

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FERNANDA AMARAL FARIA

Determinação de ferro em fertilizante por ICP-OES e
FAAS: avaliação e estudo de caso dos métodos
analíticos

SÃO CARLOS -SP
2022

FERNANDA AMARAL FARIA

Determinação de ferro em fertilizante por ICP-OES e FAAS: avaliação e estudo de caso dos métodos analíticos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nobrega

Co-orientadora: Dra. Poliana Carolina Aleixo Padula

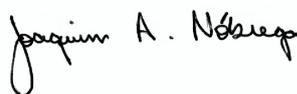
São Carlos -SP
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Folha de aprovação

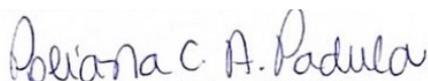
Assinatura dos membros da Comissão Examinadora que avaliou e aprovou o Trabalho de Conclusão de Curso da candidata Fernanda Amaral Faria realizada em 20/04/2022:



Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
Instituição: Departamento de Química, UFSCar



Prof. Dr. Jairo Osvaldo Cazetta
Instituição: Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP



Dra. Poliana Carolina Aleixo Padula
Instituição: Oxiquímica Agrociência

Dedico este trabalho à minha Mãe Marli.

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus e a fé que tenho nele que me apoiaram durante o desenvolvimento deste trabalho.

A minha mãe, Marli por acreditar no meu potencial, por todo amor e suporte que me deu para chegar até aqui.

Especialmente meu Orientador, Professor Joaquim, por aceitar participar desta etapa final do curso, por todo apoio, motivações e paciência.

A minha Co-orientadora, Dra. Poliana, pela oportunidade de integrar a equipe de Desenvolvimento de Formulações da empresa Oxiquímica, pela iniciativa e apoio para que este trabalho se consolidasse e pelo incentivo diário.

Ao Professor Jairo O. Cazetta que se prontificou para participação como banca deste trabalho.

Aos meus parentes mais próximos por todo apoio e carinho: Regina, Silvana e Sérgio.

Aos meus amigos que o curso de Química da UFSCar me proporcionou, em especial a Ana Paula, integrantes do “Grupão do Ru e afins” (Letícia, Marcos Vinicius, Diego, Leonardo, Debora, Matheus e Pamela) e Rita que participaram dessa trajetória na faculdade desde os estudos até os momentos de diversão.

Aos meus amigos de Jaboticabal, Aline, José Guilherme, Bruno, Sicília, Giovanna e Tamires que sempre me apoiaram e estiveram comigo em momentos de alegria.

Aos meus amigos mais próximos, Débora e Leonardo por dividirem comigo experiências acadêmicas, aprendizados, risadas e todo suporte.

A Júlia, que desde o início da pandemia se manteve presente em minha rotina de forma virtual, contribuindo para tomada de decisões, conselhos e parceria.

Ao Murilo, que desde o momento que ingressei na faculdade me apoiou em todas as decisões e sempre me admirou.

Aos alunos de mestrado e doutorado do laboratório de Produtos Naturais do Departamento de Química. Sem eles não teria adquirido experiência prática e teoria relacionados à academia.

Ao meu Pai, Francisco que mesmo em plano espiritual, participou das minhas tomadas de decisões e me deu forças nos momentos mais difíceis.

Ao Guilherme Braz por todo suporte para realização das análises, ao pessoal do laboratório de controle de qualidade, especialmente Maycon e Henrique.

Ao Aldemar e Felipe, parceiros de trabalho que desde o início me motivaram e compartilharam conhecimentos sobre fertilizantes e defensivos.

Finalmente, agradeço a UFSCar e todos àqueles que integram o Departamento de Química, alunos, professores pesquisadores e técnicos. Toda essa conquista teve participação direta e indireta de cada um. Jamais esquecerei da minha trajetória na UFSCar.

RESUMO

Considerando-se o aumento da população mundial, que deve chegar a 9,2 bilhões em 2050 segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), a necessidade da produção de alimentos deve crescer 70% até o ano de 2050 de acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO). Assim, a demanda por alimentos implica na exploração de novas áreas de cultivo agrícola que, em geral, são menos férteis e precisam de tratamento para correção de fertilidade do solo e nutrição das plantas. Nesse sentido, os fertilizantes fornecem os nutrientes para o ciclo de crescimento das plantas e, conseqüentemente, aumento da produção de alimentos com qualidade. No cenário brasileiro os fertilizantes são produzidos e fiscalizados de acordo com as regras do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Para fiscalização e controle de qualidade dos fertilizantes, o MAPA elaborou um Manual de Métodos Analíticos com metodologias sugeridas para que as empresas de fertilizantes realizem tais análises. As metodologias propostas sugerem o uso de técnicas analíticas como a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) e a Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). Nesse sentido, o presente trabalho visou avaliar comparativamente a técnica monoelementar FAAS e a técnica multielementar ICP-OES para determinação do teor de ferro em um fertilizante. Uma breve revisão dos conceitos sobre FAAS e ICP-OES e um estudo de caso com a avaliação dos parâmetros analíticos para fins comparativos entre as técnicas possibilitou a conclusão e escolha da FAAS para determinação do teor total de ferro solúvel em um fertilizante desenvolvido pela empresa Oxiquímica.

Palavras-chave: FAAS. ICP-OES. Fertilizantes. Ferro. MAPA.

ABSTRACT

Considering the increase of the world population, which is expected to reach 9.2 billion in 2050 according to the United Nations Organization (UNO), the need for food production may grow 70% by the year of 2050, according to the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Therefore, the demand for food implies the exploration of new areas for agricultural cultivation which are, in general, less fertile and require treatment for soil fertility correction and plant nutrition. In this regard, fertilizers provide nutrients for the growth cycle of plants and, consequently, increase the production of quality food. In the Brazilian scenario, fertilizers are produced and inspected according to the rules of the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (MAPA). For inspection and quality control of fertilizers, MAPA elaborated a Manual of Analytical Methods with suggested methodologies for fertilizer companies to conduct such analyses. The proposed methodologies suggest the use of analytical techniques such as Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). In this sense, the present work was conducted with the aim to comparatively evaluate the FAAS single-element technique and the ICP-OES multi-element technique for determining the iron content in a fertilizer. A brief review of the concepts over FAAS and ICP-OES and a case study with the evaluation of the analytical parameters for comparative purposes between the techniques enabled the conclusion and choice of FAAS for determination the total value of soluble iron in a fertilizer developed by Oxiquímica.

Keywords: FAAS. ICP-OES. Fertilizers. Iron. MAPA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Quelatos de ferro mais comuns encontrados em fertilizantes foliares	22
Figura 2 – Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica com chama	26
Figura 3 – Diagrama de uma lâmpada de cátodo oco.....	26
Figura 4 – Monocromador Czerny-Turner e seus aparatos	28
Figura 5 – Esquema de um espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente	30
Figura 6 – Processo de atomização da amostra que ocorre na câmara de nebulização do ICP-OES.....	31
Figura 7 – Geometria de observação axial de uma fonte de plasma acoplado indutivamente	32
Figura 8 – Geometria de observação radial da fonte de ICP e geometria axial, respectivamente	33
Figura 9 – Amostras preparadas a partir de diluições da amostra inicial de fertilizante para determinação do teor de Fe no fertilizante. Os balões 1, 2 e 3 são triplicatas de concentração 1:100 (m/v). Em seguida, 1.1, 2.1 e 3.1 são diluições considerando-se o ponto médio da curva analítica de calibração do ICP-OES e 1.2, 2.2 e 3.2 diluições para medidas por FAAS	40
Figura 10 – Curva de calibração do Fe (234,349 nm) para determinação por ICP-OES.	42
Figura 11 – Curva de calibração do Fe (248,33 nm) para determinação por FAAS.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição dos tipos de fertilizantes de acordo com o Decreto nº 4.954	15
Tabela 2 - Classificação dos nutrientes essenciais e benéficos para o crescimento e produção vegetal conforme normativa nº 39.....	17
Tabela 3 - Documentos de conhecimento necessário para o desenvolvimento de uma formulação de fertilizante conforme instrução normativa nº39	19
Tabela 4 - Matérias-primas fornecedoras de Ferro conforme Instrução Normativa nº 39 (BRASIL, 2018).....	21
Tabela 5 – Parâmetros considerados para o preparo das amostras diluídas para análise ...	40
Tabela 6 - Soluções de calibração para a determinação do teor de Fe em fertilizante. Em negrito os parâmetros para ferro e outros elementos para cada equipamento.	41
Tabela 7 - Parâmetros do ICP-OES para determinação do teor de Fe no fertilizante.....	43
Tabela 8 - Parâmetros do FAAS para determinação do teor de Fe no fertilizante	44
Tabela 9 - Resultados da análise das amostras em triplicata do fertilizante “Ferro Quelatizado” para determinação do teor de ferro total por ICP OES e FAAS.....	45
Tabela 10 - Tratamento estatístico feito pela ferramenta ANOVA de fator único no Excel. ...	46

LISTA DE ABREVIATURAS

MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente
Fe	Ferro
nm	nanômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
3	FERTILIZANTES	15
3.1	DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS FERTILIZANTES	15
3.2	FORMULAÇÃO DE FERTILIZANTES	18
3.3	FERTILIZANTES A BASE DE FERRO E SUA IMPORTÂNCIA PARA PLANTAS	20
3.4	CONTROLE DE QUALIDADE DE FERTILIZANTES POR MÉTODOS ANALÍTICOS	22
4	MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM FERTILIZANTES	24
4.1	METODOLOGIA OFICIAL DO MAPA PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE Fe EM FERTILIZANTES	24
4.2	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS)	25
4.3	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-OES)	30
4.4	ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE FERRO EM FERTILIZANTE	34
5	DETERMINAÇÃO DE Fe EM FERTILIZANTE: UM ESTUDO DE CASO PARA COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS ICP-OES E FAAS	39
5.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA ANÁLISE POR ICP-OES E FAAS	39
5.2	INSTRUMENTAÇÃO E PARÂMETROS OPERACIONAIS AVALIADOS	43
5.3	RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO POR ICP-OES E FAAS	45
5.4	PARÂMETROS AVALIADOS PARA COMPARAÇÃO ENTRE FAAS E ICP-OES PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO EM FERTILIZANTES	46
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial deve chegar a 9,2 bilhões em 2050 segundo a Organização das Nações Unidas (ONU) e a necessidade da produção de alimentos deve crescer 70% até o ano de 2050 de acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, do inglês *Food and Agriculture Organization of the United Nations*). Esse crescimento implica em uma demanda na produção de alimentos pelos próximos 40 anos na mesma quantidade que a humanidade produziu nos últimos 8 mil anos. (VELOSO, 2020)

A demanda na produção de alimentos está associada à qualidade do solo e à disponibilidade que o mesmo fornece de nutrientes para sustentar o desenvolvimento e crescimento das mais diversas culturas alimentares. De acordo com Veloso (2020), os alimentos produzidos se desenvolvem a partir da disponibilidade de nutrientes no solo, por esse motivo é necessário que a reposição de nutrientes seja feita para garantir a alta demanda de produção para sustentar o crescimento populacional e essa demanda é promovida justamente através de produtos fornecedores de nutrientes, os fertilizantes.

Nesse sentido, os fertilizantes têm função essencial de fornecer os nutrientes essenciais para o crescimento das plantas e conseqüentemente proporcionar o aumento da produção de alimentos com qualidade.

Os fertilizantes são produtos fornecedores de macronutrientes e micronutrientes para plantas, exercem funções bioquímicas e fisiológicas nas plantas, o que garante a saúde, o bom desenvolvimento e a produção das mesmas. A diferença entre esses nutrientes está associada à quantidade em que são requeridos para o desenvolvimento, sendo os macronutrientes requeridos em maior quantidade pelas plantas. Por sua vez, os micronutrientes são demandados em quantidades muito pequenas, mas ainda assim se não estiverem disponíveis para as plantas essas não conseguem crescer, desenvolver e produzir.

No cenário brasileiro, os fertilizantes são fiscalizados e regulamentados por decretos e instruções normativas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). As empresas produtoras de fertilizantes devem garantir o controle de qualidade dos produtos comercializados estando em conformidade com o teor de nutrientes do rótulo e a presença de contaminantes de acordo com o MAPA. Esse órgão do governo reuniu diversas metodologias em um Manual onde constam

as metodologias para determinação dos macronutrientes e micronutrientes fornecidos pelos fertilizantes e muitas dessas metodologias são técnicas analíticas espectrométricas, envolvendo principalmente a espectrofotometria de absorção atômica em chama (FAAS do inglês, *flame atomic absorption spectrometry*) e a espectrofotometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*). Por isso, as técnicas analíticas FAAS e ICP OES têm papel fundamental em rotinas de laboratório de controle de qualidade de empresas produtoras de fertilizantes.

Dentro desse contexto, este trabalho de conclusão de curso foi motivado por um estudo de caso para comparação entre as técnicas analíticas FAAS e ICP-OES para determinação do teor total do micronutriente ferro em um fertilizante desenvolvido e formulado no laboratório de Desenvolvimento de Formulações da empresa Oxiquímica Agrociência Ltda.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar alguns parâmetros relacionados às técnicas analíticas espectrométricas (FAAS e ICP-OES), dentre os quais: frequência analítica, demanda operacional relacionada a manutenção e funcionamento de cada instrumento para a determinação do teor total de ferro solúvel em um fertilizante desenvolvido e formulado como “Ferro Quelatizado”.

3 FERTILIZANTES

Os fertilizantes são produtos utilizados para promover a nutrição e crescimento de plantas, além do melhoramento das propriedades físicas e químicas e reparo de solos que disponibilizam quantidades desequilibradas dos nutrientes para as plantas. Devido a importância desse produto para a agricultura no cenário brasileiro sua comercialização e produção são submetidas a leis e registros no MAPA.

3.1 DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS FERTILIZANTES

De acordo com a lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980 (BRASIL, 1980), fertilizante é definido como “substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes”. Além da definição perante a lei, a Associação Internacional de Fertilizantes (IFA) define os fertilizantes como alimentos para as plantas cultivadas, oferecendo qualidade à plantação pela disponibilidade de nutrientes essenciais para o desenvolvimento até o momento da colheita (IFA, 2014). Esses nutrientes essenciais às plantas são oferecidos de forma exógena através dos fertilizantes e ao todo são 14 elementos de diferentes classes, além do carbono, hidrogênio e oxigênio que as plantas são capazes de captar da atmosfera.

O avanço dos fertilizantes no mercado brasileiro e o aumento da demanda, levaram o MAPA à emitir o Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004 (BRASIL, 2004), com a regulamentação da lei nº 6.894 de 1980 que já estava obsoleta em relação a fiscalização da produção e comércio de fertilizantes. O Decreto nº 4.954 descreve a classificação dos fertilizantes, nutrientes, corretivos, inoculantes e estabelece normas gerais para o registro, padronização e fiscalização do comércio de fertilizantes.

De acordo com o Decreto nº 4.954 da inspeção e fiscalização, os fertilizantes são classificados quanto a: natureza, categoria e modo de aplicação. A natureza dos fertilizantes pode ser de origem mineral ou orgânica, categorizados como simples, misto, composto e organomineral e os diferentes modo de aplicação, via foliar, solo, ferti-irrigação, hidroponia e semente (COELHO, 2007). Na Tabela 1 estão apresentados os diferentes tipos de fertilizantes e suas descrições quanto a natureza e categoria.

Tabela 1 - Descrição dos tipos de fertilizantes de acordo com o Decreto nº 4.954

Tipo de fertilizante	Descrição
Mineral	Natureza mineral, natural ou sintética, obtido por processo físico, químico ou físico-químico, fornecedor de um ou mais nutrientes
Mineral simples	Contém um ou mais nutrientes formado por um composto químico
Mineral misto	Mistura física de dois ou mais fertilizantes minerais
Mineral complexo	Obtido por reação química dos componentes, fornecedor de dois ou mais nutrientes
Orgânico	Natureza orgânica, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecido ou não de nutrientes minerais
Orgânico simples	Natureza vegetal ou animal fornecedor de um ou mais nutrientes
Orgânico misto	Mistura física de dois ou mais fertilizantes orgânicos simples
Orgânico composto	Obtido de maneira similar ao fertilizante orgânico, podendo ser enriquecido de nutrientes minerais, princípio ativo ou agente capaz de melhorar as características físicas, químicas ou biológicas
Organomineral	Mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos
Mononutriente	Fornecedor de um único macronutriente primário
Binário	Fornecedor de dois macronutrientes primários
Ternário	Fornecedor de três macronutrientes primários
Com outros Macronutrientes	Fornecedor de macronutrientes secundários, isolados ou em mistura
Micronutrientes	Fornecedor de micronutrientes, isolados ou em mistura
Biofertilizante	Modo de ação a base de princípio ativo ou agente orgânico, para elevar a produtividade a partir de hormônios ou estimulantes (compostagem)

Fonte: Autoria própria, adaptado de BRASIL, 2004

Além da classificação dos fertilizantes, os nutrientes fornecidos por cada tipo de fertilizante, que consistem em elementos químicos, são classificados de acordo com o MAPA na Instrução Normativa nº 39, de 8 de agosto de 2018, em: macronutrientes primários, secundários e micronutrientes (BRASIL, 2018).

Tabela 2 - Classificação dos nutrientes essenciais e benéficos para o crescimento e produção vegetal conforme normativa n° 39.

Classificação	Descrição
Macronutrientes primários	Nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) expressos na forma de nitrogênio, pentóxido de fósforo (P ₂ O ₅) e óxido de potássio (K ₂ O)
Macronutrientes secundários	Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e enxofre (S) expressos na forma elementar ou óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e óxido de enxofre (SO ₂)
Micronutrientes	Boro (B), cloro (Cl), Cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), zinco (Zn), cobalto (Co) e silício (Si)

Fonte: Autoria própria, adaptado de BRASIL (2018).

Outra classificação para os nutrientes, além da normativa n° 39 que traz especificações sobre embalagens e rótulos, são a dos macronutrientes naturais que incluem o carbono, hidrogênio e oxigênio, elementos obtidos através do ar e da água pelas plantas (REETZ JUNIOR, 2017).

Ainda sobre a classificação dos fertilizantes, quanto ao modo de aplicação, a adubação via foliar consiste no fornecimento de nutrientes através da assimilação pela parte aérea da planta, principalmente pelas folhas. Essa técnica de manejo via foliar complementa a adubação comum via solo para o crescimento das plantas, principalmente devido a quatro fatores: aplicação de produto com menor concentração de nutrientes; recobrimento foliar uniforme ideal para assimilação do produto; alta taxa de assimilação entre quantidade aplicada e absorvida pela planta e necessidade de evitar o contato do produto com o solo para não provocar reações químicas entre os nutrientes nem com as partículas do solo. (NACHTIGALL; NAVA, 2010).

A importância do fertilizante de aplicação via foliar deve-se também ao fato de que esse pode ser associado a defensivos agrícolas em misturas de tanques de pulverização para aplicação nas plantações.

Quanto aos outros modos de aplicação (via solo, ferti-irrigação, hidroponia e semente), ainda de acordo com Nachtigall e Nava (2010) a aplicação via solo, comumente utilizada, consiste na assimilação dos nutrientes em altas concentrações fornecidas pelos fertilizantes que são absorvidos pelas raízes da planta. Já a técnica de hidroponia envolve o cultivo isento de solo, onde as raízes das plantas ficam mergulhadas numa solução contendo os nutrientes, da qual absorvem os nutrientes essenciais para o seu crescimento, desenvolvimento e produção. Esse modo de

fornecer nutrientes às plantas possibilita o plantio em locais onde o solo é comprometido pela fertilidade, infecção de organismos patogênicos e alteração de pH. (CARRIJO; MAKISHIMA, 2000)

A técnica de aplicação por ferti-irrigação é feita através da irrigação, com um ou mais nutrientes (na forma de fertilizantes solúveis) misturados na água. Os benefícios da ferti-irrigação estão associados ao uso racional dos fertilizantes com a redução da mão de obra, menor gasto com máquinas, e em especial por permitir a concatenação do tipo e a quantidade de cada nutriente com a demanda da planta em cada fase de seu desenvolvimento (COELHO et al., 2010). Finalmente, a respeito da técnica de aplicação via semente, conforme o Decreto nº 4.954, consiste no uso de produtos que são usados durante a semeadura. Neste caso os fertilizantes são aplicados diretamente nas sementes que serão usadas para estabelecer a cultura. A aplicação via semente auxilia no processo de desenvolvimento e crescimento da planta em seu estágio inicial. (BELAGRO, 2019)

Há ainda outras legislações que tratam sobre as matérias-primas autorizadas para uso em fertilizantes, bem como aditivos, por exemplo o uso de goma xantana que é um agente espessante, agentes complexantes, solventes e cargas. Essas legislações são de livre acesso na página do MAPA no site oficial do governo federal.

3.2 FORMULAÇÃO DE FERTILIZANTES

O desenvolvimento de uma fórmula de fertilizante está associado à demanda pelas plantas no campo de acordo com as necessidades de cada tipo de cultura em relação aos macronutrientes e micronutrientes. No cenário brasileiro, o desenvolvimento de fertilizantes é amparado pela Instrução Normativa nº 39 (BRASIL, 2018), essa que apresenta em seu documento cinco anexos com especificações sobre materiais autorizados para fertilizantes, e entre outros aspectos que estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Documentos de conhecimento necessário para o desenvolvimento de uma formulação de fertilizante conforme instrução normativa nº39

Documento	Descrição
Anexo I	Especificações dos fertilizantes minerais simples
Anexo II	Agentes quelantes e complexantes orgânicos autorizados para fertilizantes minerais
Anexo III	Aditivos autorizados para uso em fertilizantes minerais
Anexo IV	Materiais aprovados para uso como cargas em formulações de fertilizantes minerais
Anexo V	Minérios concentrados autorizados para fabricação de fertilizantes complexos fornecedores de micronutrientes

Fonte: Autoria própria, adaptado de BRASIL (2018)

Cada anexo tem sua importância para elaboração de uma formulação. Além disso, outros fatores são considerados, como o custo, viabilidade de produção e demanda. O desenvolvimento de um fertilizante é feito a partir do cálculo que determina a quantidade de uma matéria-prima necessária para garantir o fornecimento de um certo nutriente. Segundo Trani e Trani (2011), em “Fertilizantes: Cálculo de Fórmulas Comerciais” um guia prático para orientação de profissionais sobre a elaboração, critérios para escolha de fertilizantes e cálculos para fórmulas comerciais, apresenta a seguinte fórmula pelo método do cálculo rápido:

$$\frac{\text{Garantia final (\%)} \times 100}{\text{Garantia matéria - prima (\%)}} = \% (m/m) \text{ na fórmula}$$

Onde a garantia final expressa a porcentagem em massa (%m/m) que se deseja obter de um nutriente, a garantia da matéria-prima é a porcentagem desse nutriente na matéria prima e a porcentagem na fórmula é a quantidade (kg) necessária a ser adicionada na formulação de 100 kg da fórmula desejada. Calculadas as porcentagens na fórmula, o restante é a porcentagem que deve ser completada com um veículo, normalmente água, aditivos para manter a estabilidade da formulação, agentes quelantes e complexantes quando necessária à formação de quelatos de metais. Essas informações apresentadas contemplam os requisitos básicos para o desenvolvimento de uma formulação de fertilizante.

3.3 FERTILIZANTES A BASE DE FERRO E SUA IMPORTÂNCIA PARA PLANTAS

Os fertilizantes a base de ferro produzidos no Brasil, são formulados a partir das fontes de ferro permitidas de acordo com a Instrução Normativa nº 39 (BRASIL, 2018). As fontes de ferro segundo o MAPA encontram-se listadas no Anexo I (Especificações dos fertilizantes minerais simples) e cada composto químico tem teor diferente de ferro elementar. A Tabela 4 apresenta as matérias-primas fornecedoras de ferro aceitas no cenário brasileiro para o desenvolvimento de fertilizantes.

Além das fontes de ferro, há ainda outra especificação, a do teor mínimo de macro e micronutrientes que um fertilizante sólido ou fluído deve fornecer de acordo com a Instrução Normativa nº 61, de 8 de julho de 2020 (BRASIL, 2020). O teor mínimo de ferro solúvel em água para aplicação via foliar é de 0,02 %.

O micronutriente ferro tem grande importância para plantas devido a sua participação na síntese de DNA, respiração e fotossíntese, que são processos metabólicos essenciais para manutenção da planta durante seu ciclo de vida (GYANA; SUNITA, 2015). Segundo o Instituto Internacional de Nutrição de Plantas (IPNI) “a natureza química do Fe permite que ele desempenhe papel essencial em reações de oxidação e redução, respiração, fotossíntese e reações enzimáticas.” (IPNI, 2019).

Ainda de acordo com Laborsolo (2013) o elemento Fe ativa rotas metabólicas, auxilia na fixação de nitrogênio no solo devido a sua presença em componentes enzimáticos, colabora para o desenvolvimento de troncos e raízes e catalisa a biossíntese de clorofila (essencial no processo fotossintético para captação de luz e produção de glicose e oxigênio).

Tabela 4 - Matérias-primas fornecedoras de Ferro conforme Instrução Normativa nº 39 (BRASIL, 2018)

Fonte de Ferro	Teor do micronutriente Ferro (%)
Acetato de Ferro	23,0
Fosfato Ferroso Amoniacal	29,0
Fosfito de Ferro	4,0
Nitrato Férrico	11,0
Poli fosfato de Ferro e Amônio	22,0
Quelato de Ferro	5,0
Sulfato Férrico	23,0
Sulfato Ferroso	19,0

Fonte: Autoria própria, adaptado de BRASIL (2018).

Em contrapartida, a deficiência desse micronutriente pode acarretar distúrbios nutricionais e doenças, dentre essas a clorose férrica é a mais comum. Segundo Gyana e Sunita (2015) a deficiência de ferro resulta em baixos rendimentos e qualidade nutricional das plantas. Ainda de acordo com esses autores, a doença clorose férrica está associada ao desequilíbrio entre a solubilidade do ferro no solo, uma vez que Fe^{2+} é a principal forma de absorção do ferro e os compostos ferrosos que fornecem esse íon são altamente insolúveis em pH neutro.

Essa deficiência de ferro para uma ampla diversidade de plantas acarreta a clorose férrica e gera sintomas visuais observados na parte aérea das plantas (folhas) e nas raízes devido ao crescimento atrofiado (GYANA; SUNITA, 2015). Os principais sintomas da clorose férrica notados visualmente nas folhas são conhecido por vitrificação, em que as folhas apresentam aparência de vidro, transparentes e retorcidas. Outros sintomas foliares com a presença de uma estreita faixa ao redor das nervuras de coloração verde claro (GIRACCA; NUNES; MACHADO, 2022).

Nesse contexto, a importância dos fertilizantes a base de ferro para adubação foliar está associada aos benefícios para as plantas já adultas que sofrem sintomas de desnutrição e estágios avançados de clorose férrica. A adubação foliar potencializa a resposta rápida das plantas devido a maior absorção de ferro na forma de íon Fe^{2+} e, conseqüentemente, impulsiona uma maior produtividade com plantas sadias (ESTADÃO, 2020). Alguns fertilizantes foliares fornecem ferro na forma de quelato,

com agentes quelantes autorizados conforme anexo II da Instrução Normativa nº 39 (agentes quelantes e complexantes orgânicos autorizados para fertilizantes minerais). As fontes de ferro utilizadas nos fertilizantes estão mostradas na Tabela 4, que apresenta as fontes de ferro, dentre as quais a mais utilizada é o sulfato de ferro II heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) para formação dos quelatos de ferro, isso porque o sulfato de ferro II em solução além de ser instável, tende a formar hidróxidos de ferro que são insolúveis em pH acima de 4 e dificilmente absorvidos pelas plantas. Nesse sentido, os quelatos de ferro mais comuns são, ferro-EDTA (6 a 14% de Fe), ferro-EDDHA (6% de Fe) e ferro-DTPA (5% de Fe), que protegem o ferro metálico da oxidação na forma de agente quelante ou ligante e quando dissociados em água, são absorvidos pelas plantas via superfície foliar (Figura 1). Os principais benefícios da quelação estão associados a ampla faixa de pH que o ferro fica disponível para absorção foliar e estabilidade do ferro em solução (HIDROPONIA BRASIL, c2022).

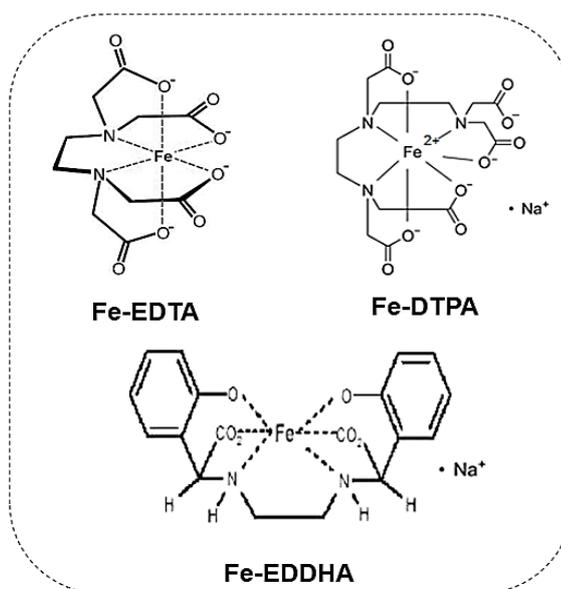


Figura 1 - Quelatos de ferro mais comuns encontrados em fertilizantes foliares

Fonte: Autoria própria

3.4 CONTROLE DE QUALIDADE DE FERTILIZANTES POR MÉTODOS ANALÍTICOS

As indústrias produtoras de fertilizantes seguem rigorosamente o controle de qualidade das matérias-primas, operações de produção, produto intermediário e produto final comercializado. O controle de qualidade dos insumos agrícolas segue os métodos oficiais estabelecidos pelo MAPA, que em 1983 apresentou uma série de métodos que foram revisados e oficializados pela Instrução Normativa DAS nº 28, de

27 de junho de 2007 (BRASIL, 2007). Posteriormente, esses métodos foram reunidos em um “Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos” conforme a Instrução Normativa nº 3, de 26 de janeiro de 2015 (BRASIL, 2015), de adoção obrigatória pelos laboratórios integrantes da Rede Nacional de Laboratórios Agropecuários.

O manual de métodos analíticos sumarizado em capítulos, apresenta métodos para análise de diferentes tipos de fertilizantes, procedimentos experimentais para quantificação de macronutrientes e micronutrientes, além de outras análises como pH, densidade, propriedades físicas e químicas e índice de dispersão de partículas. As indústrias de fertilizantes que dispõem de um laboratório para controle de qualidade dos produtos podem seguir o Manual estabelecido pelo MAPA ou empregar métodos alternativos de análise. O uso facultativo do manual, dá abertura para que os laboratórios adotem suas próprias metodologias, desde que sejam comprovadamente equivalentes e validadas quando comparadas às análises fiscais de amostras coletadas para fiscalização do MAPA.

De modo geral, o manual apresenta os métodos para determinação e quantificação de uma variedade de elementos constituintes dos fertilizantes. Os principais métodos analíticos descritos no manual sugerem o uso de equipamentos como o ICP-OES, FAAS e espectrofotômetro UV-Visível.

O controle de qualidade de fertilizantes foliares tomou grande proporção, principalmente quando em 2008 a ABISOLO (Associação Brasileira das Indústrias de Fertilizantes Orgânicos, Organominerais, Foliares, Biofertilizantes, Condicionadores de solo e Substratos para plantas) criou o Programa Inter laboratorial para verificação da competência dos mais diversos laboratórios de controle de qualidade em ensaios analíticos de determinação de elementos em amostras de fertilizantes foliares e a capacidade desses laboratórios para contribuir na sugestão de melhorias e adequação de metodologias já propostas no Manual de métodos analíticos (DONATO, 2011).

4 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS EM FERTILIZANTES

Os fertilizantes produzidos e comercializados no Brasil são fiscalizados pelo MAPA com o objetivo de garantir a qualidade do produto final que chega até o consumidor. Nesse sentido, o manual de métodos analíticos auxilia os laboratórios de controle de qualidade na execução dos ensaios analíticos para determinação da maioria dos elementos constituintes dos fertilizantes. O manual dos métodos analíticos por sua vez, sugerem as técnicas de espectrometria para realização dos ensaios, e atuam como coadjuvantes para um alinhamento da demanda do MAPA com os laboratórios de controle de qualidade.

As técnicas de espectrometria abordadas no manual dos métodos analíticos elaborado pelo MAPA incluem a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e a espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Nesse contexto, a abordagem dessas técnicas torna-se relevante para associar a importância dos métodos analíticos instrumentais, utilizados para quantificação de elementos em fertilizantes, com o objetivo deste trabalho.

4.1 METODOLOGIA OFICIAL DO MAPA PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FE EM FERTILIZANTES

O manual descreve a metodologia para determinação do teor de ferro em fertilizantes pelo método espectrométrico por absorção atômica. O princípio da técnica “fundamenta-se na extração, por digestão ácida, do ferro contido na amostra e a medida de sua concentração por espectrometria de absorção atômica” (BRASIL, 2017).

O equipamento necessário para análise é o FAAS com lâmpada de cátodo oco do analito Fe, comprimento de onda de 248,3 nm, sistema óptico e chama adequados de acordo com o manual do equipamento de cada modelo de espectrômetro. Alternativamente, a metodologia oficial sugere outra técnica espectrométrica, com o uso do ICP-OES, desde que as condições de operação do equipamento se adequem para as concentrações das soluções de leitura dos padrões e amostras de fertilizante, bem como aos limites de detecção e quantificação específicos para o ferro.

Além do FAAS e ICP-OES, outra técnica é apresentada, a do método volumétrico com reagente dicromato de potássio que consiste em “solubilizar o ferro em meio ácido à quente e determinar sua concentração por titulometria de oxirredução com dicromato de potássio” (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2017). Esse método é recomendado para quantificação de amostras de fertilizantes cujo teor de ferro supere 4% em massa.

4.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS)

A técnica de análise FAAS, classificada como um método espectrométrico, consiste em realizar medidas da radiação absorvida por átomos gasosos no estado fundamental de uma amostra para determinação e quantificação.

A técnica da espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*) foi introduzida por Walsh, Alkemade e Milatz em 1955. Anos mais tarde, em 1959 o primeiro espectrômetro de absorção atômica comercializado deu início ao marco da técnica, com seu uso crescente devido a simplicidade, efetividade e custo relativamente baixo (SKOOG et al., 2006). Desde a sua introdução, AAS é uma das técnicas mais importantes para ensaios analíticos de composição elementar de amostras (MIRANDA, 2012). O método da AAS baseia-se na absorção de energia radiante por átomos neutros não excitados em estado gasoso, cujos elétrons passam do estado de menor energia para um estado de maior energia ao incidir radiação em comprimento de onda específico.

Nesse contexto, a FAAS é uma técnica simples, rápida, monoelementar e seletiva. Os benefícios da técnica incluem o custo relativamente baixo de aquisição e manutenção do equipamento para operações de rotina laboratorial. Devido a esse motivo, muitos laboratórios de controle de qualidade utilizam desse equipamento para ensaios analíticos rotineiros.

De modo geral, a técnica de AAS tem seus princípios básicos: geração de uma nuvem de átomos no estado fundamental, incidência de radiação nessa nuvem de átomos com comprimento de onda ajustado e diferenciação dos sinais decorrentes de processos de absorção atômica e de absorção de fundo (SCHIAVO, 2013).

De acordo com Krug, Araújo e Oliveira (2004), os componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica incluem a fonte de radiação específica para cada elemento, sistema de introdução de amostras, sistema de atomização das amostras,

monocromador, detector da radiação específica transmitida através da chama e processador de dados. No caso do FAAS, a fonte de radiação é uma lâmpada de cátodo oco (HCL do inglês *Hollow Cathode Lamp*). A Figura 2 apresenta o diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica com chama e seus principais componentes.

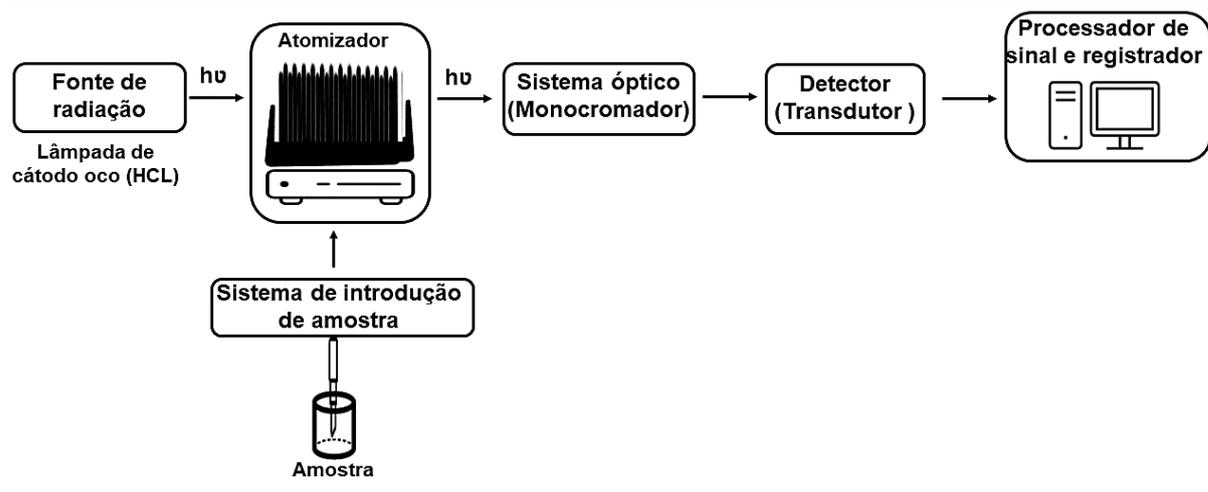


Figura 2 – Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica com chama

Fonte: Autoria própria

A fonte de radiação do FAAS é uma lâmpada de cátodo oco (HCL) constituída de um ânodo em formato cilíndrico de zircônio ou tungstênio e um cátodo que pode ser confeccionado com o metal do analito ou recoberto com esse metal (Figura 3). A lâmpada, construída em quartzo, é selada e preenchida com um gás inerte, normalmente argônio ou neônio sob baixa pressão (SKOOG et al., 2006).

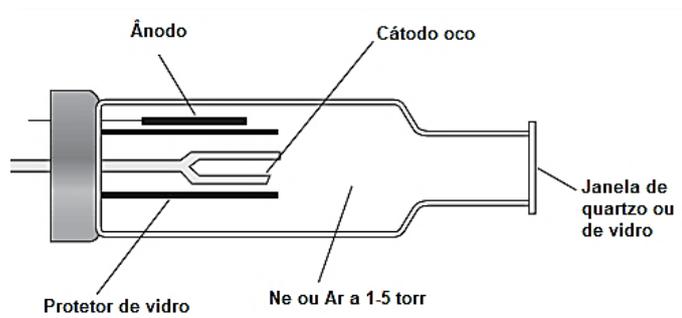


Figura 3 – Diagrama de uma lâmpada de cátodo oco

Fonte: Adaptado de SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, James. (2006)

O funcionamento da HCL consiste na aplicação de uma diferença de potencial, tensão entre 150 e 400 V, entre o cátodo e o ânodo que promove uma descarga no interior da lâmpada, a baixa pressão (1 a 5 torr), capaz de ionizar o gás de enchimento. A ionização do gás gera cátions (Ar^+ ou Ne^+) que são atraídos em direção ao cátodo onde ocorrem colisões com a parede interna do tubo, arrancando os átomos no estado de vapor que estão no cátodo e colidindo com energia suficiente para a excitação desses átomos por meio de transições eletrônicas. Os átomos excitados do metal analito são instáveis e tendem a retornar ao seu estado fundamental para adquirir estabilidade. Esse processo promove a emissão da energia armazenada durante a excitação na forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda característico de cada metal constituinte do cátodo (KRUG; ARAÚJO; OLIVEIRA, 2004).

Basicamente, os processos químicos que ocorrem no interior de uma HCL, são: ionização ($\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}^+ + e^-$); ablação ($M_{(s)} + E_{\text{cin}}(\text{Ne}^+) \rightarrow M_{(g)}$); excitação ($M_{(g)} + E_{\text{cin}}(\text{Ne}^+) \rightarrow M_{(g)}^*$) e emissão ($M_{(g)}^* \rightarrow M_{(g)} + h\nu_n$).

A chama formada no FAAS é proveniente dos processos que ocorrem no queimador e promoverá a atomização do analito. O queimador é extremamente importante, pois gera os átomos gasosos no estado fundamental que irão absorver a radiação de comprimento de onda específico oriundo da fonte de radiação para a quantificação do analito na amostra. Para que ocorra tal processo, é necessário que o nebulizador realize suas operações.

O nebulizador, comumente pneumático, é a parte do FAAS alimentada por três fluxos: aspiração da amostra, gás combustível (e.g. acetileno – C_2H_2) e gás oxidante (e.g. ar). O nebulizador acoplado a uma câmara de nebulização, converte a solução da amostra aspirada em gotículas dispersas em gás denominado aerossol.

Essas partículas de aerossóis chegam até o queimador transportadas pelos gases combustível e oxidante, onde ocorre o processo de dessolvatação, com a evaporação do solvente restante nas gotículas dispersas em gás, assim é produzido o aerossol seco que consiste em partículas sólidas do soluto. Já no ambiente da chama, essas partículas são volatilizadas em átomos livres que irão interagir com radiação incidente em comprimento de onda específico que vem da HCL (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004).

As condições do atomizador, componente que inclui a chama e o forno, promovem a excitação de uma pequena fração da população dos átomos enquanto a

maior parte permanece predominantemente em estado fundamental que é a forma apropriada para absorver a radiação que vem da HCL. Além disso, segundo Skoog et al. (2006), a FAAS é de natureza monoelementar, ou seja, avalia apenas um analito por vez, por isso a necessidade de uma lâmpada HCL para cada elemento.

Posicionados logo após a chama, encontram-se as fendas e o monocromador, sendo as fendas responsáveis por estreitar a entrada e saída da radiação em direção ao monocromador. Ainda segundo Krug, Nóbrega e Oliveira (2004), o monocromador tem a função de separar a linha espectral de interesse das outras linhas emitidas pela fonte de radiação, bem como eliminar comprimentos de onda produzidos pela própria chama, por meio da decomposição do feixe de radiação em discretos comprimentos de onda com ângulos distintos. Assim, a fenda de saída transfere apenas a linha de comprimento de onda do analito desejado.

A montagem de um monocromador pode variar de acordo com o modelo e/ou marca. A maioria dos espectrômetros são dotados do arranjo tipo Czerny-Turner (Figura 4) que consiste em uma rede de difração, um par de espelhos e duas fendas (entrada e saída). A radiação incidente que passa pela fenda de entrada chega ao espelho colimador (côncavo), que alinha e torna paralelos os raios que atingem a rede refletora. A superfície da rede provoca a dispersão angular, que de acordo com Skoog, et al. (2006) separa os comprimentos de onda em diferentes ângulos que incidem sob a superfície de outro espelho que reflete a radiação sobre um plano focal. O plano focal retém a radiação de comprimentos de onda que não são de interesse e na fenda de saída passará apenas o comprimento de onda de interesse.

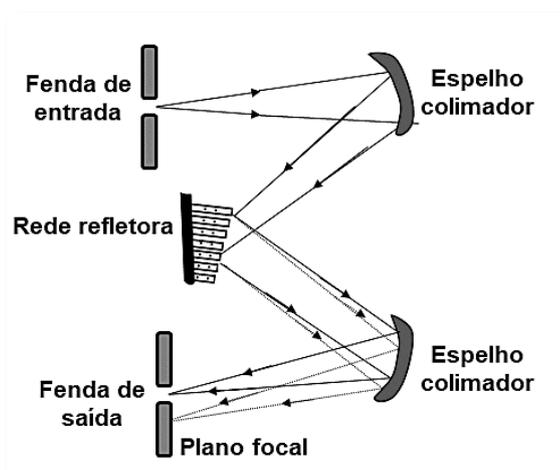


Figura 4 – Monocromador Czerny-Turner e seus aparatos

Fonte: Autoria própria

Finalmente, a radiação de comprimento de onda do analito de interesse ao passar pela fenda de saída segue em direção ao detector. Existem dois arranjos mais comuns encontrados em detectores de espectrômetros de absorção atômica, o de estado sólido que consiste em um dispositivo de carga acoplada (CCD do inglês *charge coupled device*) e as válvulas fotomultiplicadoras baseadas no efeito fotoelétrico. A válvula fotomultiplicadora ou tubo fotomultiplicador (TFM) constitui em sistema composto por um cátodo recoberto de material fotoemissivo sensível à radiação. Esse cátodo, circundado por uma série de eletrodos (dinodos), se encontra dentro de um tubo de vidro mantido a vácuo (SKOOG et al., 2006).

O sistema de detecção do tipo TFM tem potencial positivo no anodo alimentado por uma fonte externa. De acordo com Krug, Nóbrega e Oliveira, (2004) o sistema opera no momento que recebe a radiação proveniente da fenda de saída do monocromador. Ao atingir a superfície do cátodo com comprimento de onda específico, essa radiação provoca a emissão de fotoelétrons que são atraídos e acelerados até os dinodos. Esse processo provoca a saída de 2 a 5 elétrons, os chamados elétrons secundários, que são acelerados para o próximo dinodo e assim ocorre sucessivamente com a amplificação do número de elétrons. O processo final do TFM conta com um amperímetro analítico que mede a corrente gerada pelos elétrons provenientes do tubo, sendo que tal corrente é proporcional à intensidade da radiação que chega ao detector.

Seguindo o diagrama da Figura 2, o sinal elétrico é recebido pelo processador e os dados são registrados na forma de absorbância, ou então convertidos em concentração do analito de interesse, por comparação da absorbância da amostra com a de uma série de padrões (curva padrão).

Nesse contexto, vale ressaltar alguns aspectos sobre a quantificação de ferro em amostras por ensaios analíticos usando FAAS que determina o teor de ferro total em amostras. Sendo assim, não há como diferenciar se a espécie iônica do ferro em solução está na forma de Fe^{2+} ou Fe^{3+} . A lâmpada de cátodo do elemento ferro emite comprimento de onda primário de 248,3 nm e comprimentos de onda alternativos, e.g. 248,8 e 372,0 nm. Sendo o comprimento de onda de 248,3 nm o mais utilizado para ensaios analíticos por FAAS.

4.3 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-OES)

A técnica analítica de espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente teve seu marco inicial em meados da década de 60 (GREENFIELD; JONES; BERRY, 1964). De modo geral, trata-se de uma técnica multielementar capaz de medir a radiação eletromagnética emitida por átomos ou íons presentes na amostra, quando a mesma é introduzida numa tocha de plasma. A emissão de cada elemento se dá quando estes, após excitados pela energia do plasma, retornam ao estado fundamental. Como no plasma praticamente todos os elementos presentes na amostra emitem radiação eletromagnética, o equipamento conta com um sistema de separação das linhas de emissão produzidas no plasma e um detector (ou vários detectores) para a quantificação dos analitos em uma amostra. A Figura 5 mostra um esquema de um ICP OES com geometria da fonte de radiação em posição axial e seus principais componentes.

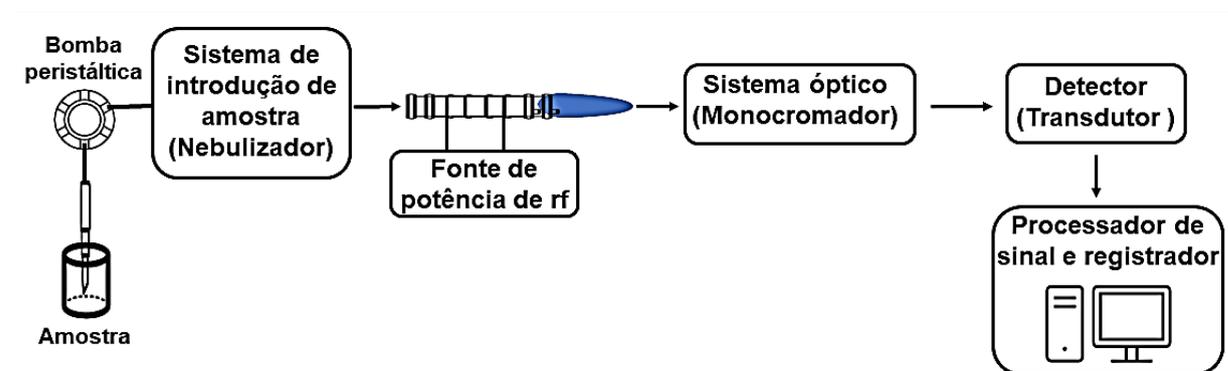


Figura 5 – Esquema de um espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente

Fonte: Autoria própria

A partir do esquema da figura 5 nota-se que o ICP-OES tem vários componentes, a começar pelo sistema de introdução de amostra, que normalmente inclui um nebulizador, câmara de nebulização e bomba peristáltica. Segundo Giné (2011), esse tipo de bomba evita a variação de vazão da amostra, que muitas vezes pode ser viscosa, além de garantir uma vazão volumétrica com diminuição da formação de bolhas e, conseqüente, colabora para melhor precisão das medidas, principalmente quando são introduzidas soluções com propriedades físicas distintas, tais como densidade e viscosidade.

Propulsionada em direção ao nebulizador e câmara de nebulização pela bomba peristáltica, a amostra sofre alguns processos até a formação de uma nuvem de gotículas (aerossol) é transportada pelo gás de nebulização e é forçada a passar através do plasma. Os processos que levam a produção de átomos livres são mostrados na Figura 6.

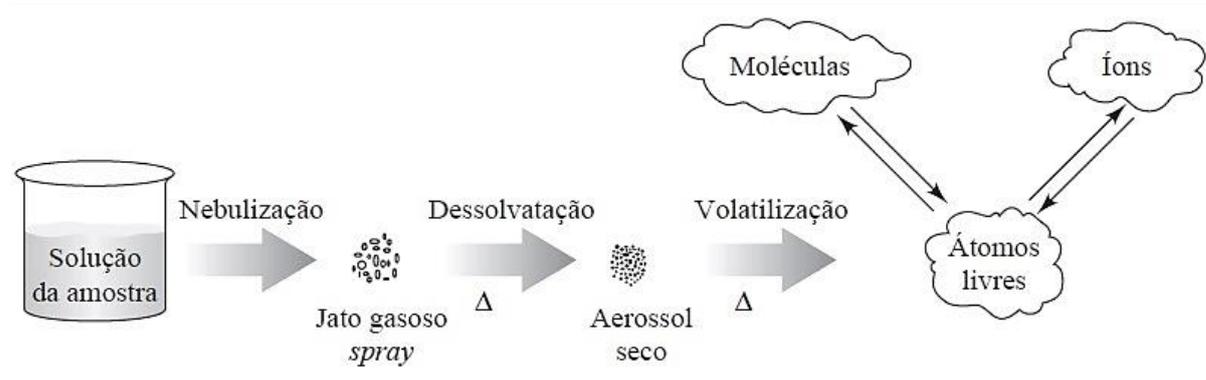


Figura 6 – Processo de atomização da amostra que ocorre na câmara de nebulização do ICP-OES

Fonte: Adaptado de SKOOG et al. (2006)

Dentro da câmara de nebulização é introduzido um fluxo de gás inerte comprimido, normalmente argônio, em alta velocidade que colide com a amostra introduzida e transforma a amostra nebulizada na forma de jato gasoso com gotículas de amostra dispersas em gás. Já na forma de aerossol, essas gotículas de amostra dispersa em gás são introduzidas no plasma e devido a elevada temperatura, ocorre o processo de dessolvatação, com a formação de um aerossol seco com a suspensão de partículas sólidas. Processos físicos e químicos sob altas temperaturas, segundo Skoog et al. (2006), causam dissociação, atomização, excitação e ionização e produzem uma população de átomos, moléculas e íons nos estados fundamental e excitado.

A fonte de plasma, por definição, consiste em uma mistura gasosa concentrada de cátions e elétrons capaz de conduzir energia. Em um plasma de argônio, como é o caso do ICP-OES, os íons desse gás no plasma conseguem manter elevadas temperaturas podendo chegar até 10.000 K, graças a uma fonte externa que fornece potência para sustentar o plasma (SKOOG et al., 2006).

Ainda de acordo com Skoog et al. (2006), as fontes de potência mais empregadas na espectrometria com plasma de argônio incluem a fonte de arco

elétrico, gerador de radiofrequência e gerador de micro-ondas. A técnica de ICP-OES, utiliza a fonte de radiofrequência, também denominada como plasma acoplado indutivamente (ICP, do inglês *inductively coupled plasma*) que oferece maior sensibilidade e menor efeito de interferências em relação às outras fontes.

A fonte de ICP é projetada em tubos concêntricos de quartzo por onde o fluxo de argônio flui sob vazões controladas de 1,0 a 15,0 L/min. Os tubos concêntricos possuem diâmetro pequeno, sendo o externo, mais largo, em torno de 2,5 cm. A parte superior do tubo é envolta por uma bobina de indução refrigerada a água e mantida em funcionamento por um gerador de radiofrequência operando em 27 ou 40 MHz. A Figura 7 mostra a tocha de quartzo e a bobina de indução em geometria axial.

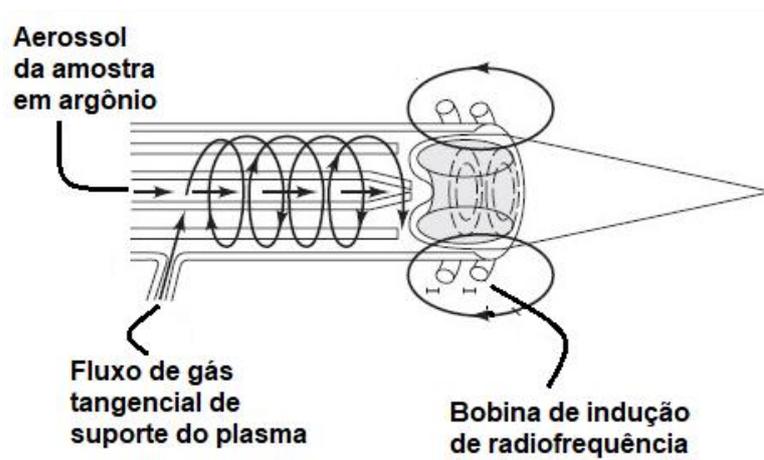


Figura 7 – Geometria de observação axial de uma fonte de plasma acoplado indutivamente

Fonte: Adaptado de SKOOG et al. (2006)

O mecanismo de operação de uma fonte ICP se inicia pela ionização da corrente de argônio usando uma bobina de Tesla. Por sua vez, a bobina de indução produz um campo magnético oscilante que interage com os íons e os elétrons que fluem em sentido espiral produzindo um aquecimento ôhmico. Além do fluxo de argônio que carrega a amostra na forma de aerossol até o plasma, tem também um fluxo tangencial de argônio que isola termicamente o cilindro de quartzo do contato com o plasma, resfriando as paredes internas e centralizando o plasma.

Vale ressaltar que a fonte de ICP pode ser posicionada em duas geometrias, a axial, como mostra a Figura 7 e a radial. A geometria axial consiste na posição da fonte de plasma na horizontal, alinhada em 180° com o espectrômetro e para obter a geometria radial, a tocha é girada a 90°, como mostra a Figura 8.

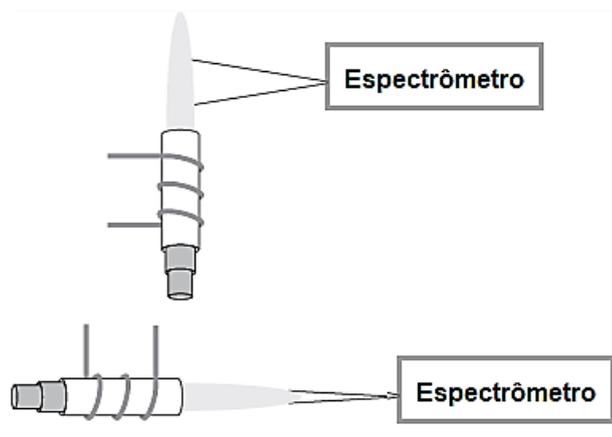


Figura 8 – Geometria de observação radial da fonte de ICP e geometria axial, respectivamente

Fonte: Adaptado de SKOOG et al. (2006)

Cada geometria de observação apresenta suas vantagens, enquanto a geometria radial é mais estável e precisa, a axial é empregada para obter maior sensibilidade.

Seguindo o esquema de um ICP-OES (Figura 5), a radiação emitida pelo plasma em posição axial é direcionada ao sistema ótico, responsável pela resolução espectral e transferência de radiação ao detector, que converterá os sinais radiantes em sinais elétricos. O espectrômetro de um ICP OES separa a linha de emissão de um elemento da radiação emitida por outros elementos ou moléculas contidas na matriz da amostra nebulizada. Essa separação é proporcionada por redes de difração, que recebe a luz emitida pelo plasma e difrata em um ângulo específico que varia de acordo com o comprimento de onda da radiação e da densidade óptica da rede.

As redes de difração compõem o policromador, responsável por separar o comprimento de onda de cada analito de interesse de outros comprimentos de onda emitidos do plasma. Um dos tipos mais comuns é a rede echelle, composta por uma superfície sólida e polida repleta de ranhuras micrométricas. A radiação emitida pelo plasma incide sobre a superfície com uma certa angulação sob as ranhuras. Esse feixe de radiação é então difratado e refletido com ângulo específico que varia de acordo com comprimento de onda do analito de interesse. A rede echelle proporciona a separação do comprimento de onda que incide sobre a superfície do detector.

Outro dispositivo essencial para um ICP OES é o detector, no qual a radiação monocromática de cada elemento é incidida. O sistema de detecção para

equipamentos de emissão ótica inclui diferentes detectores, como as válvulas fotomultiplicadoras e os detectores de estado sólido. Um dos tipos de detectores de estado sólido é o arranjo dispositivo de acoplamento de carga (CCD do inglês *charge-coupled device*) compostos por materiais fotossensíveis. A estrutura de um CCD constitui um capacitor de óxido de silício semiconductor que armazena as cargas formadas quando a radiação atinge as “vacâncias” dos eletrodos dopados de poli silício. Segundo Skoog et al. (2006), essas vacâncias são a região do poço de potencial que armazena de $10^5 - 10^6$ cargas que posteriormente são movidas para um amplificador de sinal sensível a carga para serem medidas.

O detector é responsável por receber a radiação monocromática dos fótons incidentes e convertê-los em corrente elétrica, pelo processo de transdução de sinal convertendo o sinal radiante em sinal elétrico proporcional à radiação. Os sinais de emissão são então processados pelo sistema computacional que fornece os resultados registrados em concentração (e.g. $\mu\text{g.L}^{-1}$, mg.L^{-1} , mol.L^{-1} e % m/m) do analito de interesse, pela comparação com os dados de curvas de calibração para cada elemento.

Em síntese, a técnica de ICP-OES se baseia na medida da intensidade de emissão de radiação de átomos presentes na amostra, quando estes são excitados com o auxílio de uma tocha de plasma de altíssima temperatura.

4.4 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE FERRO EM FERTILIZANTE

Apresentados os métodos analíticos instrumentais e uma breve revisão da literatura sobre o conceito e principais componentes do FAAS e ICP-OES, será apresentada uma breve discussão comparativa entre os métodos analíticos para quantificação do teor de ferro em fertilizantes. A escolha do método analítico para quantificação elementar está associada ao desempenho de cada instrumento.

O desempenho das técnicas analíticas se associa a qualidade das medidas instrumentais e a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no processamento dos dados. Esses parâmetros podem ter seus limites estabelecidos com a estimativa dos parâmetros de desempenho de cada técnica, garantindo assim a aplicabilidade e alcance de um método durante os ensaios analíticos em uma rotina de laboratório (ALVES et al., 2008).

Os parâmetros de desempenho caracterizam um método de análise elementar, ou seja, atuam como indicadores quantitativos do desempenho de um método. Dentre as quais, de acordo com Alves et al. (2008), podemos citar a seletividade, faixa de linearidade, a sensibilidade do método, os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão (repetibilidade), exatidão, e robustez.

Segundo Nölte (2002), a escolha de um método analítico para realização de análises deve considerar alguns aspectos característicos a cada aplicação que podem ser respondidos mediante o prognóstico:

- a) Quantos elementos serão analisados?
- b) Quais elementos serão analisados?
- c) Quais as faixas de concentrações?
- d) Qual a matriz e quais possíveis interferentes?
- e) Qual a quantidade de amostra disponível?

Além desses critérios, há ainda outros requisitos gerais para a análise, dentre os quais a precisão, exatidão, repetibilidade, número de amostras, número de analitos, e custos envolvendo aquisição e operação. Definido o prognóstico e considerado os fatores, a escolha da técnica analítica se estabelece com mais facilidade. A quantificação da maioria dos analitos (nutrientes) em fertilizantes, de acordo com o Manual de Métodos de Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos (BRASIL, 2017) é feita por FAAS, com diferentes metodologias para o preparo de amostras de fertilizantes de acordo com a garantia fornecida por cada produto. Segundo Donato (2011), mesmo que a técnica FAAS seja monoelementar, é a mais usada em laboratórios de controle de qualidade de empresas que produzem fertilizantes devido ao baixo custo de manutenção do gás combustível acetileno, em comparação com a técnica multielementar ICP-OES que exige o uso do plasma de argônio que é produzido com um gás inerte de alto custo utilizado pelo equipamento sob altas vazões (15 a 20 L.min⁻¹), o que encarece sobremaneira a determinação analítica.

A análise comparativa entre os métodos analíticos FAAS e ICP-OES pode ser expressa a partir das suas vantagens e desvantagens. Em um trabalho publicado por (JARVIS; JARVIS, 1992), foi feita uma avaliação sobre a aplicação da espectrometria por plasma em ciências da terra, no qual são listadas as vantagens e desvantagens do uso ICP-OES, dentre as principais vantagens, temos:

- a) Análise multielementar simultânea (1-2 min)

- b) Limite de detecção (LD) relativamente baixos para maioria dos elementos ($0,2 - 25 \text{ ng.mL}^{-1}$)
- c) Curva de calibração linear em 4-6 ordens de grandeza
- d) Determinação simultânea de elementos usando uma única solução
- e) Técnica precisa (0,5 - 1,0%) e exata
- f) Determinação de 35-40 elementos em análises de rotina
- g) Livre de interferência química e poucos efeitos de matriz de acordo com a amostra
- h) Bom desempenho para determinação de elementos considerados difíceis por outras técnicas (e.g. B, Be, Se e P)
- i) Análise de amostras na faixa de ppm com pequenas quantidades de soluto em volume de solução (0,01g em 1-2 mL é viável)
- j) Facilidade e simplicidade de uso, a técnica ICP-OES apresenta confiabilidade e segurança

As desvantagens do uso da técnica multielementar ICP-OES, por sua vez, estão relacionadas a:

- a) Técnica destrutiva, não é possível recuperar a amostra introduzida no equipamento
- b) Interferências espectrais podem limitar a determinação de elementos traços
- c) Preparo de amostra demorado, requer todo cuidado devido as diluições que devem ser feitas para alcançar a faixa de ppm
- d) Custo operacional relativamente alto devido principalmente à necessidade do uso de argônio altamente puro para formação do plasma com vazão alta de $15-20 \text{ L.min}^{-1}$. Entanto esse custo pode ser compensado pela capacidade multielementar

As vantagens e desvantagens listadas em relação ao uso do ICP-OES referem-se a época da publicação do artigo (1992), entretanto são válidas atualmente, mesmo com o avanço da tecnologia e o emprego do ICP OES com geometria axial da tocha que se tornou a uma técnica amplamente utilizada em laboratórios analíticos.

Enquanto a espectrometria por absorção atômica em chama (FAAS) apresenta as seguintes vantagens:

- a) Baixo custo de manutenção e operação, devido ao custo relativamente baixo da mistura de gases oxidante/combustível que produzem a chama (geralmente uma mistura ar/acetileno)

- b) Tempo de medição relativamente curto
- c) Fornece um ambiente redutor para elementos facilmente oxidáveis
- d) Ausência de superposição entre espectros de elementos diferentes em uma mesma amostra
- e) Alta sensibilidade e emprego de pequenos volumes de amostra (SKOOG et al., 2006)
- f) Possibilita a análise monoelementar de cerca de 60 a 70 elementos (SKOOG et al., 2006)

Da mesma forma que o ICP-OES, mesmo sendo uma técnica analítica amplamente utilizada, apresenta algumas desvantagens. Por exemplo, a técnica FAAS tem suas desvantagens relacionadas a:

- a) Geralmente, de natureza monoelementar, a técnica apesar de permitir a determinação de 60 a 70 elementos, possibilita a determinação de apenas um analito por vez
- b) Requer lâmpada de catodo oco de cada elemento para execução da análise
- c) Curto tempo de residência do analito no caminho ótico
- d) Atomização de uma pequena população dos átomos com baixa eficiência

Nesse contexto, a comparação entre as técnicas de ICP-OES e FAAS apresentam algumas vantagens e desvantagens que devem ser consideradas para escolha do método mais adequado mediante a amostra a ser analisada. No caso de fertilizantes, os analitos (macronutrientes e micronutrientes) presentes na matriz têm suas concentrações variadas de acordo com a garantia que cada fertilizante oferece. Normalmente, a rotina de análise de amostras de fertilizantes em um laboratório de controle de qualidade de empresas que produzem a linha de nutrição para plantas, opta pela utilização da técnica ICP-OES, principalmente devido a análise multielementar de uma única amostra diluída preparada a partir do fertilizante de interesse a se analisar, mesmo que o custo operacional seja maior comparativamente ao FAAS.

O estudo de caso deste trabalho tem como objetivo avaliar as técnicas analíticas FAAS e ICP-OES para a determinação do teor de ferro em um fertilizante que possui apenas esse micronutriente como garantia (5% m/m de Fe). Nesse contexto, vale ressaltar alguns aspectos importantes desse analito mediante as técnicas. Dentre os quais, o limite de detecção, que expressa a menor concentração

capaz de ser detectada e diferenciada do sinal do branco. De acordo com Skoog et al. (2006) é de $6 \mu\text{g.L}^{-1}$ para FAAS e $0,09 \mu\text{g.L}^{-1}$ para ICP-OES.

5 DETERMINAÇÃO DE FE EM FERTILIZANTE: UM ESTUDO DE CASO PARA COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS ICP-OES E FAAS

Dado o levantamento bibliográfico e uma breve revisão sobre fertilizantes e as técnicas analíticas utilizadas para determinação de nutrientes em produtos de nutrição de plantas, o estudo de caso deste trabalho tem como objetivo avaliar os métodos analíticos para a determinação do teor de ferro em um fertilizante desenvolvido pela empresa Oxiquímica Agrociência.

A empresa Oxiquímica Agrociência desenvolve e fornece produtos e serviços inovadores na área de proteção (defensivos) e nutrição (fertilizantes) para diversas culturas, para atender a necessidade dos produtores de diferentes regiões do Brasil. Nesse sentido, um novo fertilizante foi desenvolvido no laboratório de desenvolvimento de formulações com o intuito de ser registrado no MAPA como produto fornecedor de ferro para nutrição de plantas. O fertilizante desenvolvido foi nomeado a princípio como “Ferro Quelatizado” já que fornece como garantia 5% (m/v) de ferro na forma de quelato, elaborado com agente quelante EDTA autorizado pelo MAPA.

Os cálculos realizados para o preparo da formulação foram feitos a partir da equação apresentada na secção 3.2 e a fonte de ferro utilizada foi o sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Dessa forma, a quantidade de matéria prima sulfato ferroso foi adicionada na formulação (% m/m) em quantidade calculada com objetivo de garantir que o teor de ferro fornecido fosse de 5%.

O estudo de caso foi realizado com uma amostra desse fertilizante desenvolvido para determinação do teor de ferro total amparado pelas técnicas FAAS e ICP OES para comparação entre os métodos e verificação da eficácia de cada técnica para quantificação de 5% de ferro total na amostra.

5.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA ANÁLISE POR ICP-OES E FAAS

Para a determinação do teor de Fe total no fertilizante “Ferro Quelatizado” foram efetuadas algumas etapas até a obtenção do resultado. Inicialmente, a amostra de fertilizante foi diluída para concentração de 1:100 (m/v) em triplicata, pesando-se $1,000 \pm 0,001$ g de amostra em um balão volumétrico de 100 mL em uma balança semi-analítica da marca Adventurer, modelo Ohasus com as especificações de

pesagem máxima 210g, mínima de 0,1g, $d=0,0001g$ e erro 0,001g. Posteriormente, completou-se o volume até a marca de calibração, com água destilada-desionizada. Para o preparo das triplicatas, a amostra inicial de fertilizante foi filtrada em papel de filtro qualitativo de 80g e em seguida foram feitas diluições em duas concentrações diferentes de acordo com o ponto médio da curva de calibração de cada equipamento e ao todo 6 amostras foram obtidas (Figura 9) para efetuar a determinação do teor de Fe no fertilizante.

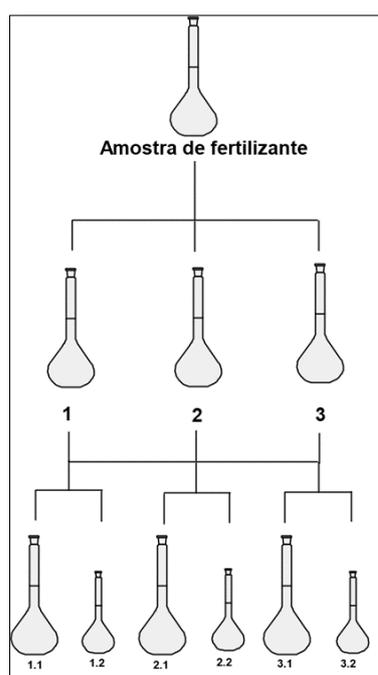


Figura 9 - Amostras preparadas a partir de diluições da amostra inicial de fertilizante para determinação do teor de Fe no fertilizante. Os balões 1, 2 e 3 são triplicatas de concentração 1:100 (m/v). Em seguida, 1.1, 2.1 e 3.1 são diluições considerando-se o ponto médio da curva analítica de calibração do ICP-OES e 1.2, 2.2 e 3.2 diluições para medidas por FAAS

Fonte: Autoria Própria

As informações relevantes a respeito do preparo das amostras estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros considerados para o preparo das amostras diluídas para análise

Amostra	Massa (g)	Intervalo de calibração FAAS ($mg L^{-1}$)	Intervalo de calibração ICP-OES ($mg L^{-1}$)	
1	1,0405			
2	1,0487	2,00 a 15,00	0,50 a 3,00	
3	1,0449			
	Ponto médio da curva ($mg L^{-1}$)	2º fator de diluição	Volume da 1ª diluição (μL)	Balão volumétrico (mL)
ICP-OES	1,50	333,33	300,00	100
FAAS	7,50	66,66	750,00	50

Cada equipamento possui um intervalo linear de calibração diferente para a obtenção da curva analítica e o ponto médio desses intervalos foram considerados para o cálculo das diluições e obtenção das amostras. A Tabela 6 apresenta os parâmetros da curva de calibração de cada equipamento e as linhas de emissão ou absorção usada para a determinação de Fe. Vale ressaltar que ICP-OES é multielementar e as soluções de calibração foram preparadas a partir de soluções padrão contendo vários elementos, diferentemente de FAAS em que o equipamento foi calibrado a partir da solução de calibração contendo exclusivamente Fe em solução.

Tabela 6 - Soluções de calibração para a determinação do teor de Fe em fertilizante. Em negrito os parâmetros para ferro e outros elementos para cada equipamento.

Elemento	Linha de emissão (ICP-OES) / absorção (FAAS) (nm)	Intervalo de calibração (mg L ⁻¹)
S	181,975	5,0 a 20,0
Mo	202,031	0,5 a 3,0
P	213,617	0,5 a 3,0
Zn	213,857	0,5 a 3,0
Co	228,616	0,5 a 3,0
Fe (ICP-OES)	234,349	0,5 a 3,0
B	249,677	0,5 a 3,0
Si	251,611	0,5 a 3,0
Mn	257,61	0,5 a 3,0
Mg	285,213	0,5 a 3,0
Ca	317,933	0,5 a 3,0
Cu	324,752	0,5 a 3,0
Na	589,592	0,5 a 3,0
K	766,49	5,0 a 20,0
Fe (FAAS)	248,33	2,0 a 15,0

Fonte: Autoria própria, adaptado dos dados obtidos do software dos equipamentos

Tal como mencionado anteriormente, as amostras de fertilizantes analisadas no laboratório de controle de qualidade foram preparadas considerando-se o ponto médio de cada curva analítica de calibração para obter uma correlação confiável dos resultados encontrados. Assim, o ponto médio para a diluição da amostra em análise por ICP-OES foi de 1,5 mg.L⁻¹ e 7,5 mg.L⁻¹ por FAAS. As curvas de calibração dos equipamentos ICP-OES e FAAS (Figura 10 e Figura 11) foram obtidas a partir de

medidas do branco analítico e das soluções padrão e apresentaram correlação linear de $R^2 = 0,9996$ e $R^2 = 0,9999$, respectivamente. A curva de calibração do ICP-OES forneceu a resposta em contagens por segundo (cps) em função do intervalo de concentração e a curva do FAAS forneceu o sinal de absorbância em função da concentração do analito. Vale ressaltar que as soluções padrão utilizadas foram preparadas a partir de padrões da marca Inorganic venture. O padrão de ferro utilizado contém as seguintes especificações: $1002 \pm 4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; 2% (v/v) HNO_3 ; $d = 1,011 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

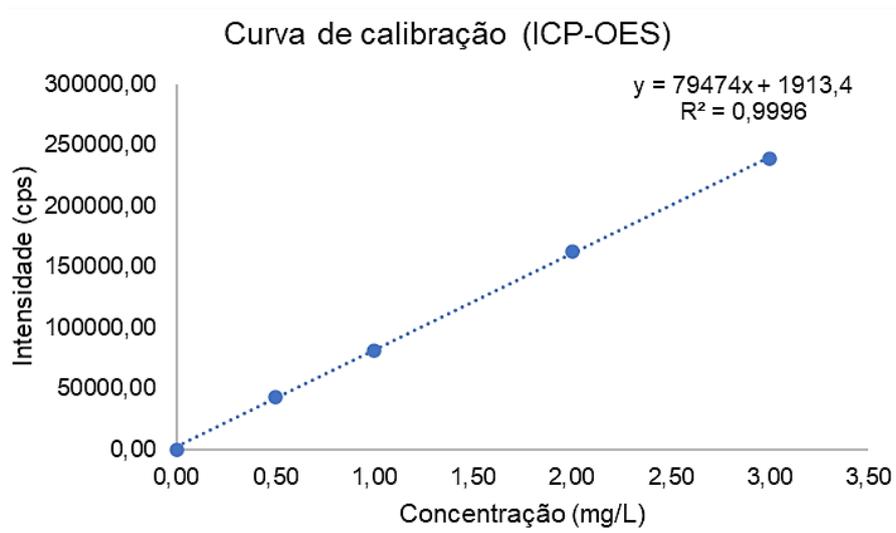


Figura 10 - Curva de calibração do Fe (234,349 nm) para determinação por ICP-OES.

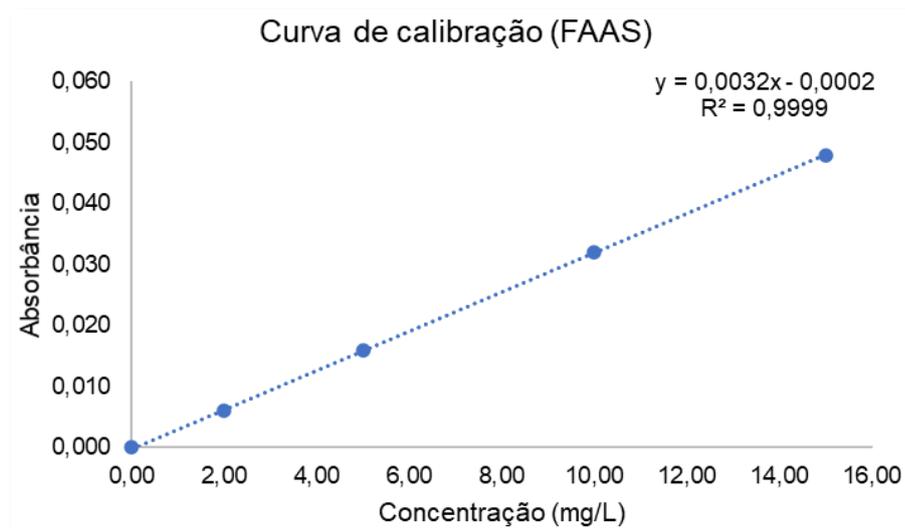


Figura 11 - Curva de calibração do Fe (248,33 nm) para determinação por FAAS.

Finalmente, as soluções diluídas a partir da amostra inicial do fertilizante (Figura 9) foram analisadas por ICP-OES e FAAS para determinação do teor de Fe total no fertilizante.

5.2 INSTRUMENTAÇÃO E PARÂMETROS OPERACIONAIS AVALIADOS

A determinação monoelementar do Fe foi realizada empregando os equipamentos analíticos da Oxiquímica Agrociência e cada um com sua configuração específica. Os instrumentos usados para análise foram o espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente de configuração axial (Optima™ 8000, PerkinElmer®) e sistema ótico de monocromador duplo equipado com detector de estado sólido do tipo CCD e o espectrômetro de absorção atômica com chama (PinAAcle 500, PerkinElmer®) com sistema monocromador em arranjo Littrow e detector de estado sólido. A descrição detalhada dos espectrômetros e os parâmetros operacionais empregados para cada um estão listados nas Tabela 7 e Tabela 8 respectivamente.

Tabela 7 - Parâmetros do ICP-OES para determinação do teor de Fe no fertilizante

Parâmetro	Característica
Visualização do plasma	Axial
Monocromador	Grade Echelle
Nebulizador	GemCone de baixo fluxo
Câmara de nebulização	Ciclônica
Detector	CCD de estado sólido
RF potência aplicada (W)	1450
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	12,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,75
Vazão de bombeamento da amostra (mL min ⁻¹)	1,5
Linha de emissão atômica do Fe (nm)	234,349

Tabela 8 - Parâmetros do FAAS para determinação do teor de Fe no fertilizante

Parâmetro	Característica
Monocromador	Grade Littrow
Nebulizador /Câmara de nebulização	Concêntrico com pérola de impacto
Detector	CCD de estado sólido
Vazão do gás oxidante (L min ⁻¹)	10,0
Vazão do gás combustível (L min ⁻¹)	2,5
Vazão de bombeamento da amostra (mL min ⁻¹)	8,0
Linha de absorção do analito Fe (nm)	248,33
Fonte de radiação	Lâmpada de cátodo oco de Fe

A partir dos parâmetros pré-estabelecidos para cada equipamento, foi possível realizar a análise com as amostras para determinação do teor total de ferro no fertilizante.

5.3 RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO POR ICP-OES E FAAS

Os espectrômetros Perkin-Elmer possuem a mesma configuração de programa de controle e aquisição de dados, o Syngistix. A aquisição dos resultados obtidos a partir da análise das amostras preparadas em triplicatas foi convertida em formato de pasta de trabalho do Excel e os resultados obtidos através de cada técnica estão apresentados conforme Tabela 9. Os valores encontrados estão dentro do intervalo especificado pelo MAPA para garantia de 5% que considera o limite inferior de 15% da especificação (Teor mínimo de 4,25%) e limite superior de 25% da especificação (Teor máximo de 6,25%).

Tabela 9 - Resultados da análise das amostras em triplicata do fertilizante “Ferro Quelatizado” para determinação do teor de ferro total por ICP OES e FAAS

Nome da amostra conforme figura 9	Teor de Fe (%) por ICP-OES	Teor de Fe (%) por FAAS
Fe 1.1	4,706	4,695
	4,682	4,874
	4,638	4,657
Fe 2.1	5,039	5,233
	5,046	5,128
	5,027	5,147
Fe 3.1	4,842	5,055
	4,989	5,149
	4,923	5,032

Para fins comparativos entre as técnicas analíticas, o método estatístico ANOVA (análise de variância) foi utilizado. Esse método testa a igualdade de mais de três médias populacionais baseado na análise de variâncias amostrais. O tratamento estatístico foi feito no Excel com a ferramenta de análise ANOVA de fator único que permite distinguir diferentes populações uma das outras por grupos diferentes.

Tabela 10 apresenta a fonte da variação e os parâmetros avaliados, sendo que entre os grupos refere-se aos valores comparados da coluna de resultados do teor de ferro por ICP OES e FAAS, onde SQ expressa a soma dos quadrados, gl o grau de liberdade, MQ a média quadrática, F que expressa o teste-F para determinar se a variabilidade entre as médias do grupo é maior que a variabilidade das observações

dentro dos grupos e o valor-P que indica a probabilidade de observar uma diferença maior do que a da hipótese nula. Para realizar o tratamento estatístico, o nível de confiança foi de $\alpha = 0,05$, ou seja, 95% de confiança.

Tabela 10 - Tratamento estatístico feito pela ferramenta ANOVA de fator único no Excel.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F calculado	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,06456	1	0,06456	1,836187	0,194222	4,493998
Dentro dos grupos	0,562559	16	0,03516			
Total	0,627119	17				

Considerando-se os resultados obtidos, o teste F e P-valor são os critérios para definir se há ou não diferença estatística entre os teores de ferro determinados por FAAS e ICP-OES. No caso do teste F, se F calculado for maior ou igual que o F crítico o teste é significativo ao nível de confiança ($\alpha = 0,05$) considerado, mas se F calculado for menor que o F crítico então o teste não é significativo ao nível de confiança considerado. Nesse caso F calculado (1,836187) < F crítico (4,493998), dessa forma os efeitos do tratamento estatístico não diferem entre si ao nível de confiança ($\alpha = 0,05$) considerado. Já, o valor-P (0,194222) compara-se ao nível de confiança ($\alpha = 0,05$), se valor-P $\geq \alpha$ significa que a probabilidade de se obter um valor da estatística do teste é provável, mas se valor-P < α implica que é muito improvável de se obter um valor da estatística do teste. O tratamento pela ANOVA resultou em valor-P (0,194222) $\geq \alpha$ (0,05) logo pode-se concluir que não há diferença estatística entre os conjuntos de dados e conseqüentemente não há diferença entre as técnicas para determinação do teor de ferro total no fertilizante.

5.4 PARÂMETROS AVALIADOS PARA COMPARAÇÃO ENTRE FAAS E ICP-OES PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO EM FERTILIZANTES

Para fechamento do estudo de caso alguns parâmetros operacionais foram considerados para comparação entre os métodos analíticos e assim avaliar a viabilidade dessa análise em ICP OES e FAAS. Os principais parâmetros considerados foram a frequência analítica e alguns custos envolvendo a análise por protocolos diferentes de determinação em cada equipamento.

A frequência analítica expressa a quantidade de análises realizadas no período de 1h. Cada equipamento leva um certo tempo para introduzir a amostra, transportá-la até o atomizador e realizar a leitura que considera o tempo de leitura estabelecido em cada método e o tempo de *delay* que representa a diferença de tempo entre o transporte da amostra e o recebimento do sinal pelo sistema responsável pela transdução de sinal.

Os parâmetros estabelecidos pelo laboratório de controle de qualidade para metodologia de análise em ICP OES resultam em um tempo médio de 60 s por análise, dos quais 15 s são consumidos para introduzir a amostra no sistema, 3 s de leitura, 3 s de tempo de *delay*, sendo que para gerar um resultado o próprio equipamento realiza a medida em triplicata e gasta 10 s para limpeza antes de introduzir outra amostra. Vale ressaltar, que o ICP OES utilizado para determinação do teor de ferro no fertilizante, realiza análises no modo sequencial, ou seja, cada leitura de amostra requer a calibração com o branco e seleção dos comprimentos de onda para leitura dos analitos de interesse. Assim, considerando-se o tempo de leitura das amostras para preparação da curva de calibração, o tempo de análise da amostra, introdução e limpeza, totalizaram em 60 s. A frequência analítica calculada para o ICP OES foi de 60 determinações por hora.

O FAAS foi operado em metodologia similar ao ICP-OES, porém o tempo de limpeza não é um parâmetro estabelecido na configuração. Assim, frequência analítica calculada foi de 72 determinações por hora. Entretanto, FAAS é uma técnica monoelementar e para cada análise de amostra com diferentes analitos, faz-se necessário a troca da lâmpada de cátodo oco que requer um cuidado ao manusear e encaixar no instrumento. Dessa forma, comparando as técnicas em termos de frequência analítica e considerando a análise de uma amostra de fertilizante contendo apenas um analito de determinação de interesse, o equipamento FAAS torna-se mais viável para realização das análises em um menor tempo de trabalho.

Alguns dos principais custos para fins comparativos entre as técnicas envolvem os gases utilizados em cada equipamento, o preço de aquisição de cada equipamento e algumas características particulares de cada instrumento. No caso do ICP-OES do laboratório de controle de qualidade, o argônio é o gás inerte que alimenta o sistema do plasma indutivo, da entrada auxiliar e da nebulização. O fluxo de gás para manutenção do plasma de argônio estabelecido na metodologia, requer vazão de 12 L.min⁻¹ além do fluxo auxiliar (0,5 L.min⁻¹) e de nebulização (0,75 L.min⁻¹) em um total

de 13,25 L.min⁻¹. A quantidade de gás inerte necessária para funcionamento do equipamento é de 795 L.h⁻¹ além da quantidade de horas de trabalho (8 h), que totaliza em 6.360 L em 8 h de trabalho, o que representa um fator limitante do ICP OES devido ao alto custo operacional para manutenção e troca dos cilindros de argônio. A empresa Oxiquímica Agrociência conta com dois cilindros de 10 m³ de capacidade de argônio que são abastecidos conforme a demanda e a média de gasto é de 160 m³ argônio/mês, o que resulta em torno de 16 cilindros por mês.

Em contrapartida, o FAAS tem a chama formada em uma proporção de gás oxidante/combustível os quais para a determinação de ferro são, respectivamente, ar comprimido e acetileno (C₂H₂) sob vazões de 10 e 2,5 L.min⁻¹. O ar comprimido é fornecido por um compressor sem a necessidade de manutenção frequente e troca de cilindros. O acetileno gera um gasto de 150 L.h⁻¹ e contando com as 8 h de trabalho, gera um gasto total de 1.200 L e possui custo de aquisição bem inferior ao argônio, o que torna a técnica amplamente utilizada por laboratórios de empresas de fertilizantes para o controle de qualidade. A limitação da técnica considerando-se a montagem instrumental convencional está associada ao caráter monoelementar que permite a determinação de apenas um analito contido na amostra por análise e a fonte de radiação que utiliza lâmpada de catodo oco (HCL), sendo essa geralmente confeccionada ou revestida com o próprio elemento metálico de interesse a se analisar. Assim, para análises em amostras de fertilizantes contendo mais de um analito, é necessário que o laboratório tenha a HCL de cada analito o que demanda um certo custo de aplicação. Nesse contexto, a determinação do teor de ferro no fertilizante “Ferro Quelatizado” limita-se a um analito, o que viabiliza o uso do equipamento FAAS devido ao baixo custo dos gases e a determinação monoelementar.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da revisão bibliográfica sobre fertilizantes e os métodos analíticos utilizados para determinação de elementos em amostras de fertilizantes foi possível realizar um estudo de caso e uma breve avaliação comparativa sobre os métodos analíticos FAAS e ICP-OES para determinação monoelementar do teor de ferro em um fertilizante desenvolvido pela empresa Oxiquímica Agrociência, o “Ferro Quelatizado”.

Nesse contexto, pode-se entender melhor sobre os diferentes tipos de fertilizantes, bem como as regulamentações brasileiras e normativas do MAPA sobre as exigências para fabricação e comercialização dos fertilizantes, além da importância de instrumentos analíticos para garantir o controle de qualidade desses produtos.

A revisão sobre FAAS e ICP-OES auxiliou na consolidação de alguns conceitos e mecanismos de operação de cada equipamento que foram abordados durante o curso de graduação na disciplina “Análise Instrumental: Métodos Ópticos”. Bem como a aplicação prática desses equipamentos em indústrias de fertilizantes para manter o controle de qualidade dos produtos que são fiscalizados regularmente pelo órgão MAPA. O MAPA elaborou um “Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos” com metodologias oficiais para análises físicas e físico-químicas em fertilizantes e corretivos para que os laboratórios de controle de qualidade possam verificar a conformidade dos produtos quanto aos teores de nutrientes e quanto à presença de contaminantes químicos.

O estudo de caso realizado com a amostra de fertilizante “Ferro Quelatizado” que tem como garantia 5% (m/v) do teor total de ferro solúvel avaliou as duas técnicas analíticas, sendo FAAS monoelementar e ICP OES multielementar.

Os resultados obtidos das análises foram comparados usando ANOVA e pode-se concluir que não há diferença estatística entre os métodos, sendo ambos confiáveis para determinação do teor de ferro.

Finalmente, a comparação entre os métodos analíticos a partir de alguns parâmetros relevantes, possibilita concluir que ambas as técnicas apresentaram bons resultados sem diferença estatística entre eles. Em relação a frequência analítica, FAAS apresentou melhor desempenho considerando um maior volume de análises por hora. Outro parâmetro considerado, o custo de operação de cada equipamento, o ICP-OES gera maior gasto devido ao custo do gás argônio que opera sob alta vazão

para manter o plasma de argônio e resfriar as paredes da tocha de quartzo, enquanto FAAS gera menor custo operacional, já que gasto limita-se ao acetileno, uma vez que o oxigênio é fornecido ao atomizador por um compressor de ar. Por fim, considerando o estudo de caso a determinação de um único elemento do fertilizante “Ferro Quelatizado”, a técnica FAAS torna-se a mais viável para a determinação monoelementar do teor de ferro no fertilizante formulado.

REFERÊNCIAS

ADUBAÇÃO Foliar: o que é e como fazer. **Estadão**, Canal Agro, [S. l.], 17 fev. 2020. Disponível em: <https://summitagro.estadao.com.br/noticias-do-campo/adubacao-foliar-o-que-e-e-como-fazer/>. Acesso em: 15 jul. 2022.

ALVES, F. et al. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, [S. l.], v. 31, n. 1, p. 164–171, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/mcn8ZnCWphHhbsvWZ3pdFmQ/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 15 jul. 2022.

BRASIL. **Decreto nº 4.954 de 14 de janeiro de 2004**. Aprova o regulamento da lei n.º 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, p. 2, 15 jan. 2004. Disponível em: <https://legislacao.presidencia.gov.br/atos/?tipo=DEC&numero=4954&ano=2004&ato=813MzYq1keRpWT439>. Acesso em: 8 jul. 2022.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 326, de 26 de janeiro de 2015**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 27 jan. 2015. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-03-de-26-01-2015-aprova-metodos-oficiais-de-fertilizantes-e-corretivos.pdf>. Acesso em: 16 jul. 2022.

BRASIL. **Instrução Normativa SDA nº 28, de 27 de julho de 2007**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 31 jul. 2007. Disponível em: www.agricultura.gov.br. Acesso em: 16 jul. 2022.

BRASIL. **Lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980**. Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 17 dez. 1980. Disponível em: <https://legislacao.presidencia.gov.br/atos/?tipo=LEI&numero=6894&ano=1980&ato=b74cXVU9UMrRVT3be>. Acesso em: 7 jul. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 39, de 8 de agosto de 2018**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, ed. 154, seção 1, p. 19, 10 ago. 2018. Disponível em: https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/36278414/do1-2018-08-10-instrucao-normativa-n-39-de-8-de-agosto-de-2018-36278366. Acesso em: 11 jul. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 61, de 8 de julho de 2020**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, ed. 134, seção 1, p. 5, 15 jul. 2020. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-n-61-de-8-de-julho-de-2020-266802148>. Acesso em: 15 jul. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual De Métodos Analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília, DF: MAPA, 2017. 240 p. ISBN 978-85-7991-5. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/laboratorios/credenciamento-e-laboratorios-credenciados/legislacao-metodos-credenciados/fertilizantes-substratos/manual-de-metodos>. Acesso em: 15 jul. 2022.

CARRIJO, O.; MAKISHIMA, N. **Princípios de hidroponia**. Embrapa: Circular técnica 22. nov. 2000. ISSN 1415-3033. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/769981/principios-de-hidroponia>. Acesso em: 10 jul. 2022.

COELHO, E. F. et al. Fertirrigação. **Informe agropecuário**, Belo Horizonte, v. 31, n. 259, p. 58-70, nov.-dez. 2010. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/129640/1/ID-44435.pdf>. Acesso em: 17 maio 2022.

COELHO, H. J. **Regulamentação de insumos agrícolas** - Fertilizantes orgânicos, condicionadores de solos e substratos. *In: Workshop Insumos para a Produção Orgânica*, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, [S. l.], 2007. Disponível em: https://www.cnpma.embrapa.br/eventos/2007/workshop/organica/download/insumos_fertilizantes.pdf. Acesso em: 8 maio. 2022.

CONHEÇA as estratégias de aplicação de fertilizantes para a sua lavoura. **Blog BelAgro**, [S. l.], 07 jun. 2019. Disponível em: <https://blog.belagro.com.br/conheca-as-estrategias-de-aplicacao-de-fertilizantes/>. Acesso em: 10 jul. 2022.

DONATO, L. F. D. **Uso de ICP OES para controle de qualidade na produção de fertilizantes**. 2011. 84f. Dissertação (Mestrado Profissional em Química Tecnológica) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/6515/4155.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 16 jul. 2022.

GINÉ, M. F. **Espectrometria de Emissão Atômica** - Plasma Acoplado Indutivamente. Piracicaba: Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 2011. Disponível em: <https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Livro-ICP-OES.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2022.

GIRACCA, E. C. M.; NUNES, J. L. S.; MACHADO, A. W. Adubo - Micronutrientes. **Agrolink**, [S. l.], 03 fev. 2022. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/adubacao-mineral/fertilizantes-com-micronutrientes_361450.html. Acesso em: 17 jun. 2022.

GREENFIELD, S.; JONES, I. L.; BERRY, C. T. High-pressure Plasmas as Spectroscopic Emission Sources. **Analyst**, [S. l.], v. 89, n. 1064, p. 713-720, nov. 1964. DOI: 10.1039/AN9648900713. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1964/an/an9648900713/unauth>. Acesso em: 15 jun. 2022.

GYANA, R. R.; SUNITA, S. Role of iron in plant growth and metabolism reviews open access. **Reviews in Agricultural Science**, [S. l.], v. 3, p. 1–24, 2015. a. DOI: 10.7831/ras.3.1.

IMPORTÂNCIA do Ferro na Hidroponia. **Hidroponia Brasil**, [S. l.], c2022. Disponível em: <https://www.hidroponiabrasil.com/post/importancia-do-ferro-na-hidroponia>. Acesso em: 15 jun. 2022.

JARVIS, I.; JARVIS, K. E. Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 95, n. 1–2, p. 1–33, 1992. DOI: 10.1016/0009-2541(92)90041-3. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009254192900413?casa_token=djt_wgsXepYAAAAA:p8KLoBKYPgkG3RZAoxFEp3SUI44ku0TSvFD1x7LUcym2mGIwO1NpTcezQUJHGSDd7dqoxHpKhlc. Acesso em: 6 maio 2022.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de Absorção Atômica Parte 1. Fundamentos e atomização com chama**. Disciplina de Pós-Graduação, ESALQ, jun. 2004. Disponível em: <https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>. Acesso em: 21 jul. 2022.

MICRONUTRIENTES: conhecendo o Ferro. **Laborsolo**, [S. l.], 10 set. 2013. Disponível em: <https://laborsolo.com.br/analise-quimica-de-solo/micronutrientes-conhecendo-o-ferro>. Acesso em: 06 jun. 2022.

MIRANDA, K. A. **Desenvolvimento de métodos analíticos empregando a espectrometria de absorção atômica sequencial rápida com atomização em chama**. 2012. 69 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/6237/4531.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 20 jul. 2022.

NACHTIGALL, G. R.; NAVA, G. Adubação foliar: fatos e mitos. *In: Embrapa Uva e Vinho-Artigo em anais de congresso* (ALICE). Agropecuária Catarinense, Florianópolis, v. 23, n. 2, p. 87-97, 2010. Suplemento., 2010. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/858552/1/124352010p.8797.pdf>. Acesso em: 9 jul. 2022.

NÖLTE, J. **ICP Emission Spectrometry - A practical Guide**. 1. ed. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2002.

NUTRI-FATOS: informação agrônômica sobre nutrientes para as plantas - Ferro. **International Plant Nutrition Institute (IPNI)**, Piracicaba, n. 12, p. 1-2, 2019. DOI: 10.2134/agronj2000.9261135x. Disponível em: <http://brasil.ipni.net>. Acesso em: 6 maio 2022.

REETZ JUNIOR, H. F. **Fertilizantes e seu Uso Eficiente**. Tradução de Alfredo Scheid Lopes. São Paulo: ANDA, set. 2017. 178 p. ISBN 979-10-92366-04-4. Disponível em: <https://www.ufla.br/dcom/wp-content/uploads/2018/03/Fertilizantes-e-seu-uso-eficiente-WEB-Word-Ouubro-2017x-1.pdf>. Acesso em: 9 jul. 2022.

SCHIAVO, D. **Espectrometria de absorção atômica**: Fundamentos, figuras de mérito, otimização do instrumento e aspectos práticos. Embrapa Agilent Technologies, [S. l.], 2013.

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, James. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Editora Thomson, 2006. Disponível em: https://www.inesul.edu.br/site/documentos/QUIMICA_ANALITICA_SKOOG.pdf. Acesso em: 17 jun. 2022.

TRANI, P. E.; TRANI, A. L. **Fertilizantes**: cálculo de fórmulas comerciais. Instituto Agrônomo: Campinas, 2011.

VELOSO, C. Especialista fala sobre a importância dos fertilizantes para o aumento sustentável da quantidade e da qualidade da produção agrícola mundial. **Blog Verde**, [S. l.], 17 ago. 2020. Disponível em: <https://blog.verde.ag/encontro-com-gigantes/fertilizantes-ajudam-qualidade-da-producao-mundial/>. Acesso em: 4 maio 2022.

WHAT are Fertilizers? **International Fertilizer Association - IFA**, [S. l.], 2014. Disponível em: https://www.fertilizer.org/Public/About_Fertilizers/Public/About_Fertilizers/What_are_Fertilizers.aspx. Acesso em: 8 jul. 2022.