NPI (SRM694, SRM695, SRM679 e CRM029) formaram curvas de calibração com intervalos de fração mássica de 0,16 a 31,14 % m/m Ca; 0,55 a 9,05 % m/m Fe; 150 a 3250 mg kg⁻¹ Zn; 0 a 1225 mg kg⁻¹ Cu; 0 a 1080 mg kg⁻¹ Ba; 0,2 a 1,8 % m/m Mg; e 0 a 2 % m/m K.

Devido à indisponibilidade de CRMs com valores de fração mássica certificados para Cu e Ba, ou por todos os CRMs apresentarem frações mássicas de K superior ao esperado na amostra, empregou-se o branco (100% m/m de celulose) como ponto da curva de calibração.

Como padrão interno, avaliou-se a C(I) 193,16 nm, cuja aplicação é conhecida em análises de diversos tipos de amostra por LIBS [ANDRADE, FORTUNATO E PEREIRA-FILHO, 2019; THOMAS *et al.*, 2018; ST-ONGE *et al.*, 2002]. Segundo Uhl, Loebe e Kreuchwing (2001), desde que o C esteja presente em grandes concentrações em todas as amostras, a variação entre as diferentes matrizes não é significativa. Como o lodo é majoritariamente orgânico e os CRMs utilizados contém todos 30% m/m de celulose, pôde-se aplicar o C como padrão interno. Nesse caso, monitora-se a razão entre área integrada do analito e área integrada do carbono.

As Tabelas 15 e 16 apresentam os resultados obtidos na CE e NPI aplicados às subamostras de lodo. Resultados são representados pela média \pm desvio padrão, com n=4. As equações das curvas de calibração da CE e NPI obtidas, respectivamente: (y= 429880x + 2.10⁺⁶; y= 11,023x + 46,947) Ca; (y= 24389x + 45413; y= 0,6176x + 1,5963) Fe; (y= 99711x + 3362; y= 1,9379x + 0,162) Zn; (y= 66,52x – 1168,5; y= 0,0021x – 0,0458) Cu; (y= 170,38x + 94026; y= 0,0057x + 1,98) Ba; (y= 2.10⁺⁶x – 106427; y= 38,928x + 4,0463) Mg; (y= 1.10⁺⁶x + 611866; y= 29,349x + 17,486) K.

Mediante resultados obtidos para o lodo < 50 μ m (Tab. 15), observa-se um aumento da linearidade (R²) (exceção para o Cu) e da exatidão quando a normalização com padrão interno é usada. O emprego do padrão interno compensa possíveis oscilações instrumentais e diferenças

físico-químicas da amostra e dos padrões, reduzindo-se o efeito de matriz. O teste t de *Student* não pareado (95% de confiança), confirma a equivalência dos resultados para Ca, Fe, Zn, Ba e Mg no lodo < 50 µm por meio da normalização com o carbono.

Tabela 15. Determinação de Ca, Fe, Zn, Cu, Ba, Mg e K em lodo (< 50 µm) por LIBS por meio da calibração externa e normalização com padrão interno.

Analito – Linha de emissão (nm)	Valor de Referência	Calibração externa			Normalização com padrão interno		
		R ²	Encontrado	Erro relativo (%)	R ²	Encontrado	Erro relativo (%)
Ca (I) 422,63	19,7 ± 0,1 ^a	0,977	26 ± 3 ^a	33	0,992	21 ± 1 ^a	6
Fe (I) 302,08	3,0 ± 0,2 ^a	0,970	6 ± 1 ^a	95	0,999	3,7 ± 0,5 ^a	24
Zn (II) 202,53	1429 ± 78 ^b	0,923	2062 ± 688 ^b	47	0,988	1731 ± 639	24
Cu (I) 327,37	328 ± 4 ^b	0,975	677 ± 31 ^b	106	0,947	461 ± 31	31
Ba (II) 455,37	196 ± 4 ^b	0,367	282 ± 32 ^b	44	0,618	178 ± 44	9
Mg (I) 518,34	0,49 ± 0,03 ^a	0,824	0,64 ± 0,02 ^a	31	0,856	0,53 ± 0,06 ^a	9
K (I) 770,01	0,19 ± 0,03 ^a	0,810	0,17 ± 0,04 ^a	12	0,812	<LD	-

Concentrações expressas em (a) % m/m e (b) mg kg⁻¹.

A dificuldade em determinar cobre pela CE e NPI evidencia o principal desafio destas abordagens, a viabilidade de CRMs com concentração do analito similar à presente na amostra e com matriz compatível dentro de suas características físicas (e.g. tamanho de partícula, micro-homogeneidade) e químicas (e.g. composição química e forma do analito). A grande maioria dos CRMs disponíveis comercialmente não é homogênea para as massas normalmente empregadas em LIBS e, conseqüentemente, a precisão e a exatidão dos resultados são afetadas pela heterogeneidade do material [CARVALHO, 2020].

Valores menores de fração mássica obtidos para a subamostra de lodo < 100 µm, apresentados na Tabela 16, demonstram o efeito da distribuição do tamanho de partícula na determinação de Zn, Cu, Ba, Mg e K por LIBS. A decomposição e a vaporização das partículas presentes na pastilha, assim como a eficiência dos processos de atomização e excitação das espécies de interesse no plasma induzido por laser são favorecidas quando partículas menores são ablatadas, existindo, portanto, uma relação inversa entre tamanho de partícula e intensidade de emissão [CARVALHO,

2020]. Efeitos físicos de matriz causados por diferenças no tamanho das partículas já foram descritos em LIBS na análise de vegetais [GOMES *et al.*, 2011; DE CARVALHO *et al.*, 2015], carvão [LIANGYING *et al.* 2005], sílica [POUZAR *et al.*, 2011] e alumina [PANDEY *et al.*, 2018].

Tabela 16. Determinação de Ca, Fe, Zn, Cu, Ba, Mg e K em lodo (< 100 µm) por LIBS por meio da calibração externa e normalização com padrão interno.

Analito – Linha de emissão (nm)	Valor de Referência	Calibração externa		Normalização com padrão interno			
		Encontrado	Erro relativo (%)	Encontrado	Erro relativo (%)	LD*	LQ*
Ca (I) 422,63	19,0 ± 0,5 ^a	27 ± 1 ^a	40	17 ± 2 ^a	10	0,01 ^a	0,02 ^a
Fe (I) 302,08	3,3 ± 0,2 ^a	5,9 ± 0,1 ^a	80	2,8 ± 0,4 ^a	5	0,21 ^a	0,69 ^a
Zn (II) 202,53	1383 ± 27 ^b	1416 ± 218 ^b	1	751 ± 111 ^b	46	218 ^b	719 ^b
Cu (I) 327,37	331 ± 1 ^b	559 ± 67 ^b	69	327 ± 55 ^b	1	6 ^b	18 ^b
Ba (II) 455,37	205 ± 3 ^b	179 ± 48 ^b	13	40 ± 48 ^b	80	34 ^b	111 ^b
Mg (I) 518,34	0,6 ± 0,2 ^a	0,53 ± 0,04 ^a	5	0,33 ± 0,05 ^a	41	0,02 ^a	0,05 ^a
K (I) 770,01	0,19 ± 0,03 ^a	0,16 ± 0,05 ^a	17	<LD	-	0,01 ^a	0,03 ^a

Concentrações expressas em (a) % m/m e (b) mg kg⁻¹.

*Valores relativos ao método de calibração empregado (NPI).

Ao comparar as intensidades de emissão obtidas na análise do lodo < 50 µm e do lodo < 100 µm, observa-se uma diferença de -1; 0,3; 27; 18; 12; 19 e 1% para Ca, Fe, Zn, Cu, Ba, Mg e K, respectivamente. A menor diferença nas intensidades de emissão de Ca e Fe, se deve à abundância destes elementos na amostra, não sendo afetada pela diferença do tamanho da partícula. Portanto, para esses dois analitos, as análises se mostraram semelhantes em nível de precisão e exatidão (teste t de *Student* não pareado, 95% de intervalo de confiança) para as duas subamostras (< 50 µm e < 100 µm), nos dois métodos de calibração.

Somada à menor intensidade de emissão obtida para o lodo < 100 µm, a NPI, por ser resultado de uma razão dos sinais do analito e do padrão interno, produziu valores de fração mássica muito abaixo da referência para Zn, Ba, Mg e K, resultando em inexatidão na análise (teste t de *Student* não pareado, 95% de confiança). Por outro lado, para o Cu, a NPI resultou em menor erro relativo,

com valor similar ao de referência, segundo o teste t de *Student* não pareado com 95% de confiança.

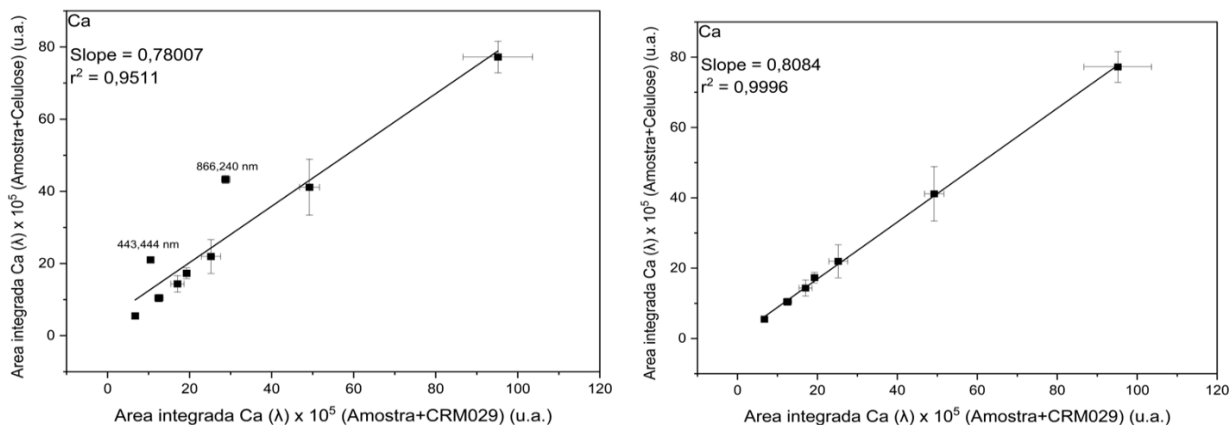
Limites de detecção e quantificação foram calculados conforme apresentado no subitem 4.3.2.4. para a NPI devido a sua maior acurácia obtida para os analitos determinados nas subamostras do lodo. Os valores (Tab. 16) estão de acordo com o esperado para o LIBS e conforme apresentado na literatura [COSTA *et al.*, 2019].

5.4.4.2. Calibração multi-energia (MEC)

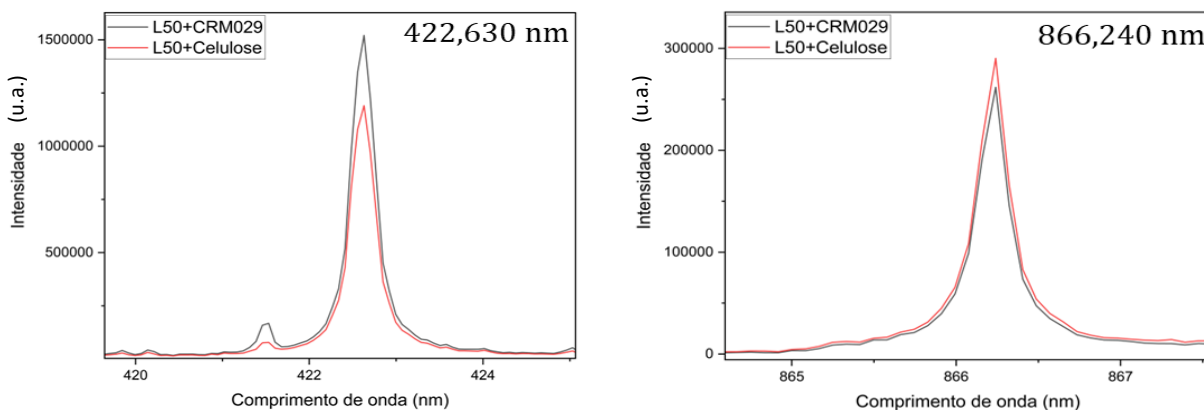
A calibração multi-energia tem como principal vantagem a necessidade de apenas um padrão de calibração, o que simplifica, reduz o custo e aumenta a frequência analítica. A limitação deste método incide na exigência de ao menos 3 linhas espectrais identificadas para cada analito a ser determinado, o que, para elementos pouco ionizáveis, torna inviável a aplicação desta estratégia. Para a determinação de Ca, Fe, Zn, Cu, Ba, Mg e K nas duas subamostras do lodo, foram utilizadas todas as linhas espectrais identificadas anteriormente (Tab. 14).

Uma outra importante vantagem da MEC reside na possibilidade de identificar a presença de interferências espectrais. Como cada ponto na curva de calibração representa uma linha de emissão, uma relação linear é esperada para o modelo de regressão associado ao gráfico. Sendo assim, quando uma das linhas apresentar interferência espectral, seu respectivo ponto estará posicionado fora da região linear do modelo (*outlier*), podendo ser identificado e descartado, e assim atingir maior acurácia na análise [BABOS *et al.*, 2018]. Um exemplo de linhas com interferências espectrais observada para o Ca, e um comparativo dos espectros de emissão com e sem interferência, são mostrados na Figura 25.

Figura 20. (a) Curvas de calibração multi-energia para o Ca no lodo < 50 μm com todas as linhas de emissão (esquerda) e sem as linhas com interferência espectral (direita); (b) espectros de emissão das linhas 422,630 nm e 866,240 nm (b).



(a)



(b)

As linhas de emissão do Ca em 443,44 nm e 866,24 nm apresentam um comportamento não linear ao plotar a curva de calibração MEC (Fig. 25a), o que resulta em menor linearidade e menor coeficiente angular. Desconsiderando estes comprimentos de onda, melhora-se a linearidade e a exatidão da análise. Ao observar os espectros referentes à principal linha de emissão do Ca em 422,63 nm que apresenta um comportamento linear, com a linha 866,24 nm (Fig. 25b), há uma desproporcionalidade entre intensidade de emissão e concentração do analito na pastilha analisada. De modo que, a pastilha contendo amostra e celulose apresentou maior intensidade no comprimento de 866,24 nm, mesmo tendo menor concentração do analito, do que a pastilha

com amostra e padrão. Evidenciando assim, um efeito de matriz provocado pela maior presença de celulose.

Para o cálculo das frações mássicas por meio da MEC, curvas analíticas de calibração devem ser obtidas analisando-se duas pastilhas prensadas (P1: amostra + CRM e P2: amostra + celulose) e monitorando-se a resposta das emissões dos analitos em seus diversos comprimentos de onda. Os sinais analíticos são correlacionados plotando-se $I(\lambda_i)^{\text{amostra+padrão}}$ (de P1) no eixo x e $I(\lambda_i)^{\text{amostra+branco}}$ (de P2) no eixo y, onde $I(\lambda_i)$ é a área integrada do sinal de emissão do analito em cada comprimento de onda. De posse do coeficiente angular (a) obtido pela regressão linear da curva de calibração, e da fração mássica do analito no CRM (C^{CRM}) utilizado como padrão, determina-se a fração mássica do analito na amostra (C^{amostra}) através da Equação 6. [VIRGÍLIO *et al.*, 2017].

$$C^{\text{amostra}} = \frac{a \times C^{\text{CRM}}}{(1-a)} \quad (6)$$

Os resultados obtidos (média \pm desvio padrão, n=4) para esta estratégia de calibração na análise do lodo estão apresentados nas Tabelas 17 e 18. Mesmo apresentando apenas duas linhas de emissão, foram calculadas as frações mássicas de Zn e Cu para as duas subamostras de lodo.

Tabela 17. Parâmetros das curvas de calibração MEC obtidas para as duas subamostras de lodo.

Analito	Lodo < 50 μm		Lodo < 100 μm	
	Equação da curva de calibração	R ²	Equação da curva de calibração	R ²
Ca	y= 0,8084x + 78585	0,999	y= 0,8006x + 52320	0,999
Fe	y= 0,6004x + 5466,4	0,999	y= 0,5973x – 3189,3	0,997
Zn	y= 0,5172x + 1948,7	1	y= 0,4578x – 1091,2	1
Cu	y= 0,2318x + 10054	1	y= 0,3044x + 5559,5	1
Ba	y= 0,7313x – 19597	0,994	y= 0,7618x – 38278	0,709
Mg	y= 0,3836x + 88806	0,962	y= 0,4112x + 72477	0,998
K	y= 0,3665x + 303566	1	y= 0,327x + 309320	1

Boas linearidades foram atingidas pela MEC ($R^2 > 0,95$), com exceção apenas do Ba para o lodo < 100 μm (Tab. 17). Assim como resultados acurados foram observados para todos os analitos

nas duas subamostras de lodo (Tab. 18), segundo o teste t de *Student* não pareado com 95% de intervalo de confiança, confirmando a capacidade de compatibilização de matriz pela MEC [VIRGÍLIO *et al.*, 2017]. Vale ressaltar que para Zn e Cu, mesmo concordantes com a referência, por apresentarem apenas duas linhas de emissão, logo, dois pontos na curva de calibração, não podem ser considerados válidos analiticamente. Para isso seriam necessários ao menos três linhas espectrais, ou três pontos na curva de calibração.

Tabela 8. Resultados obtidos pela calibração multi-energia para as duas subamostras do lodo.

Analito	Valor de referência (< 50 µm)	Valor de referência (< 100 µm)	MEC			
			Encontrado (< 50 µm)	Erro relativo (%) (< 50 µm)	Encontrado (< 100 µm)	Erro relativo (%) (< 100 µm)
Ca	19,7 ± 0,1 ^a	19,0 ± 0,5 ^a	20 ± 1 ^a	4	19 ± 1 ^a	2
Fe	3,0 ± 0,2 ^a	3,3 ± 0,2 ^a	3,1 ± 0,3 ^a	2	3,1 ± 0,2 ^a	6
Zn	1429 ± 78 ^b	1383 ± 27 ^b	1500 ± 302 ^b	5	1182 ± 276 ^b	15
Cu	328 ± 4 ^b	331 ± 1 ^b	332 ± 33 ^b	10	481 ± 102 ^b	45
Ba	196 ± 4 ^b	205 ± 3 ^b	<LQ	-	<LQ	-
Mg	0,49 ± 0,03 ^a	0,6 ± 0,2 ^a	0,52 ± 0,06 ^a	5	0,58 ± 0,01 ^a	3
K	0,19 ± 0,03 ^a	0,19 ± 0,03 ^a	0,18 ± 0,04 ^a	7	0,16 ± 0,05 ^a	14

Concentrações expressas em (a) % m/m e (b) mg kg⁻¹.

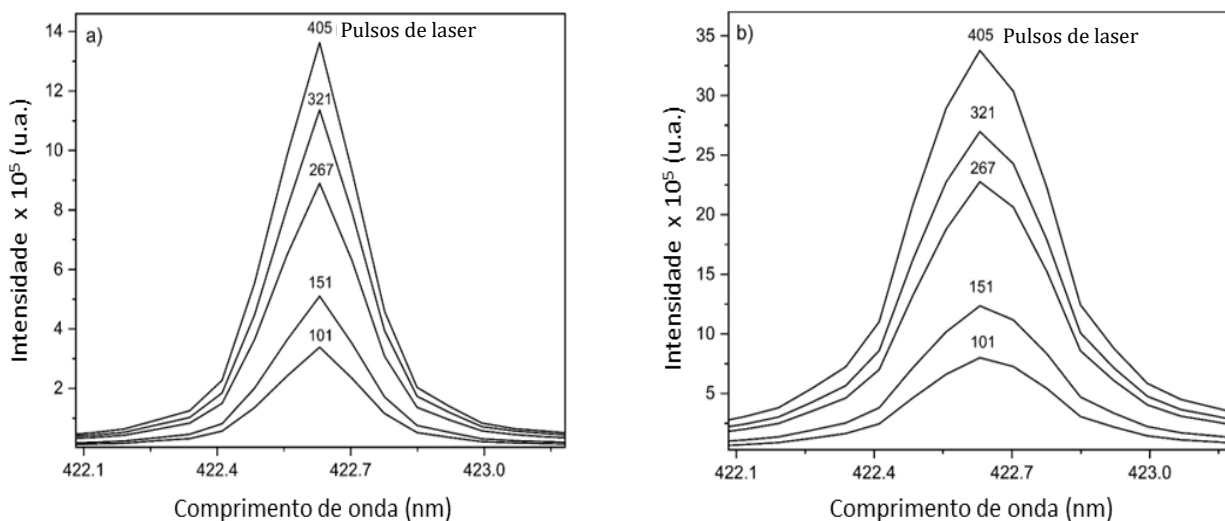
Limites de detecção e quantificação foram estimados utilizando-se o branco (celulose) no lugar da amostra na composição das duas pastilhas (P1 e P2), e com as curvas de calibração obtidas, calculou-se as frações mássicas (Eq. 6) para cada analito de interesse em 10 leituras consecutivas. O LD é então o resultado da multiplicação do desvio padrão dos 10 valores de concentração por 3, e o LQ é a multiplicação do mesmo desvio padrão por 10 [BABOS *et al.*, 2018; CARVALHO *et al.*, 2019]. Os LDs e LQs para Ca, Fe, Zn, Cu, Ba, Mg e K foram, respectivamente: 0,12 e 0,40 % m/m; 0,17 e 0,57 % m/m; 353 e 1177 mg kg⁻¹; 87 e 290 mg kg⁻¹; 101 e 337 mg kg⁻¹; 0,02 e 0,24 % m/m; 0,01 e 0,04 % m/m. O LQ calculado para o Ba inviabilizou a sua determinação por este método de calibração na amostra de lodo. Demais valores encontram-se de acordo com o previsto para a MEC [VIRGÍLIO *et al.*, 2017; CARVALHO, 2020].

5.4.4.3. Calibração por variação de número de pulsos (SRC)

A calibração por variação de número de pulsos apresenta a vantagem de utilizar apenas um padrão de calibração e uma linha de emissão espectral de cada analito de interesse, o que se torna interessante para elementos com poucas linhas observáveis no LIBS, como o Zn, Cu, C e K.

A SRC se baseia na proporcionalidade entre intensidade de emissão e número de pulsos de laser. Quanto mais pulsos de laser são incididos sobre a superfície do material, maior a quantidade de matéria presente no plasma e, conseqüentemente, maior a quantidade de analitos sendo excitados e emitindo energia eletromagnética característica, resultando em maior intensidade no espectro do LIBS [COSTA *et al.*, 2019]. Esta proporcionalidade pode ser observada na Figura 26, obtida na análise da pastilha de lodo < 50 μm e da pastilha do CRM029 selecionado como padrão de calibração por número de pulsos. Cabe mencionar que nesta análise varia-se apenas o número de pulsos de laser enquanto os demais parâmetros instrumentais previamente otimizados são mantidos constantes em todas as medidas.

Figura 21. Fragmentos dos espectros de emissão de Ca (I)422,63 nm obtidos na análise da pastilha de (a) lodo < 50 μm e de (b) CRM029 utilizado como padrão de calibração, em função do número de pulsos de laser.



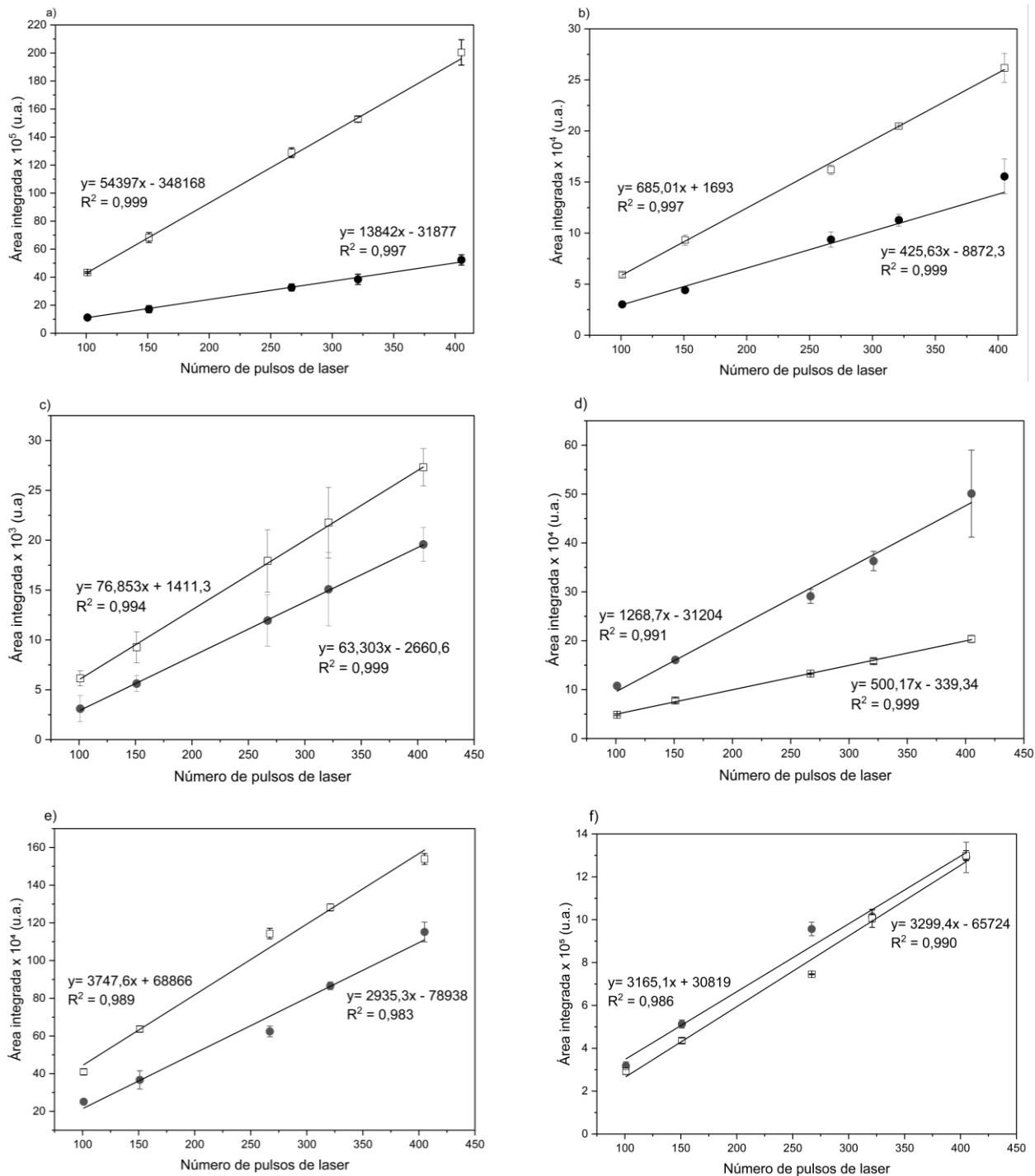
A proporcionalidade observada permite o cálculo das frações mássicas dos analitos de interesse por meio da construção de curvas de calibração, onde espera-se uma variação linear entre a área integrada (eixo y) e o número de pulsos empregados (eixo x), tanto para a amostra quanto para o padrão. Com a regressão linear das duas curvas de calibração obtidas após as leituras da amostra e do padrão de calibração, encontra-se a fração mássica do analito na amostra por meio da Equação 7. No qual, $b^{amostra}$ é o coeficiente angular da curva de calibração obtida na medida da amostra, b^{CRM} é o coeficiente angular da curva de calibração obtida na medida do padrão de calibração, C^{CRM} é a fração mássica do analito no padrão, e $C^{amostra}$ a fração mássica que se deseja descobrir [NUNES, ROCHA E KRUG, 2017].

$$C^{amostra} = C^{CRM} \times \left(\frac{b^{amostra}}{b^{CRM}} \right) \quad (7)$$

As curvas de calibração obtidas pela SRC para a subamostra de lodo < 50 μm e para o CRM029 estão na Figura 27, juntamente com seus respectivos coeficientes angulares (b) e coeficientes de determinação (R^2).

Considerando as curvas de calibração apresentadas (Fig. 28), uma boa linearidade ($R^2 > 0,95$) foi obtida para a o lodo < 50 μm e para o CRM029, confirmando a relação linear entre intensidade de emissão e número de pulsos de laser, prevista pela SRC. O mesmo comportamento foi observado para o para o lodo < 100 μm , onde os R^2 e os b resultantes foram, respectivamente: 0,999 e 49424 (Ca); 0,988 e 655,23 (Fe); 0,995 e 61,039 (Zn); 0,997 e 472,34 (Ba); 0,997 e 3506,9 (Mg); 0,997 e 3200,3 (K). Como a análise do lodo < 100 μm foi realizada em dias diferentes do lodo < 50 μm , a leitura do CRM029 foi repetida, obtendo-se respectivamente, R^2 e b referente ao padrão: 0,995 e 12174 (Ca); 0,974 e 400,31 (Fe); 0,979 e 55,627 (Zn); 0,979 e 1106,3 (Ba); 0,995 e 2460,6 (Mg); 0,979 e 4946,5 (K).

Figura 22. Curvas de calibração da subamostra de lodo < 50 μm (\square) e do CRM029 (\bullet), referentes a (a) Ca (I)422,63 nm; (b) Fe (I)302,08 nm; (c) Zn (II) 202,53 nm; (d) Ba (II)455,37 nm; (e) Mg (I)518,34 nm; (f) K (I)770,01 nm.



As concentrações dos analitos determinadas para as duas subamostras (média \pm desvio padrão, n=4), os erros relativos e os LDs e LQs calculados para o método da SRC, estão presentes na Tabela 19.

Tabela 19. Resultados da SRC aplicada às duas subamostras de lodo.

Analito – Linha de emissão (nm)	Calibração por variação de número de pulsos				LD	LQ
	Encontrado ($< 50 \mu\text{m}$)	Erro relativo (%) ($< 50 \mu\text{m}$)	Encontrado ($< 100 \mu\text{m}$)	Erro relativo (%) ($< 100 \mu\text{m}$)		
Ca (I)422,63	19 \pm 1 ^a	4	20 \pm 1 ^a	4	0,1 ^a	0,3 ^a
Fe (I)302,08	3,3 \pm 0,2 ^a	10	3,4 \pm 0,3 ^a	3	0,1 ^a	0,3 ^a
Zn (II)202,53	1724 \pm 196 ^b	21	1536 \pm 110 ^b	11	392 ^b	1308 ^b
Cu (I)327,37	< LQ	-	< LQ	-	103 ^b	405 ^b
Ba (II)455,37	426 \pm 79 ^b	117	461 \pm 43 ^b	125	34 ^b	113 ^b
Mg (I)518,34	1,1 \pm 0,1 ^a	116	1,2 \pm 0,1 ^a	141	0,01 ^a	0,04 ^a
K (I)770,01	0,35 \pm 0,03 ^a	85	0,22 \pm 0,01 ^a	15	0,003 ^a	0,01 ^a

Concentrações expressas em (a) % m/m e (b) mg kg⁻¹.

LDs e LQs foram calculados considerando-se 3 e 10 vezes, respectivamente, o desvio padrão das concentrações dos analitos de interesse em dez leituras do branco (celulose). Concentrações estas calculadas pela Eq. 7 e considerando o CRM029 como padrão. Os valores obtidos (Tab. 19) se mostraram coerentes com o método [NUNES, ROCHA E KRUG, 2019], mas que inviabilizou a determinação do Cu nas subamostras do lodo.

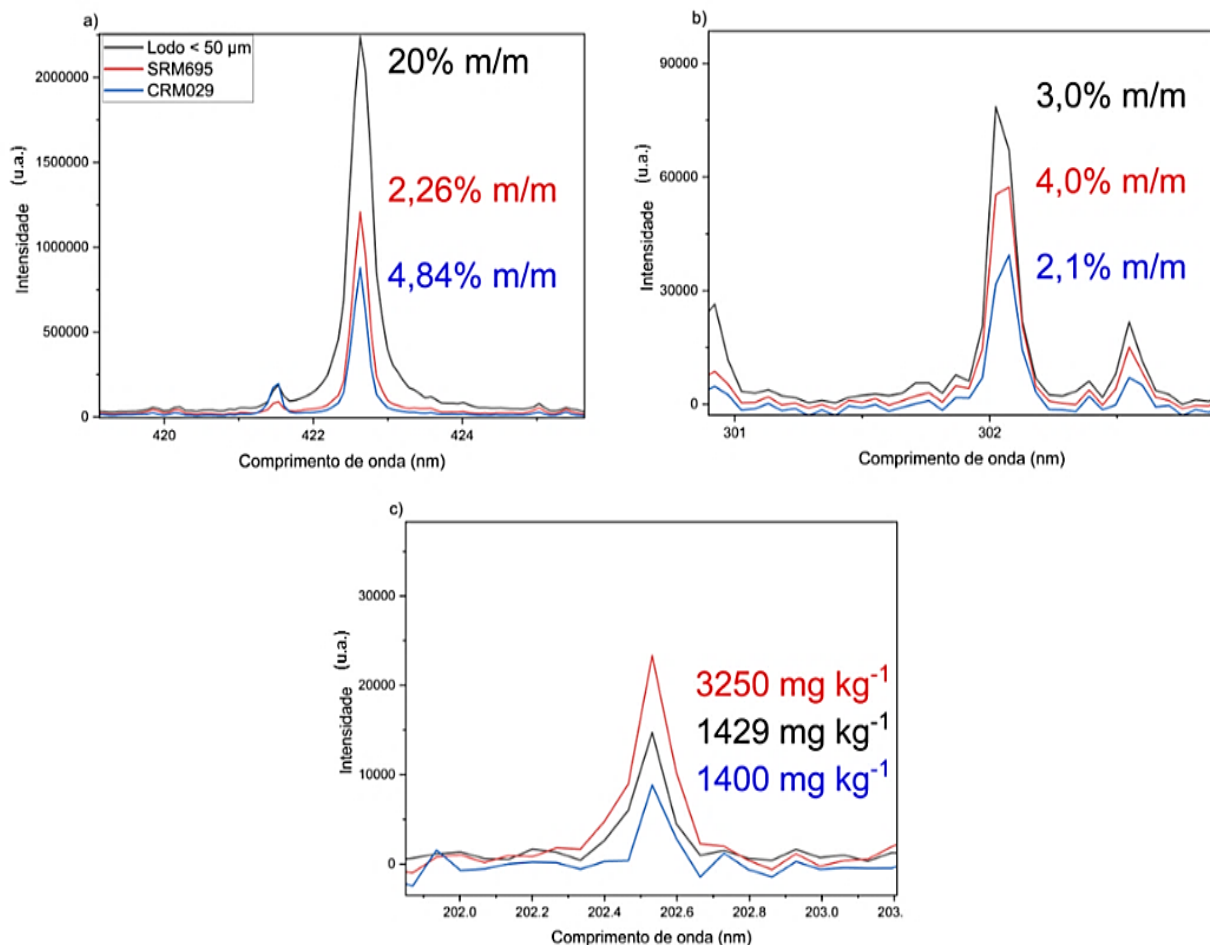
A SRC apresentou devida acurácia para Ca, Fe e Zn, com frações mássicas concordantes com os valores de referência, segundo o teste t de *Student* não pareado com 95% de confiança. Entretanto, o mesmo não foi observado para Ba, Mg e K, que apresentaram elevados erros relativos (> 100%), indicando o efeito de matriz na análise direta. Assim como na CE, a SRC depende da similaridade entre a matriz do padrão e da amostra para que haja compatibilização

de matriz e supressão de possíveis interferências [NUNES, ROCHA E KRUG, 2019]. Sendo, portanto, decisiva a escolha do candidato a padrão de calibração para que se atinja exatidão na análise quantitativa por SRC.

A fim de se ajuizar qual padrão resultaria na melhor compatibilização de matriz, a mesma estratégia de calibração foi empregada com o SRM695 como padrão para a determinação de Ca, Fe, Zn, Cu, Ba, Mg e K no lodo < 50 μm . Como resultados, Ca, Fe e K apresentaram erros relativos de 70, 45% e 495%, respectivamente, e em contraponto Zn e Mg apresentaram maior exatidão com erros relativos de 7 e 5% com valores concordantes estatisticamente (teste t de *Student* não pareado, 95% de confiança) à referência. Para Ba não foi possível realizar a mesma avaliação porque o SRM695 não tem valor de fração mássica deste elemento no seu certificado de análise.

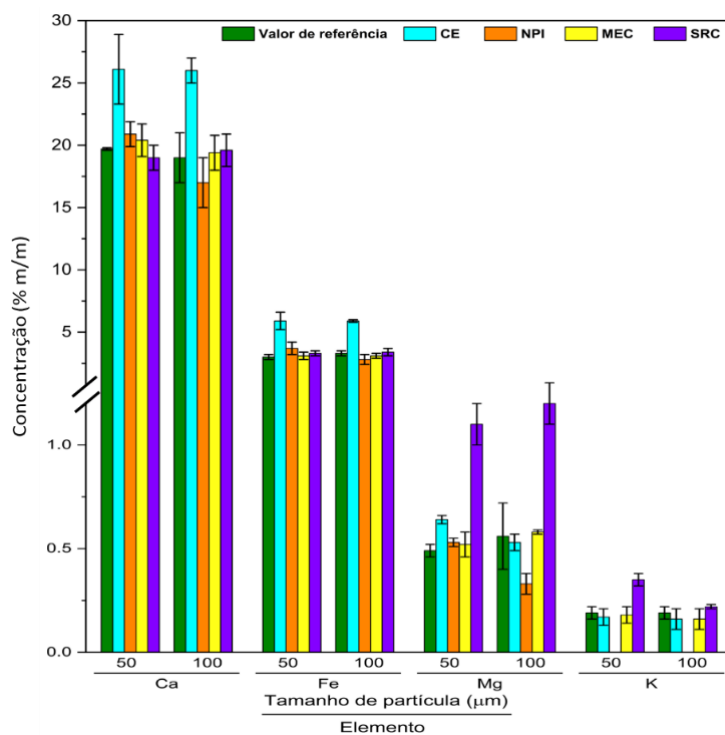
Ao se deparar com os espectros presentes na Figura 28, nota-se uma relação não proporcional entre intensidades de emissão e concentrações ao se comparar a subamostra de lodo e os padrões testados na SRC, para Ca (Fig. 28a) e Fe (Fig. 28b), o qual não é observado para o Zn (Fig. 28c). O coeficiente angular (*b*) obtido para Ca no SRM695 (*b*: 21003) é maior do que no CRM029 (*b*: 13842), mesmo com menos da metade da fração mássica deste elemento. Notabilizando assim, o efeito de matriz causado pela complexa interação laser/matéria na análise direta por LIBS, o qual se traduz na dificuldade de encontrar um padrão apropriado que resulte em um modelo linear de calibração subsequente no método SRC-LIBS.

Figura 28. Espectros de emissão da análise do lodo < 50 µm (preto), do SRM695 (vermelho) e do CRM029 (azul), e suas respectivas frações mássicas, referentes a (a) Ca (I)422,63 nm; (b) Fe (I)302,08 nm; e (c) Zn (II)202,53 nm.

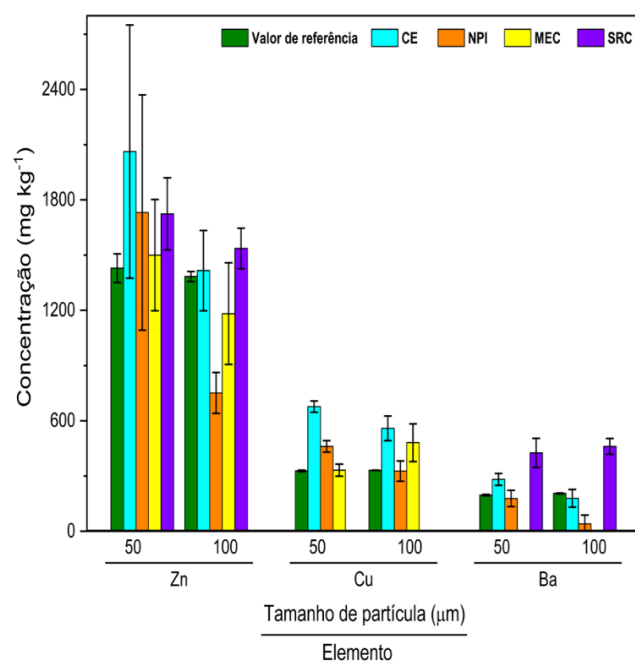


Considerando os resultados obtidos empregando as quatro estratégias de calibração na análise das duas subamostras de lodo por LIBS (Figura 29), observa-se uma maior imprecisão nos valores do Zn. A baixa concentração deste elemento na amostra e a utilização de linhas de emissão iônicas, favorecem este comportamento uma vez que o Zn possui uma alta energia de ionização ($906.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) [MA *et al.*, 2020], maior que a energia de ionização do Ba (500 kJ mol^{-1}), o qual também foi utilizado uma linha de emissão iônica para a sua determinação (CE, NPI e SRC).

Figura 23. Comparação entre os resultados da CE, NPI, MEC e SRC, na determinação de (a) Ca, Fe, Mg, K e (b) Zn, Cu, Ba, na análise das duas subamostras de lodo por LIBS.



(a)



(b)

6. CONCLUSÃO

A amostra de lodo de ETE disponibilizada pela SABESP e analisada neste trabalho, apresentou-se em conformidade com a legislação referente à sua aplicação como bioossólido, dentro do parâmetro de substâncias inorgânicas com potencial tóxico. Além destas, outras substâncias que se relacionam ao potencial agrônômico do bioossólido foram determinadas na análise direta por LIBS e WD XRF, na forma de pastilhas prensadas, através da avaliação de diferentes métodos de calibração.

Apesar de simples, a análise semiquantitativa empregada na WD XRF evidenciou a necessidade de uma estratégia de calibração que considere o efeito de matriz na análise direta. Estratégia que garanta a devida compatibilização de matriz entre os padrões de calibração e a amostra, provendo maior exatidão nos resultados.

A exigência de pelo menos três padrões de calibração com propriedade físico-químicas similares à amostra e contendo os analitos de interesse em frações mássicas correlatas, inviabilizaram a determinação de alguns macro e micronutrientes empregando a calibração externa em análises por LIBS e WD XRF, nos quais os efeitos de matriz afetaram a acurácia da análise. No caso do LIBS, a normalização usando o carbono como padrão interno se mostrou eficaz na correção de interferências instrumentais e de matriz, conferindo exatidão aos resultados. Para a subamostra com maior tamanho de partícula, menores intensidades obtidas na análise por LIBS, diminuíram a sensibilidade na determinação dos elementos em menores concentrações afetando a exatidão em alguns casos.

A falta de apropriados CRMs não é um problema na MEC, a qual permitiu a compatibilização de matriz na análise das subamostras de lodo por LIBS, e resultou na determinação de todos os analitos de interesse com similaridade estatística aos valores de referência. Entretanto, a carência de ao menos três linhas de emissão livres de interferência espectral para cada analito, se torna um empecilho na determinação de elementos em baixas concentrações e/ou pouco ionizáveis, como o observado para Zn, Cu e K.

A mais recente estratégia de calibração empregada em análises por LIBS, a SRC, é a mais simples e prática abordagem dentre as avaliadas por requerer apenas um padrão de calibração,

uma linha de emissão espectral sem interferência observada para cada analito, e sobretudo sem a necessidade de preparos mais trabalhosos como os utilizados na MEC, aumentando assim a frequência analítica. A proporcionalidade entre intensidade de emissão e número de pulsos de laser foi verificada, e assim a exatidão na análise foi atingida para Ca, Fe, Zn e K (< 100 µm) com o CRM029 (lodo) como padrão de calibração. Todavia, quando o SRM695 (fertilizante) foi utilizado como padrão, maiores erros relativos foram obtidos para Ca, Fe e K enquanto que para Zn e Mg o aumento da exatidão foi observado, sinalizando a dependência de compatibilização de matriz deste método de calibração.

As baixas concentrações de nutrientes como Zn, Cu, Mg e K presentes no lodo, tornam as suas determinações por LIBS e por WD XRF ainda mais desafiadoras. Por outro lado, a devida abordagem empregada em cada caso, viabiliza a utilização de tais ferramentas analíticas no controle de qualidade de amostras como o lodo de ETE e assim consolidando o seu potencial como biossólido.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A. H. M.; LELES, P. S. S.; ALONSO, J. M.; ABEL, E. L. S.; OLIVEIRA, R. R. **Caracterização do lodo de esgoto gerado no Rio de Janeiro, Brasil, e perspectivas para reciclagem agrícola.** Seminário: Ciências Agrárias, Londrina, v. 38, n. 4, p. 2433-2448, 2017.

ALAMINO, R. C. J. **A utilização de lodo de esgoto como alternativa sustentável na recuperação de solos degradados: Viabilidade, avaliação e biodisponibilidade de metais.** Tese de Doutorado. Instituto de Geociência, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ALVARENGA, J. D. **Destinação final do lodo de Estações de Tratamento de Esgoto no Estado de São Paulo: Estudo da bacia hidrográfica Sorocaba e Médio Tietê.** Monografia. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

ALVES, L. F. N. **Determinação de metais em óleos lubrificantes utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

AMTMANN, A.; HAMMOND, J. P.; ARMENGAUD, P.; WHITE, P. J. Nutrient sensing and signalling in plants: potassium and phosphorus. **Advances in Botanical Research**, v. 43, p. 209-257, 2005.

ANABITARTE, F.; COBO, A.; LOPEZ-HIGUERA, J. M. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges. **International Scholarly Research Network - Spectroscopy**, n. 285240, 2012.

ANASTAS, P.T.; WARNER, J. **Green Chemistry: Theory and Practice.** Oxford: Oxford University Press, 1998.

ANDRADE, D. F.; FORTUNATO, F. M.; PEREIRA-FILHO, E. R. Calibration strategies for determination of the In content in discarded liquid crystal displays (LCD) from mobile phones using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Analytica Chimica Acta**, v. 1061, p. 42-49, 2019.

ANDREOLI, C. V.; FERNANDES, F.; VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Lodo de esgotos: tratamento e disposição final.** Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2001.

ARCANJO, A. L. P.; PINHO, G. P.; SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, E. S. **Monitoramento de metais em lodo de esgoto por espectrofotometria de absorção atômica.** XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Natal, 2015.

ARRUDA, M. A. Z. **Trends in sample preparation.** Nova York: Nova Science Publishers, Inc., 2006. 304 p.

BABOS, D. V. **Calibration strategies for elemental determination using direct solid analysis by X-ray spectroscopy and Laser-induced breakdown spectroscopy**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.

BABOS, D.V.; VIRGILIO, A.; COSTA, V.C.; DONATI, G.L.; PEREIRA-FILHO, E.R. Multi-energy calibration (MEC) applied to laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, n. 33, p. 1753-1762, 2018.

BAGNATO, V. S. **Laser e suas aplicações em ciência e tecnologia**. 1ª ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2008. 87 p.

BEECHER, N. **Global Atlas of Excreta, Wastewater Sludge, and Biosolids Management: Moving Forward the Sustainable and Welcome Uses of a Global Resource**. UN-HABITAT, New Brunswick, Canada, 2008.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. O. **Lodos de esgoto: Impacto ambientais na agricultura**. 1ª ed. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa Meio Ambiente. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Jaguariúna, São Paulo, 2006. 349p.

BITTENCOURT, S. **Gestão do processo de uso agrícola de lodo de esgoto no estado do Paraná: Aplicabilidade da resolução CONAMA 375/06**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

BOGAERTS, A.; CHEN, Z. Effect of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: a numerical modeling investigation. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 9-10, p. 1280-1307, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução-CONAMA. **Resolução no 498/2020 - Define critérios e procedimentos para produção e aplicação de biossólido em solos, e dá outras providências**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 19 de agosto de 2020.

BRITO, G. B.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A. Direct analysis of marine macroalgae for determination of macro minerals by energy dispersive X-ray fluorescence. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 35-40, 2017.

BRUCE, A. M.; DAVIS, R. D. Sewage sludge disposal: Current and future options. **Water Pollution Research and Control Brighton**, p. 1113-1128, 1988.

BURAKOV, V. S.; RAIKOV, S. N.; TARASENKO, N. V.; BELKOV, M. V.; KIRIS, V. V. Development of a laser-induced breakdown spectroscopy method for soil and ecological analysis (review). **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 77, n. 5, 2010.

CAPANA, A. S. **Caracterização e estudo do comportamento Térmico de resíduo (lodo) proveniente de Estações de tratamento de água e de esgotos do município de Araraquara-SP.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

CARVALHO, A. A. C.; COZER, L. A.; LUZ, M. S.; NUNES, L. C.; ROCHA, F. R. P.; NOMURA, C. S. Multi-energy calibration and sample fusion as alternatives for quantitative analysis of high silicon content samples by laser induced breakdown spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 34, p. 1701-1707, 2019.

CARVALHO, A. A. C. **Desenvolvimento de métodos para análise de materiais geológicos por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser.** Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

CARVALHO, C. S.; RIBEIRINHO, V. S.; ANDRADE, C. A.; GRUTZMACHER P.; PIRES, A. M. M. Composição química da matéria orgânica de lodos de esgoto. **Revista Agrária – Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.10, n.3, p. 413-419, 2015.

CASTRO, A. L. F. G.; SILVA, O. R.; SCALIZE, P. S. Cenário da disposição do lodo de esgoto: uma revisão das publicações ocorridas no Brasil de 2004 a 2014. **Multi-Science Journal**, n. 1, v. 2, p. 66-73, 2015.

CHANG, Z.; LONG, G.; ZHOU, J. L.; MA, C. Valorization of sewage sludge in the fabrication of construction and building materials: A review. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 154, 2020.

CHUNG, C. S.; CHOI, K. Y.; KIM, C. J.; JUNG, J. M.; CHANG, Y. S. Overview of the Policies for Phasing Out Ocean Dumping of Sewage Sludge in the Republic of Korea. **Sustainability**, v. 12, n. 4553, 2020.

COSTA, V. C.; AUGUSTO, A. S.; CASTRO, J. P.; MACHADO, R. C.; ANDRADE, D. F.; BABOS, D. V.; SPERANÇA, M. A.; GAMELA, R. R.; PEREIRA-FILHO, E. R. Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Histórico, Fundamentos, Aplicações e Potencialidades. **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 527-545, 2019.

COSTA, V. C.; BABOS, D. V.; CASTRO, J. P.; ANDRADE, D. F.; GAMELA, R. R.; MACHADO, R. C.; SPERANÇA, M. A.; ARAÚJO, A. S.; GARCIA, J. A.; PEREIRA-FILHO, E. R. Calibration Strategies Applied to Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Critical Review of Advances and Challenges. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 2439-2451, 2020.

COSTA, V. R. Plásticos a caminho da reciclagem. **Ciência Hoje**, v. 18, n. 107, p. 8-15, 1995.

DAVID, A. C. **Secagem térmica de lodos de esgoto. Determinação da umidade de equilíbrio.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. **Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy**. 1ª ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 283 p.

DE CARVALHO, G. G. A.; SANTOS JR., D.; GOMES, M. S.; NUNES, L. C.; GUERRA, M. B. B.; KRUG, F. J. Influence of particle size distribution on the analysis of pellets of plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.105, p. 130-135, 2015.

DE LIMA, J. F.; INGUNZA, D.; DEL PILAR, M. **Effects of sewage sludge ash addition in Portland cement concretes**. International Conference on Civil, Materials and Environmental Sciences. London: Atlantis Press, p. 189–191, 2015.

DE OLIVEIRA, H.; FURLAN, A.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; SARRÍES, G. A. **Composição química de solo e biossólido pela técnica de fluorescência de raios X**. Anais. Rio de Janeiro: ABEN, 2002.

DREGULO, A. M.; BOBYLEV, N. G. Integrated assessment of groundwater pollution from the landfill of sewage sludge. **Journal of Ecological Engineering**, v. 22, n. 1, 2021.

EGITO, M. L. **Estudo comparativo de duas técnicas de análise baseadas em fluorescência de raios-x para a aplicação na caracterização de implantes**. Trabalho de conclusão de curso de graduação. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

ELSAIED, K.; TAWFIK, W.; KHATER, A.E.M.; KAYED, T. S.; FIKRY, M. Fast determination of phosphorus concentration in phosphogypsum waste using calibration-free LIBS in air and helium. **Optical and Quantum Electronics**, v. 54, n. 96, 2022.

FERREIRA, E. M. M.; L'AMOUR, R. J. A.; CARMO, J. M. N.; MANTOVANO, J. L.; CARVALHO, M. S. Determination of Hg from Cu concentrates by X-ray fluorescence through preconcentration on polyurethane foam. **Microchemical Journal**, v. 78, issue 1, p. 1-5, 2004.

FORTUNATO, F. M.; CATELANI, T. A.; POMARES-ALFONSO, M. S.; PEREIRA-FILHO, E. R. Application of multi-energy calibration for determination of chromium and nickel in nickeliferous ores by laser-induced breakdown spectroscopy. **Analytical Sciences**, v. 35, p. 165-168, 2019.

GALDOS, M. V.; DE MARIA, I. C.; CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em Um latossolo vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 569-577, 2004

GOMES, M. S.; SANTOS JR, D.; NUNES, L. C.; DE CARVALHO, G. G. A.; LEME, F. O.; KRUG, F. J. Evaluation of grinding methods for pellets preparation aiming at the analysis of plant materials by laser induced breakdown spectrometry. **Talanta**, v 85, p. 1744-1750, 2011.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; FERNANDES, E. A. N. Neutron activation analysis: a primary method of measurement. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.66, p. 193-241, 2011.

GUEZENOC, J.; GALLET-BUDYNEK, A.; BOUSQUET, B. Critical review and advices on spectral-based normalization methods for LIBS quantitative analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 160, n. 105688, 2019.

HALECKI, W.; KLATKA, S. Application of Soil Productivity Index after Eight Years of Soil Reclamation with Sewage Sludge Amendments. **Environmental Management**, v. 67, p. 822–832, 2021.

HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. **Applied Spectroscopy**, v. 66, n. 4, p. 347-419, 2012.

HARPER, K.; OLIVEIRA, A.P. Determinação de elementos-traço em solos e lodos de esgoto por ICP OES. **Revista Analytica**, n. 23, p. 53–59, 2006.

HETTIARACHCHI, G. M.; SCHECKEL, K. G.; RYAN, J. A.; SUTTON, S. R.; NEWVILLE, M. μ -XANES and μ -XRF Investigations of metal binding mechanisms in biosolids. **Journal of Environmental Quality**, v.35, p. 342-351, 2006.

HORNER, N. S.; BEAUCHEMIN, D. The use of sol–gels as solid calibration standards for the analysis of soil samples by laser ablation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, p. 715-720, 2014.

IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico: 2017**. Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: ibge.gov.br. Acesso em: fev. 2021.

IKEGAMI, M. M. C.; PINTO, L. V. A. **Biossólido: características e benefícios da sua aplicação em cultivos agrícolas**. 11ª Jornada Científica e Tecnológica e 8º Simpósio da Pós-Graduação do IFSULDEMINAS, 2019.

IUPAC, Analytical Chemistry Division. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis II. Data interpretation. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 33, p. 242-245, 1978.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 6ª ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011. 969p.

KELESSIDIS, A.; STASINAKIS, A. S. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. **Waste Management**, v. 32, p. 1186–1195, 2012.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. Micronutrientes na fisiologia de plantas: Funções, absorção e mobilidade. **International Plant Nutrition Institute**. Encarte Técnico, informações agronômicas n. 118, 2007.

LAHEY, W. L. Ocean dumping of sewage sludge: the tide turns from protection to management. **Harvard Environmental Law Review**, v. 395, n. 6, 1982.

LIANG, Y.; XU, D.; FENG, P.; HAO, B.; GUO, Y.; WANG, S. Municipal sewage sludge incineration and its air pollution control. **Journal of Cleaner Production**, v. 295, 126456, 2021.

LIANGYING, Y.; JIDONG, L.; WEN, C.; GE, W.; KAI, S.; WEI, F. Analysis of pulverized coal by laser-induced breakdown spectroscopy. **Plasma Science & Technology**, v. 7, n. 5, p. 3041-3044, 2005.

LYNN, C. J.; DHIR, R. K.; GHATAORA, G. S.; WEST, R. P. Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 767–779, 2015.

MA, S.; TANG, Y.; ZHANG, S.; MA, Y.; SHENG, Z.; WANG, Z.; GUO, L.; YAO, J.; LU, Y. Sensitive analysis of fluorine and chlorine elements in water solution using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with molecular synthesis. **Talanta**, v. 214, n. 120849, 2020.

MACHADO, R. C.; ANDRADE, D. F.; BABOS, D. V.; CASTRO, J. P.; COSTA, C. C.; SPERANÇA, M. A.; GARCIA, J. A.; GAMELA, R. R. & PEREIRA-FILHO, E. Solid sampling: advantages and challenges for chemical element determination - a critical review **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, p. 54-77, 2020.

MADARIAGA, J. M., *et al.* Homogeneity assessment of the SuperCam calibration targets onboard rover perseverance. **Analytica Chimica Acta**, v. 1209, n. 339837, 2022.

MAGALHÃES, T. B. **Uso agrícola de bio sólidos: Análise crítica da resolução CONAMA 375/2006 na perspectiva da metodologia de avaliação de risco microbiológico**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

MARANGONI, B. S.; SILVA, K. S. G.; NICOLODELLI, G.; SENESI, G. S.; CABRAL, J. S.; VILLAS-BOAS, P. R.; SILVA, C. S.; TEIXEIRA, P. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; BENITES, V. M.; MILORI, D. M. B. P. Phosphorus quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a methodology of analysis to correct physical matrix effects. **Analytical Methods**, v. 8, p. 78-82, 1026.

MANRIQUE, J. A., *et al.* SuperCam Calibration Targets: Design and Development. **Space Science Reviews**, v. 216, n. 13, 2020.

MARQUES, J. R. **Otimização e validação de metodologia analítica para a determinação de metais e semimetais em efluentes líquidos por espectrometria de emissão óptica com plasma de**

Argônio (ICP-OES). Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

MAURICE, S., *et.al.* The SuperCam Instrument Suite on the Mars 2020 Rover: Science Objectives and Mast-Unit Description. **Space Science Reviews**, v. 217, n. 47, 2021.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W. & CAMARGO, O.A., eds. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p.109-141.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 4ª ed. Nova York: McGraw Hill Education, 1991. 1819 p.

MINCATO, R. L.; CARVALHO, W. A. Determinação de metais pesados em lodos de estação de tratamento de esgotos. **Bioikos**, v. 19, fasc.1 e 2, p. 23-29, 2005.

MORAES, L. M. B. **Utilização de duas variantes da fluorescência de raios x (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em águas e sedimentos**. Dissertação de Mestrado. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MOREIRA, S. **Aplicações da fluorescência de raios x**. Notas de aula da disciplina de pós-graduação (IC789). Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, Campinas, 2010.

MUSAZZI, S.; PERINI, U. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy theory and applications**. Berlin-Heidelberg: Springer Verlag, 2014, 565 p.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ED XRF) e por reflexão total (T XRF)**. Depto de Ciências Exatas/ESALQ. Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA, 1999.

NIST. KRAMIDA, A.; RALCHENKO, Y.; READER, J.; NIST ASD TEAM (2022). **NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.10)**. Disponível em: <https://physics.nist.gov/asd>. Acesso em: novembro/2022. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>.

NORTH, M. R.; HASWELL, S. J. Elemental analysis of welding fumes by X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 3, p. 687-694, 1988.

NOZELA, W. C. **Caracterização do lodo de esgoto, após desaguamento e secagem térmica, da Estação de Tratamento de Esgoto de Araraquara/SP**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

NUNES, L. C.; ROCHA, F. R. P.; KRUG, F. J. Slope ratio calibration for analysis of plant leaves by laser-induced breakdown spectroscopy. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.34, p. 2314-2324, 2019.

OBLADEN, N. L.; OBLADEN, N. T. R.; BARROS, K. R. **Guia para Elaboração de Projetos de Aterros Sanitários para Resíduos Sólidos Urbanos**. Série de Publicações Temáticas do CREA/PR, v. 2, 2016.

OLIVEIRA, A. A.; NÓBREGA, J. A.; PEREIRA-FILHO, E. R.; TREVIZAN, L. C. Evaluation of ICP OES with axial or radial views for determination of iodine in table salt. *Química Nova*, v. 35, n. 7, 2012

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). **Manejo ambientalmente saudável dos resíduos sólidos e questões relacionadas com os esgotos**. Agenda 21. Capítulo 21. In: Conferência das Nações Unidas Sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (CNUMAD), 1992, Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/agenda-21/agenda-21-global/item/681>>. Acesso em: 20/02/2021.

PANDEY, S. J.; LOCKE, R.; GAUMÉ, R.; BAUDELET, M. Effect of powder compact density on the LIBS analysis of Ni impurities in alumina powders. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 148, p. 99-104, 2018.

PASHKOVA, G. V.; AISUEVA, T. S.; FINKELSHEIN, A. L.; IVANOV, E. V.; SHCHETNIKOV, A. A. Analytical approaches for determination of bromine in sediment ore samples by X-ray fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 160, p. 375–380, 2016.

PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L. M. C.; GONZAGA, F. B. J. Laser induced breakdown spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 3, p. 463-512, 2007.

PEDROZA, J. P.; HAANDEL, A. C.; BELTRÃO, N. E. M.; DIONÍSIO, J. A.; DUARTE, M. E. M. Qualidade tecnológica da pluma do algodoeiro herbáceo cultivado com biossólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 586-592, 2006.

PERUCHI, L. C.; NUNES, L. C.; CARVALHO, G. G. A.; GUERRA, M. B. B.; ALMEIDA, E.; RUFINI, I. A.; SANTOS JR, D.; KRUG, F. J. Determination of inorganic nutrients in wheat flour by laser-induced breakdown spectroscopy and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 100, p. 129–136, 2014.

PINHEIRO, C.H.R., SÍGOLO, J.B. Metais pesados e elementos associados do lodo de esgoto da ete barueri – região metropolitana de são paulo diante do fator sazonalidade. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 2, p. 148 - 164, 2007.

POUZAR, M.; KRATOCHVÍL, T.; KASKI, S.; KAISER, J.; KNOTEK, P.; ČAPEKE, L.; ČERNOHORSKÝA. Effect of particle size distribution in laser-induced breakdown spectroscopy analysis of

mesoporous V-SiO₂ catalysts. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 2281-2288, 2011.

RADOJEVIC, M.; BASHKIN, V.N. **Practical environmental analysis**. 2^a ed. UK: Royal society of chemistry, 2006. 464p.

SABESP. **Boletim da Diretoria de Tecnologia, Empreendimentos e Meio Ambiente- T**. Número 324 – sexta-feira, 24 de julho de 2020.

SAMOLADA, M.C.; ZABANIOTOU, A.A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. **Waste Management**, v. 34, issue 2, p. 411-420, 2014.

SAMPAIO, A. O. Afinal, queremos ou não viabilizar o uso agrícola do lodo produzido em estações de esgoto sanitário? Uma avaliação crítica da Resolução CONAMA 375. **Revista DAE**, n. 193, p. 16-27, 2013.

SANEPAR, Companhia de Saneamento do Paraná. **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura**. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, Curitiba, 1999.

SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. S.; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, v.9, n.17, p. 3413, 2013.

SANTOS, M. C. **Triagem da composição química de amostras de cabelo humano antes e após modificação estética utilizando técnicas espectroanalíticas e quimiometria**. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2019.

SANTOS JUNIOR, D.; TARELHO, L. V. G.; MILOR, D. M. B. P.; MARTIN NETO, L.; VIEIRA JUNIOR, N. D. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)-fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, v.24, p. 72-81, 2006.

SARKAR, S.; BOSE, N.; BHATTACHARYA, S.; BHANDARI, S. Identification of smectites by IR and LIBS instruments of SuperCam Suite onboard Mars 2020 Perseverance rover: comments on the Non-retrieval of First Drill Core. **Current Science**, v. 123, p. 93-96, 2022.

SENESI, G. S.; DELL'AGLIO, M.; GAUDIUSO, R.; DE GIACOMO, A.; ZACCONE, C.; DE PASCALE, O.; MIANO, T. M.; CAPITELLI, M. Heavy metal concentrations in soils as determined by Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium. **Environmental Research**, v. 109, p. 413–420, 2009.

SILVA, F. C.; NETO, J. W.; ZANFELICI, M. R. **Comparação metodológica para abertura de resíduos sólidos orgânicos urbanos na determinação dos teores totais de metais pesados**. International Conference on Engineering and Computer Education, São Paulo, 2007.

SINGH, R.P.; AGRAWAL, M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. **Waste Management**, v. 28, p. 347–35, 2008.

SHAUL, O. Magnesium transport and function in plants: the tip of the iceberg. **Bio Metals**, v. 15, p. 309–323, 2002.

SOLER-ROVIRA, P.; SOLER-SOLER, J.; SOLER-ROVIRA, J.; POLO, A. Agricultural use of sewage sludge and its regulation. **Fertilizer Research**, v. 43, p. 173-177, 1996.

SROGI, K. Developments in the determination of trace elements by atomic spectroscopic techniques. **Analytical Letters**, v. 41, p. 677–724, 2008.

ST-ONGE, L.; KWONG, E.; SABSABI, M.; VADAS, E. B. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 57, n. 7, p. 1131-1140, 2002.

TAMANINI, C. R.; MOTTA, A. C. V.; ANDREOLI, C. V.; DOETZER, B. H. Land reclamation recovery with the sewage sludge use. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51, n. 4, p. 643-655, 2008.

THOMAS, N. H.; EHLMANN, B. L.; ANDERSON, D. E.; CLEGG, S. M.; FORNI, O.; SCHRÖDER, S.; RAPIN, W.; MESLIN, P. Y.; LASUE, J.; DELAPP, D. M.; DYAR, M. D.; GASNAULT, O.; WIENS, R. C.; MAURICE, S. Characterization of hydrogen in basaltic materials with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to MSL ChemCam data. **Journal of Geophysical Research: Planets**, v. 123, n. 8, p. 1996–2021, 2018.

UHL, A.; LOEBE, K.; KREUCHWING, L. Fast analysis of wood preservers using laser induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 56, n. 6, p. 795-806, 2001.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Revisão 1, 2007.

WEST, H. M.; CAWLEY, J.; WILLS, R. Analysis and characterization of water treatment plant sludges by X-ray fluorescence spectrometry. **Analyst**, v. 120, 1995.

WIENS, R. C., et al. The SuperCam Instrument Suite on the NASA Mars 2020 Rover: Body Unit and Combined System Tests. **Space Science Reviews**, v. 217, n. 2, 2021.

WINEFORDNER, J. D.; GORNUSHKIN, I. B.; CORRELL, T.; GIBB, E.; SMITHA, B. W.; OMENETTO, N. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 9, p. 1061-1083, 2004.

WHITE, P. J.; BROADLEY, M. R. Calcium in Plants, review article. **Annals of Botany**, v. 92, p. 487-511, 2003.

VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, v. 12, n. 17, p. 01-106, 2011.

VIRGÍLIO, A.; Gonçalves, D. A.; McSweeney, T.; Gomes Neto, J. A.; Nóbrega, J. A.; Donati, G. L. Multi-energy calibration applied to atomic spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.982, p. 31-36, 2017.

YU, K.; REN, J.; ZHAO, Y. Principles, developments and applications of laser-induced breakdown spectroscopy in agriculture: A review. **Artificial Intelligence in Agriculture**, v. 4, p. 127–139, 2020.

ZHOU, Z.; ZHOU, K.; HOU, X.; LUO, H. Arc/spark optical emission spectrometry: principles, instrumentation, and recent applications. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.40, p. 165-185, 2005.

ZHU, D.; CHEN, J.; LU, J.; NI, X. Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of trace metals in aqueous solution using bamboo charcoal as a solid-phase extraction adsorbent. **Analytical Methods**, v. 4, n. 3, p. 819-823, 2012.

ZOMER, J. S.; ELY, C.; COMELLI, R. U.; ALVES, M. V.; SKORONSKI, E. Lodo de estação de tratamento de esgoto como fertilizante no cultivo de fumo e aveia. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 11, n. 1, p. 185-201, 2018.