

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA
PARA A DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM
FERTILIZANTES MINERAIS**

Raquel Cardoso Machado*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de **MESTRE EM QUÍMICA**, área de concentração: **QUÍMICA ANALÍTICA**.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

* bolsista: CAPES/EMBRAPA

São Carlos - SP
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M149dm Machado, Raquel Cardoso.
Desenvolvimento de metodologia analítica para a
determinação de arsênio em fertilizantes minerais / Raquel
Cardoso Machado. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
62 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2014.

1. Química analítica. 2. Fertilizantes minerais. 3. HGAAS.
4. Preparação de amostra (Química analítica). 5. Arsênio. I.
Título.

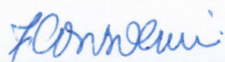
CDD: 543 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

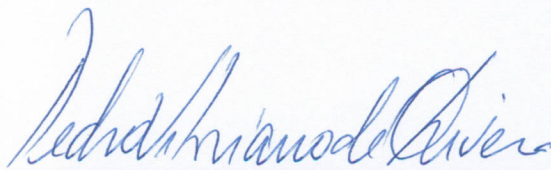
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata **Raquel Cardoso Machado**, realizada em 20 de fevereiro de 2014:*



Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira



Dra. Flavia Consolini



Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira

“Combati o bom combate, completei a carreira, guardei a fé.”

II Timóteo 4:07

Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já tem a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos.

*Fernando Teixeira de
Andrade*

Aos meus pais Salete e Sizernando e aos meus irmãos Rafaela e Bruno pelo carinho, compreensão, ensinamentos e motivação.

Ao meu querido Renato, por fazer dos meus sonhos os seus sonhos e por compartilhar comigo todos os momentos que me fizeram chegar até aqui.

Eu dedico !!

AGRADECIMENTOS

É maravilhoso poder agradecer.

Agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui com saúde, perseverança e determinação. Por não permitir que eu fraquejasse um só minuto e por me conceder a força necessária para seguir a diante na busca pela concretização dos meus sonhos.

Aos meus amados pais, Salete e Sizernando, que dedicaram boa parte de suas vidas a investirem na minha educação. Agradeço por eles serem tão cientes da importância da educação nas nossas vidas. Aos meus irmãos, Rafa e Bruno pelo carinho.

Ao meu querido Renato, pelo carinho, paciência, atenção e respeito. Por estar ao meu lado a cada passo e a cada recomeçar.

Agradeço à Dr^a. Ana Rita de Araujo Nogueira pela orientação, respeito, confiança, generosidade e por ser a minha figura materna aqui em São Carlos. A oportunidade que me foi dada de desenvolver parte deste trabalho na Embrapa Pecuária Sudeste é singular e também merece meus agradecimentos.

Aos professores Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega e Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho pelas valiosas discussões, pela amizade e pelas importantes sugestões durante a realização desse trabalho. Agradeço também à Dra. Lucimar pelas conversas, ensinamentos e por toda ajuda.

Ao Dr. Gilberto Souza pelas conversas, ensinamentos e sugestões.

Aos colegas do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA): Taty, Rodrigo, Jozemir, Carol, Aline, Renata, Clarice, Poliana, Érica, Amanda Maria, Amanda Augusto, Sidnei, Jomarc, Thiago, José Augusto, Regina, Renato, Juan, Marco Aurélio, Francisco Wendel, Jonatan, Alex, Nayara, Michelle e Alexandra. Aos ex-GAIAS com os quais convivi: Carlinha, Jenny, Amália, Kelber, George, Luana e Silmara.

À Carol Santos, que gentilmente tornou o meu primeiro mês em São Carlos mais caloroso. A Cristiane Ratman, por toda ajuda e acolhimento. Vocês são pessoas às quais irei sempre agradecer.

À Érica, por toda a ajuda durante a realização deste trabalho.

Ao fiscal federal agropecuário Luiz Sávio Medeiros Teixeira, por conceder as amostras analisadas nesse trabalho.

Aos funcionários da Embrapa Pecuária Sudeste: Cidinha, Natal, Cris, Marcos, Victor, Carlos, Cadu, Gilbertinho e Flavinha. À Ane Lysie por ser tão bondosa e gentil em todos os momentos em que precisei.

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de São Carlos pela oportunidade de dar continuidade aos meus estudos, por meio do mestrado acadêmico.

À Ariane, Cristina e Luciani por todo o suporte técnico administrativo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, CAPES-EMBRAPA), pela bolsa de estudo concedida.

“Acredito que a educação seja um agente de transformação social, capaz de transformar um país, uma sociedade ... a vida das pessoas.”

Muito obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS

AFS	Espectrometria de Fluorescência Atômica (<i>Atomic Fluorescence Spectroscopy</i>)
CF-HG AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com geração de hidretos e fluxo contínuo (<i>Continuous Flow Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i>)
CRM	Material de Referência Certificado (<i>Certified Reference Material</i>)
ET AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (<i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
PFA	Perfluoroalcóxi
RSD	Desvio padrão relativo (<i>Relative Standard Deviation</i>)
USEPA	Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Cadeia produtiva dos fertilizantes minerais produzidos no Brasil (BNDES, 2006)	18
Figura 5.1. Esquema do sistema CF-HGAAS para determinação de As (BATISTA et al., 2013).....	34
Figura 6.1. Esquema representacional da Equação 1 para os valores de desejabilidade individuais calculados a partir das recuperações (%) de As.	38
Figura 6.2. Gráfico de probabilidades e valores de efeitos para As	40
Figura 6.3. Gráfico de probabilidades e valores de efeitos para As	42
Figura 6.4. Concentrações de As obtidas em amostras de fertilizantes minerais por HG AAS e ICP OES na visão radial, empregando os procedimentos de digestão em bloco com tubos de PFA rosqueáveis e digestão em forno com radiação micro-ondas.	46
Figura 6.5. Curva analítica de calibração para determinação de As, sob condições otimizadas, em amostras de fertilizantes minerais.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Limites máximos de elementos tóxicos permitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, micronutrientes ou com fósforo e micronutrientes em mistura com os demais nutrientes	19
Tabela 3.2. Limites máximos permitidos para os elementos tóxicos em fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os com até 5% de P_2O_5 e para os demais não especificados na Tabela 3.1	20
Tabela 3.3. Limites máximos permitidos para As, em diferentes tipos de fertilizantes fabricados e comercializados nos Estados Unidos e no Canadá.....	20
Tabela 4.1. Identificação das nove amostras de fertilizantes minerais e seus constituintes.....	23
Tabela 4.2. Parâmetros instrumentais utilizados nas determinações por ICP OES.....	26
Tabela 5.1. Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2^3	29
Tabela 5.2. Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2^2	30
Tabela 5.3. Programa de aquecimento utilizado em forno micro-ondas com frascos de PFA fechados.	31
Tabela 6.1. Valores de recuperação de As obtidos para a solução contendo possíveis interferentes na geração de hidretos de As e a segunda contendo os demais concomitantes presentes em amostras de fertilizantes minerais.....	36
Tabela 6.2. Planejamento Fatorial Completo 2^3 , com os valores das condições experimentais normalizados, os percentuais de recuperação de As e os valores de d_i calculados para cada experimento.....	39
Tabela 6.3. Planejamento Fatorial Completo 2^2 , com os valores das condições experimentais normalizadas os percentuais de recuperação de As e os valores de d_i calculados para cada experimento	41
Tabela 6.4. Condições otimizadas para as digestões do CRM, NIST 695, feitas em bloco digestor e em forno por radiação micro-ondas (MW) e valores de As obtidos por HGAAS para $n=5$	43

Tabela 6.5. Determinação de As em três (n=3) amostras de fertilizantes minerais e em material de referência certificado (CRM), digeridas em bloco com tubos de PFA rosqueáveis e em forno com radiação micro-ondas, por HG AAS	44
Tabela 6.6. Determinação de As em três (n=3) amostras de fertilizantes minerais e em material de referência certificado (CRM), digeridas em bloco com tubos de PFA rosqueáveis e em forno com radiação micro-ondas, por ICP OES em $\lambda = 189,0$ nm, visão radial.	45
Tabela 6.7. Características analíticas observadas durante as análises de fertilizantes minerais por HG AAS e por ICP OES, nos modos de visão radial.....	47
Tabela 6.8. Parâmetros de desempenho para determinação de As em amostras de fertilizantes minerais	50
Tabela 6.9. Determinação de As por HG AAS, em material de referência certificado, empregando as condições otimizadas, (n=5).....	51
Tabela 6.10. Resultados obtidos empregando o método oficial e a metodologia proposta para determinação de As em três amostras de fertilizantes minerais (n=3), bem como as características relacionadas aos diferentes procedimentos de preparo de amostras utilizados.....	52
Tabela 6.11. Concentrações de As determinadas nas amostras de fertilizantes minerais, n=3.	53

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE As EM AMOSTRAS DE FERTILIZANTES MINERAIS. Método analítico para determinação de As em fertilizantes minerais por espectrometria de absorção atômica com chama e geração de hidretos (HG AAS) foi desenvolvido. Primeiramente realizou-se um estudo para verificar o efeito dos concomitantes sobre o sinal analítico do As e observou-se que a presença de Cu e Ni, nas razões analito:interferente (1:10) e (1:1), além de Fe e Mg (1:500), Ca e Mn (1:50), Zn, Cr e Pb (1:5) e B (1:40) não interferem na obtenção do sinal analítico para As, sendo obtidos percentuais de recuperação para as soluções contendo esses concomitantes entre 97 e 103%. Dois procedimentos de digestão estudados foram otimizados: empregando um bloco digestor com tubos de PFA (polifluoralcoxi) rosqueáveis e de baixa pressão e um forno com radiação micro-ondas. Planejamento fatorial completo foi utilizado para investigar as variáveis (1) tipo de reagente (HNO_3 7 mol L^{-1} + H_2O_2 (30% m m^{-1}) ou água régia), (2) tempo (apenas para a digestão em bloco) e (3) concentração dos reagentes (reagentes diluídos 1:1 ou não), considerando massa de amostra 200 mg. Como resposta foram utilizadas as recuperações de As normalizadas entre 0 e 1 por meio da função de desejabilidade. As melhores condições para a decomposição empregando bloco digestor com tubos de PFA foram as seguintes: mistura de HNO_3 7,0 mol L^{-1} + H_2O_2 (30% m m^{-1}), 4 horas de digestão e diluição 1:1 dos reagentes. As melhores condições para decomposição das amostras empregando forno micro-ondas foram idênticas às estabelecidas no procedimento anterior, porém com tempo total de digestão igual a 50 min. Concentrações de As também foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) para comparação dos resultados, sendo utilizadas três amostras de fertilizantes minerais com características distintas, preparadas a partir do emprego dos dois procedimentos de digestão já otimizados. Teste *t* pareado foi

aplicado para comparação entre os resultados. Ao nível de 95 % de confiança não foram observadas diferenças significativas entre as concentrações de As obtidas nos procedimentos de preparo, embora diferenças entre as técnicas tenham sido observadas, sendo a digestão empregando bloco digestor com tubos de PFA considerada alternativa para o preparo de amostras de fertilizantes minerais. Os seguintes parâmetros de desempenho foram obtidos: 0,27 e 0,89 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente para os limites de detecção e de quantificação, repetibilidade (RSD) (7,56% para solução de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$; 2,28% para a solução de 7 $\mu\text{g L}^{-1}$; e 1,54% para a solução de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$). Faixa linear entre 1,0 e 40,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), com R^2 de 0,9926 foi observado. Para avaliação da exatidão, empregou-se material de referência certificado (NIST 695), sendo obtido 92% de recuperação. O método foi aplicado para determinação de As em 9 amostras de fertilizantes minerais.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF As IN SAMPLES OF MINERALS FERTILIZERS. Analytical method for the determination of As in samples of minerals fertilizers by Hydride Generation Flame Atomic Absorption Spectroscopy (HG AAS) was developed. First of all a study to check the effect of the concomitants on the analytical signal of the As was performed, and the presence of Cu and Ni, in the ratio analyte:interferent (1:10) and (1:1); Fe and Mg (1:500); Ca and Mn (1:50); Zn, Cr and Pb (1:5); and B (1:40) not interfere in the As analytical signal, with recovery within 97 and 103% in samples with the addition of these concomitants. Two procedures of digestion were optimized: using digester block with low pressure vials of PFA (perfluoroalkoxy) closed and cavity microwave oven. A full factorial design was used to investigate the variables (1) type of reagent (HNO_3 7 mol L⁻¹ + H_2O_2 (30% w w⁻¹) or aqua regia), (2) time (only for digestion block) and (3) concentration of the reagents (diluted 1:1 or not). As answer the recovery of As, normalized between 0 and 1 using the function of desirability was utilized. The optimized conditions by using digester block with PFA vials were: HNO_3 7 mol L⁻¹ + H_2O_2 (30% w w⁻¹), 4 h of digestion and diluted reagent 1:1. The best conditions for microwave digestion assisted were the same, with total time of 50 min. Concentrations of As also were determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) to results comparison with the use of three different minerals fertilizers that were prepared from the use of the two optimized digestion procedures. The paired t-test was applied to compare the results and no statically difference were observed at 95% of confidence between the amount of As obtained in the sample preparation procedures, though differences between the techniques were observed. Therefore the digestion block can be considered an alternative procedure of minerals fertilizers sample preparation. The detection limit of the method defined as 3 s of background variation was 0.27 $\mu\text{g L}^{-1}$, and 0.89 $\mu\text{g L}^{-1}$ as limit of quantification.

RSD for As determination at the concentration of $1 \mu\text{g L}^{-1}$ was 7.56%; for $7 \mu\text{g L}^{-1}$ was 2,28%; and for a solution of $20 \mu\text{g L}^{-1}$ was 1.54%. Linear range was from 1.0 up to $40.0 \mu\text{g L}^{-1}$, and 0.9926 of linearity were obtained. To accuracy evaluation, certificate reference material (NIST 695) was used, with recovery of 92 %. The method was successfully applied to the determination of As in nine samples of minerals fertilizers.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
2. OBJETIVOS	6
2.1. Objetivos específicos.....	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HG AAS) e determinação de As em fertilizantes	8
3.2 Preparo de amostras de fertilizantes.....	12
3.3 Fertilizantes: composição, fabricação e legislação	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 Amostras.....	23
4.2 Reagentes e soluções	24
4.3 Equipamentos e acessórios.....	25
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
5.1 Estudo do efeito de concomitantes.....	28
5.2 Otimização dos parâmetros químicos e físicos para a digestão das amostras de fertilizantes minerais em bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis e em forno com radiação micro-ondas.....	28
5.2.1 Digestão em bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis	29
5.2.2 Digestão em forno com radiação micro-ondas.....	30

5.3 Emprego das condições otimizadas de digestão em bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis e forno micro-ondas e determinação de As por HG AAS e ICP OES	31
5.4 Método oficial para determinação de As em amostras de fertilizantes minerais	32
5.5 Curva analítica de calibração e determinação de As nas amostras de fertilizantes minerais por HG AAS	33
5.6 Geração de hidretos de As.....	33
6. RESULTADOS E DICUSSÃO	36
6.1 Estudo do efeito de concomitantes.....	36
6.2 Otimização dos parâmetros químicos e físicos para a digestão das amostras de fertilizantes minerais em bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis e em forno com radiação micro-ondas.....	37
6.2.1 Digestão em bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis	38
6.2.2 Digestão em forno com radiação micro-ondas.....	41
6.3 Emprego das condições otimizadas de digestão em bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis e forno micro-ondas e determinação de As por HG AAS e ICP OES	43
6.4 Desempenho analítico, avaliação da exatidão para metodologia desenvolvida e determinação de As em fertilizantes minerais.....	49
6.5 Determinação de As em fertilizantes: comparação entre o método proposto e o método oficial.....	51
6.6 Aplicação do método proposto para determinação de As em nove amostras de fertilizantes minerais.....	53

7. CONCLUSÕES	55
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Dados do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) apontam o agronegócio brasileiro como uma das atividades econômicas que mais crescem no país, sendo responsável pelo aumento no número de exportações e empregos. Em 2013 a participação do agronegócio no Produto Interno Bruto (PIB) destacou-se devido ao crescimento recorde na produtividade de diversos grãos, gerando um aumento de 17%, em relação ao mesmo período do ano anterior, e as exportações somaram US\$ 9,3 bilhões, ultrapassando em 14% os valores de exportação reportados em 2012. Dentre os principais destinos para a exportação dos produtos brasileiros estão os mercados Chineses, Asiáticos e a União Europeia, além dos países do Oriente Médio, México e Canadá (BRASIL, 2013; CEPEA, 2013; IBGE, 2013).

Esse aumento na produção agrícola está relacionado com a crescente demanda na produção de alimentos devido ao aumento da população mundial. Estima-se que em 2050 haverá 9,4 bilhões de pessoas no mundo, e destes, 260 milhões de pessoas serão brasileiros. O aumento populacional levará a necessidade de aumentar cada vez mais a produção de alimentos e nesse sentido o Brasil tem colaborado significativamente, sendo considerado líder na produção de açúcar, café, soja e atualmente um dos maiores produtores de milho, arroz e frutas frescas (BRASIL, 2012).

A expansão no setor industrial e a intensificação das pesquisas na área também permitiram o desenvolvimento científico e tecnológico das atividades relacionadas à agricultura, assegurando que a produção de alimentos tenha qualidade suficiente para permitir que o Brasil se destaque ainda mais no cenário do agronegócio internacional.

Nesse contexto, o uso de insumos, tais como os fertilizantes, tem aumentado consideravelmente para proporcionar a ampliação do rendimento nas

produções agrícolas. Em 2013, cerca de 22,4 milhões de toneladas de fertilizantes foram comercializados para o plantio no Brasil, um aumento de 5,4 % em relação ao consumo do ano anterior. A produção de fertilizantes engloba uma extensa cadeia produtiva, que se inicia com o fornecimento das matérias-primas básicas, como rocha fosfática, enxofre, gás natural e rochas potássicas, seguida pela produção de matérias-primas básicas e intermediárias, como os ácidos sulfúrico e fosfórico, além da amônia anidra. A fabricação de fertilizante simples é o próximo elo, produzindo superfosfatos simples e triplo (SSP e TSP), fosfatos de amônio (MAP e DAP), nitrato e sulfato de amônio, ureia e cloreto de potássio. Por fim, a produção de misturas e formulações (NPK, por exemplo) granuladas ou em pó, encerra o elo da cadeia produtiva de fertilizantes (BRASIL, 2009; ANDA, 2013).

Os fertilizantes minerais apresentam um papel fundamental na manutenção e no crescimento das lavouras, favorecendo o desenvolvimento da agricultura e proporcionando um aumento na produtividade de alimentos. Eles comumente são adicionados ao solo quando este não consegue fornecer os nutrientes essenciais (macronutrientes: nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre, cálcio e magnésio; micronutrientes: ferro, manganês, cobre, zinco, molibdênio, boro, cloro, cobalto, níquel, sódio, selênio, silício e zinco) que as plantas precisam para crescer (BRADY, 1983; GUILHERME, 2005).

Além destes nutrientes, os fertilizantes minerais podem ainda conter metais tóxicos nas mais diversas concentrações devido ao processo de fabricação, que inclui desde rochas utilizadas como matéria-prima, até a utilização de resíduos industriais (MOLINA et al., 2009; JIAO et al., 2012).

Alguns desses elementos considerados tóxicos estão presentes em níveis traço na forma de impurezas provenientes da matéria-prima e/ou da forma de produção de determinados fertilizantes, como é o caso do arsênio (As), facilmente encontrado nos fertilizantes minerais devido às rochas fosfatadas que

lhes dão origem (NZIGUHEBA e SMOLDERS, 2008; HARTLEY et al., 2013). A exposição a compostos de arsênio inorgânico durante períodos longos pode levar a doenças diversas, tais como: doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico e câncer de pele (BARRA et al., 2000).

Por isso, o monitoramento de elementos como o As em fertilizantes é de extrema importância, pois uma vez estando presente, pode resultar em níveis elevados na solução do solo (onde ocorrem todos os processos químicos e biológicos e também por onde as plantas absorvem os nutrientes). Os alimentos cultivados em solos contaminados, por sua vez, poderão também estar contaminados, além de representar potencial risco para os mananciais e aquíferos. No Brasil, os teores de metais tóxicos que constituem os fertilizantes produzidos em território nacional devem estar em conformidade com os limites estabelecidos pela Instrução Normativa SDA, Nº 27, 2006, do MAPA (BRASIL, 2006).

Dentro desse contexto, esse trabalho propõe o desenvolvimento de uma metodologia analítica para determinação de As em amostras de fertilizantes minerais, empregando a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) para posterior implementação em laboratórios de rotina. Primeiramente, um estudo do efeito dos concomitantes foi realizado para investigar até qual concentração alguns concomitantes presentes em amostras de fertilizantes minerais interfeririam na obtenção do sinal analítico para As. Em seguida, procedimentos de preparo de amostras utilizando forno micro-ondas e bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis foram otimizados. Os teores de As obtidos por HG AAS também foram comparados aos obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e por fim a metodologia foi validada e aplicada a nove amostras de fertilizantes minerais.

Capítulo 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

Desenvolver um método analítico para determinação de As em amostras de fertilizantes minerais, empregando HG AAS.

2.1. Objetivos específicos

i) Otimizar parâmetros empregados no preparo de amostras de fertilizantes minerais.

ii) Propor um procedimento alternativo de preparo de amostras de fertilizantes minerais, utilizando um bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis e de baixa pressão.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HG AAS) e determinação de As em fertilizantes

Geração de hidretos (HG) é uma técnica comumente empregada para determinação de elementos que formam hidretos à temperatura ambiente, como As, Bi, Ge, Pb, Sb, Sn, Se e Te (TAKASE et al., 2002). Especificamente para determinação de As em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$, a geração de hidretos é uma técnica bem estabelecida, na qual compostos de As reagem com um redutor em meio ácido para produzir hidretos de arsênio, AsH_3 (DEDINA e TSALEV, 1995).

Essa técnica pode ser conectada a diferentes sistemas de detecção para determinação de As, tais como espectrometria de fluorescência atômica (AFS) (ZHANG et al., 2011; DENG et al., 2013), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) (DENG et al., 2013; PASIAS et al., 2013), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) (BOUTAKHRIT et al., 2009; ILANDER e VAISANEN, 2011) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (PÉTURSDÓTTIR et al., 2012; MATOUSEK, et al., 2013). Outra combinação bastante empregada para determinação de As é a HG com a espectrometria de absorção atômica (HG AAS), devido sua alta sensibilidade, seletividade e baixos limites de detecção (VANDECASTEELE e BLOCK, 1997; ANAWAR, 2012). Além dessas características, HG AAS possui outras vantagens: o sistema de introdução de amostras é diferente dos convencionais (nebulização pneumática, por exemplo), no qual o transporte do vapor químico gerado é mais eficiente, levando ao aumento da sensibilidade; o analito é separado da matriz, já que ele é quem forma a espécie volátil que será transportada para a célula de atomização e isso favorece a seletividade, pois diminui a presença de concomitantes que possam atuar como interferentes;

possibilidade de automação; é considerada de baixo custo de aquisição e de fácil operação, quando comparada com técnicas mencionadas anteriormente (TAKASE et al., 2002; GUERRA et al., 2011).

A formação dos hidretos de As ocorre a partir da hidrólise em meio ácido do redutor empregado, que nesse caso trata-se do tetrahidroborato de sódio (NaBH_4), o mais comumente utilizado para gerar hidretos, principalmente em sistemas automatizados devido a rapidez com a qual as reações ocorrem. Os radicais hidrogênio formados a partir dessa hidrólise reduzem o As, dando origem ao hidreto (AsH_3), como pode ser observado nas reações 1 e 2 (TAKASE et al., 2002). É importante ressaltar que as concentrações de NaBH_4 e HCl devem ser otimizadas para o sistema ao qual se pretende utilizar:



Depois de formado e separado dos concomitantes por um separador gás-liquido, o hidreto é transportado com auxílio de um gás carregador inerte, como o argônio, por exemplo, até a célula de atomização. A célula de atomização mais utilizada em HG AAS consiste de um tubo atomizador de quartzo (QTA), em formato de T, aquecido externamente por uma chama ar-acetileno, com temperaturas que variam entre 800 a 1000°C e alinhado ao caminho ótico, no qual o hidreto formado juntamente com o gás carregador são levados, por meio do braço central, para o interior do tubo aquecido (DEDINA e TSALEV, 1995; VANDECASTEELE e BLOCK, 1997; TAKASE et al., 2002). As vantagens de se utilizar esse tipo de atomizador consistem na obtenção de baixos limites de detecção e sinal de fundo, além de alta sensibilidade

(relacionada à qualidade da superfície interna do tubo de quartzo, onde ocorre a atomização) (GRINBERG et al., 1999).

Mesmo havendo a separação do analito da matriz, minimizando a possibilidade de interferências, elas ainda podem ocorrer em diferentes etapas do processo de geração de hidretos: na fase líquida e na fase gasosa. Na fase líquida, as interferências podem acontecer durante a formação do hidreto ou ainda no momento em que ele é liberado da solução e, nesse caso, o estado de oxidação do analito é um aspecto importante a ser considerado, já que espécies com maior estado de oxidação (As (V) em relação ao As (III), por exemplo), possuem menor velocidade de redução. Por isso que a etapa de pré-redução torna-se necessária, pois assegura que o hidreto transportado até a célula de atomização seja o As (III), responsável por gerar sinais analíticos mais intensos. Outro aspecto que deve ser considerado é a concentração dos ácidos inorgânicos (HNO_3 , por exemplo) empregados no preparo das amostras, pois concentrações elevadas podem levar à oxidação do As (III) a As (V), levando à diminuição do sinal analítico para As (DEDINA e TSALEV, 1995; TAKASE et al., 2002; KUMAR e RIYAZUDDIN, 2010).

Além dessas interferências, a fase líquida também contém concomitantes, tais como Co (II), Cu (II) e Ni (II), que podem ser reduzidos mais facilmente do que o As, interferindo na formação de seus hidretos. A diluição das amostras, o controle da concentração do redutor e/ou aumento da acidez do meio e o uso de agentes mascarantes são alternativas que podem ser utilizadas, visando minimizar ou eliminar essa interferência (DEDINA e TSALEV, 1995; TAKASE et al., 2002; KUMAR e RIYAZUDDIN, 2010).

Na fase gasosa, as interferências são ocasionadas pelas espécies voláteis formadas por concomitantes ao invés do analito e ocorrem no percurso até o atomizador ou durante o processo de atomização. Essa interferência se relaciona com a concentração dos concomitantes (e possíveis interferentes) em

solução, já que seu excesso possibilita a formação de outros hidretos, ao invés do hidreto desejado e diminui a concentração dos radicais de hidrogênio, fundamentais para reduzir o analito ao seu hidreto (TAKASE et al., 2002; KUMAR e RIYAZUDDIN, 2010).

Ao utilizar a HG AAS para determinação de As, é importante conhecer a composição das amostras que serão analisadas, as possíveis interferências que possam ocorrer e quais estratégias utilizar para que essas interferências não influenciem na obtenção do sinal analítico. Além disso, as condições para a geração de hidretos tais como pH, estado de oxidação e concentrações dos reagentes devem ser controladas e a avaliação de alguns parâmetros de desempenho é fundamental para a obtenção de resultados confiáveis durante as análises.

Na literatura existem diversos trabalhos que fazem uso da técnica HG AAS para determinação de As em uma diversidade de amostras, como por exemplo: água (GUERRA, et al., 2011; PISTÓN et al., 2012), sedimentos (VAREJÃO et al., 2009; REZENDE et al., 2011), peixe (SHAH et al., 2009; SHAHA, et al., 2009), solo (SINGH et al., 2010), além de estudos de especiação em plantas (AMARAL, et al., 2013), material atmosférico particulado (GHEISARI, et al., 2012), ostras (RASMUSSEN et al., 2012) e ração para aves (DOS PASSOS et al., 2012). Um dos métodos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA), o 7061-A, emprega a técnica HG AAS para a determinação de As em amostras de solos e águas subterrâneas, sendo esse método reconhecido pela Instrução Normativa SDA N° 24, 2007, do MAPA, como método oficial para determinação de As em amostras de fertilizantes visando o controle (realizado por laboratórios credenciados) desse elemento e de outros contaminantes nos fertilizantes que são produzidos no Brasil (BRASIL, 2007).

Por outro lado, amostras de fertilizantes são matrizes complexas e difíceis de serem analisadas devido à diversidade de elementos que fazem parte de sua composição e que são provenientes das diferentes matérias-primas empregadas no processo de fabricação. Talvez por isso, apenas um estudo na literatura reporta a determinação de As em fertilizantes empregando HG AAS.

MACEDO et al. (2009) determinaram As total e As (III) em fertilizantes fosfatados e rochas fosfatadas por HG AAS. Os autores propuseram o preparo de uma suspensão (utilizando 0,1 g para cada amostra, 3,0 mL de HCl 6 mol L⁻¹ e 30 minutos de tempo de sonicação) e compararam as concentrações de As e As (III) com os resultados obtidos por meio do emprego da digestão das amostras em bloco digestor com dedo frio. A metodologia proposta, utilizando o emprego de suspensões, mostrou-se precisa, exata e com limites de detecção apropriados para determinação de As nas amostras analisadas. Outros estudos sobre a análise de fertilizante foram realizados, mas empregando outras técnicas analíticas, como pode ser visto a seguir.

3.2 Preparo de amostras de fertilizantes

A determinação de As em amostras de fertilizantes requer frequentemente a conversão das amostras em soluções e para isso é necessário que as amostras sejam adequadamente preparadas. O preparo de amostras é uma das etapas mais críticas dentre as etapas de uma sequência analítica e é também a que demanda maior tempo, sendo responsável por cerca de 30% dos erros em uma análise química (KRUG, 2008).

A Instrução Normativa SDA N° 24, 2007, do MAPA reconhece os métodos da U.S. EPA 3050-B e 3051 como métodos oficiais a serem utilizados para o preparo de amostras de fertilizantes. O método 3050-B orienta que a digestão das amostras de fertilizantes devem ocorrer em frascos abertos, em meio de HNO₃ concentrado, HCl concentrado e H₂O₂. Esse método é

extremamente laborioso, uma vez que a digestão realizada dessa forma, favorece perdas do analito por volatilização e aumenta os riscos de contaminação. O outro método, o 3051, recomenda que a digestão das amostras seja realizada em meio de HNO₃ concentrado ou de água régia invertida (HNO₃:HCl na proporção 3:1) empregando forno com radiação micro-ondas (BRASIL, 2007). Esse procedimento proporciona o controle da temperatura, emprega altas pressões, sem riscos de contaminação da amostra e/ou perdas do analito por volatilização, além de reduzir o tempo de preparo.

KANE e HALL Jr. (2006) empregaram o método EPA 3051 no preparo de amostras de fertilizantes em um estudo colaborativo com a finalidade de determinar As, Cd, Co, Cr, Pb, Mo, Ni e Se por ICP OES. Os autores contaram com a colaboração de 14 laboratórios e utilizaram 62 diferentes amostras de fertilizantes, classificados em 5 tipos: mix-micro produtos concentrados de fosfatos, mistura de N-P-K, materiais orgânicos e minérios de fosfato. As médias obtidas no estudo colaborativo para cada elemento foram comparadas com as concentrações dos materiais de referência certificados (CRM) e não houve diferença significativa entre os resultados, evidenciando que a metodologia aplicada foi satisfatória para analisar as amostras de fertilizantes.

No trabalho de MOLINA et al. (2009), 22 amostras de 3 tipos de fertilizantes (fosfatados, mistura de NPK e fontes de micronutrientes) foram analisadas para determinar as concentrações de As, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn em ICP OES. As amostras foram preparadas utilizando o método 3052 da EPA para matrizes orgânicas e silicatadas, no qual 1,0 g de cada amostra foi digerido em uma mistura de HNO₃:HF:HCl, na proporção 9:3:2 em forno micro-ondas. A exatidão do método foi avaliada por meio de um CRM. Os resultados apontaram que as concentrações desses elementos em fertilizantes fosfatados e em fertilizantes fontes de micronutrientes foram menores do que o nível máximo aceitável nos diferentes países. Entretanto os autores alertam para

o uso prolongado desses fertilizantes, que podem aumentar os níveis de As, Cd e de outros elementos nos solos.

Em outros trabalhos publicados na literatura, os autores sugerem procedimentos alternativos de preparo de amostras, em relação aos métodos oficiais, visando obter resultados satisfatórios utilizando metodologias mais simples, que consomem menos tempo e menos reagentes.

BORGES et al. (2011) propuseram o preparo de uma suspensão utilizando massas entre 0,4 - 5,5 g de amostra e adicionando 1 mL da solução diluente, composta por 5% v v⁻¹ de HNO₃, 0,05% v v⁻¹ de Triton X-100 e 10 % v v⁻¹ de etanol, para determinação de Cd por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (GF AAS). As amostras também foram digeridas de acordo com o método 3050 B (utilizando HNO₃ concentrado e bloco digestor). Os resultados obtidos para os dois procedimentos de preparo de amostras (suspensão e método oficial) são estatisticamente semelhantes, quando comparados entre si e com os valores certificados, por isso os autores enfatizam que o preparo de suspensões é um procedimento adequado para ser implementado em laboratórios de rotina.

Um método analítico alternativo para determinação de Cd, Cu e Pb em fertilizantes inorgânicos por FAAS, baseado na extração dos metais assistida por ultrassom, foi proposto por LIMA et al. (2011). Foram pesados 70 mg de amostra, adicionados 2 mL de HNO₃ 7 mol L⁻¹ e essa mistura foi submetida à sonicação em banho ultrassom. A partir dos resultados, os autores constataram que o emprego da extração assistida por ultrassom foi eficiente, obtendo-se bons valores de recuperação para os três elementos estudados, podendo ser considerada uma boa alternativa de preparo de amostras para determinação dos metais mencionados em fertilizantes.

No trabalho de NACHMAN et al. (2008), As foi determinado por GF AAS em fertilizante biossólido (resíduo biológico ou esgoto doméstico) e

em resíduos de galinheiro peletizados e utilizados como fertilizantes. Foram pesados 200 mg de cada amostra, adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado, sendo a digestão realizada em forno micro-ondas. Além de HNO₃ concentrado, os autores utilizaram também a mistura HNO₃:HF, na proporção 9:3, para digestão das amostras. As concentrações de As encontradas nos resíduos de galinheiro peletizado foram cerca de 5 vezes maiores do que as concentrações encontradas em fertilizante bio-sólido, podendo ser considerado fonte de contaminação de As no meio ambiente e trazer consequências negativas para a saúde das pessoas.

NZIGUHEBA e SMOLDERS (2008) investigaram a influência que os fertilizantes fosfatados têm na contaminação de solos utilizados na agricultura. Os autores determinaram As, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn em 196 amostras de fertilizantes fosfatados fabricados em 12 países por ICP OES. As amostras foram digeridas a 160° C por 2h empregando um bloco digestor, após serem pesados 1,0 g de cada amostra e adicionados 5 mL de HNO₃ concentrado. As concentrações obtidas para todos os elementos mencionados indicam que os fertilizantes fosfatados podem ser fontes de contaminação dos solos aos quais são aplicados e isso se relaciona com as elevadas concentrações de metais encontradas nas rochas fosfatadas empregadas no processo de fabricação desses fertilizantes.

HARTLEY et al. (2013) realizaram análises de 16 amostras de arquivos de solo (do ano de 1870 até 2011) e de 29 amostras de fertilizantes fosfatados utilizados por um período de 82 anos, para investigar uma provável contaminação histórica de As em solos devido à aplicação de fertilizantes fosfatados. Foram digeridos 0,25 g de cada amostra em 5 mL de água régia (HNO₃:HCl, na proporção 1:3) e 1 mL de HNO₃ concentrado, empregando bloco digestor e a determinação de As foi feita por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP MS). Os resultados obtidos nesse trabalho

apontaram que a aplicação desses fertilizantes por um longo período resultou na contaminação do solo por As.

Nesses três últimos trabalhos, os objetivos dos autores foram investigar a concentração de elementos tóxicos nas amostras de fertilizantes, mas não houve uma preocupação em desenvolver novos métodos ou novos procedimentos de preparo de amostras alternativos. Os resultados obtidos foram importantes para que os autores pudessem alertar para a presença de elementos tóxicos nas amostras de fertilizantes, bem como para os riscos associados à aplicação deles por um longo período.

Nesse contexto, JIAO et al. (2012) em um trabalho de revisão investigaram os riscos ambientais que a aplicação de fertilizantes fosfatados pode trazer, já que em sua composição são encontrados elementos tóxicos (como As, Cd e Pb) que podem se acumular nos solos e serem absorvidos pelas plantas. Para esse estudo, os autores utilizaram dados de outros trabalhos reportados na literatura e modelos matemáticos de simulação.

A maioria dos trabalhos descritos anteriormente utiliza ácidos concentrados durante o preparo de amostras de fertilizantes, não se preocupando em relação às quantidades visando atender os princípios da química verde (GALUSZKA et al., 2013). Entretanto o uso de ácidos diluídos nos procedimentos que empregam radiação micro-ondas se insere como alternativa aos meios convencionais, sem prejuízos para o desempenho analítico e proporcionando maior segurança, maior confiabilidade dos resultados, menor consumo de reagentes e menor geração de resíduos (ROCHA et al., 2013).

Na literatura, não há trabalhos que reportem o uso de ácidos diluídos na digestão de amostras de fertilizantes, por isso o desenvolvimento de novos procedimentos de preparo de amostras, frente aos métodos oficiais reconhecidos pelo MAPA, pode favorecer o aperfeiçoamento das metodologias já existentes, contribuindo para minimizar a geração de custos e resíduos, além

de simplificar a rotina em laboratório, tornando-a mais simples e segura para o analista.

3.3 Fertilizantes: composição, fabricação e legislação

Para o MAPA, fertilizantes são substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, que fornecem um ou mais nutrientes às plantas e podem ser classificados como simples, misto, mineral, orgânico, organomineral, composto e complexo. Eles são aplicados ao solo para adicionar ou repor os nutrientes responsáveis pelo desenvolvimento das lavouras, contribuindo para ampliar a produtividade (BNDES, 2006).

Os nutrientes que compõem os fertilizantes são divididos em macronutrientes primários (nitrogênio, fósforo e potássio), secundários (cálcio, magnésio, enxofre) e micronutrientes (boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, cobalto e silício). Frequentemente, as maiores deficiências no solo são de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), por isso a formulação NPK representa um papel importante na cadeia produtiva dos fertilizantes, diferentemente dos macro secundários e micronutrientes, que apesar de fundamentais para a boa formação das plantas, são utilizados em poucas quantidades e por isso não agregam grandes valores financeiros na indústria de fertilizantes (BRASIL, 2004; BNDES, 2006).

A cadeia produtiva de fertilizantes é bastante extensa, pois engloba desde a extração da matéria-prima utilizada até a aquisição do produto final destinado à agricultura. Na Figura 3.1 podem ser observados todos os elos da cadeia produtiva de fertilizantes minerais que se inicia com a obtenção de matérias-primas, depois dos produtos intermediários, seguidos pela fabricação dos fertilizantes básicos e por fim a fabricação das misturas de formulação (NPK) e granulação (BNDES, 2006).

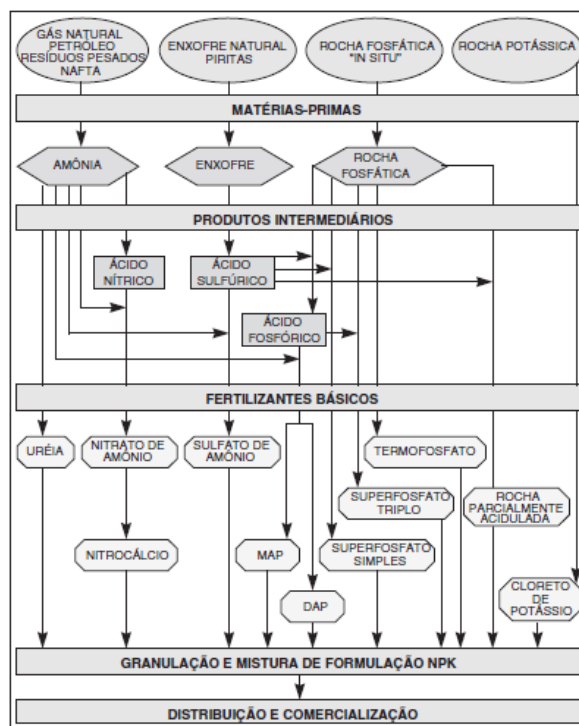


Figura 3.1. Cadeia produtiva dos fertilizantes minerais produzidos no Brasil (BNDES, 2006)

Para melhorar a produção e a qualidade dos fertilizantes produzidos no Brasil, o MAPA, por meio da Instrução Normativa SDA N° 27, 2006, regulamenta as concentrações máximas permitidas de elementos que podem ser encontrados nos fertilizantes além dos nutrientes, como As, Cd, Cr, Pb e Hg, considerados elementos tóxicos e que podem estar presentes na matéria-prima empregada durante sua fabricação (BRASIL, 2006; MOLINA, 2009). As concentrações de contaminantes em fertilizantes minerais são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Limites máximos de elementos tóxicos permitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, micronutrientes ou com fósforo e micronutrientes em mistura com os demais nutrientes

Elemento	Valor admitido em mg kg ⁻¹ por ponto percentual (%) de P ₂ O ₅ e por ponto percentual da somatória de micronutrientes (%)		Valor máximo admitido em mg kg ⁻¹ na massa total do fertilizante	
	A	B	C	D
As	2,00	500,00	250,00	4.000,00
Cd	4,00	15,00	57,00	450,00
Pb	20,00	750,00	1.000,00	10.000,00
Cr	40,00	500,00	-	-
Hg	0,05	10,00	-	-

Onde:

A coluna A, se trata de P₂O₅;

A coluna B é aplicável ao somatório da garantia de micronutrientes;

A coluna C aplicável aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes.

A coluna D aplicável aos fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes.

Além dessas concentrações, o anexo II da mesma instrução normativa, regulamenta limites máximos permitidos para outros tipos de fertilizantes minerais, como pode ser observado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Limites máximos permitidos para os elementos tóxicos em fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os com até 5 % de P₂O₅ e para os demais não especificados na Tabela 3.1

Elementos	Valor máximo admitido em mg kg ⁻¹ na massa total do fertilizante
As	10,0
Cd	20,0
Cr	100,0
Pb	200,0
Hg	0,20

Esses limites estabelecidos pelo MAPA são fundamentais também para fiscalizar os fertilizantes que são importados, já que uma grande parcela dos fertilizantes utilizados no Brasil é oriunda de outros países. Por outro lado, outros países também regulamentam os limites máximos aceitáveis para alguns elementos tóxicos, dentre eles o arsênio, presente em diferentes tipos de fertilizantes. A Tabela 3.3 apresenta as concentrações máximas permitidas nos Estados Unidos e Canadá (AAPFCO, 2013; CCR, 2013; CFIA, 2013).

Tabela 3.3. Limites máximos permitidos para As, em diferentes tipos de fertilizantes fabricados e comercializados nos Estados Unidos e no Canadá

Elemento	País	Valores em mg kg ⁻¹
As		13,0 *
	Estados Unidos	112,0 **
		100,0 ***
	Canadá	75,0

* Para cada 1 % de P₂O₅; ** Para cada 1 % de micronutrientes; *** Para fertilizantes fosfatados com 50 % de P₂O₅

O desenvolvimento de novas metodologias analíticas, capazes de determinar concentrações menores do que as estabelecidas pelos diferentes

países podem contribuir para que as concentrações de As, encontrado em fertilizantes na forma mais tóxica, possa ter seu limite máximo permitido diminuído nas legislações para minimizar os efeitos de contaminação dos solos nos quais os fertilizantes são aplicados e por sua vez, das lavouras ali cultivadas.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

As amostras de fertilizantes minerais foram disponibilizadas pelo Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás (LANAGRO-GO). As nove amostras de fertilizantes minerais contendo macronutrientes secundários (Ca, Mg e S) e micronutrientes (B, Cu, Mn, Zn, Si) foram cedidas de acordo com a dificuldade na realização das análises, principalmente na etapa de preparo de amostras. Na Tabela 4.1 são apresentados os constituintes de cada fertilizante.

Tabela 4.1. Identificação das nove amostras de fertilizantes minerais e seus constituintes

Identificação	Constituintes
A	S, B, Cu, Mn, Zn, contaminantes
B	Ca, S, B, Mn, Zn, contaminantes
C	S, Zn, contaminantes
D	Mistura mineral com contaminantes
E	Ca, Mg, Mn, Zn, Si, contaminantes
F	S, B, Mn, Zn, contaminantes
G	Mistura mineral com contaminantes
H	Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, contaminantes
I	Mistura de minérios moídos, com contaminantes

Todas as amostras foram moídas e peneiradas, segundo procedimentos estabelecidos pelo LANAGRO, de modo que o tamanho de partículas fosse menor que 0,42 μm .

4.2 Reagentes e soluções

Para todos os experimentos desenvolvidos nesse trabalho, utilizou-se reagente de grau analítico e água deionizada para o preparo de soluções. A água deionizada foi obtida a partir do sistema Milli-Q[®] (Millipore, Billerica, MA, EUA).

Todas as vidrarias e frascos de polietileno utilizados nesse trabalho foram descontaminados em banho de HNO₃ 10 % (v v⁻¹) por 24 h, lavados com água deionizada e colocados em capela de fluxo laminar para posterior secagem.

A curva analítica de calibração foi preparada por meio de diluições da solução padrão de 1000 mg L⁻¹ de As (Qhemis). Como agente redutor, utilizou-se NaBH₄ (Sigma-Aldrich) preparado nos dias de análise na concentração de 0,9% (m v⁻¹) em meio de NaOH (Qhemis) 0,5% (m v⁻¹) e como solução pré-redutora, utilizou-se KI (Mallinckrodt) 12% (m v⁻¹).

Para a digestão das amostras de fertilizantes minerais e realização dos demais experimentos, foram utilizados os ácidos HCl (J.T. Baker) e HNO₃ (Qhemis), purificados a partir de um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição (Marconi, Piracicaba, Brasil). Utilizou-se também água régia (HNO₃ + HCl na proporção 1:3) preparada diariamente e H₂O₂ (30% m m⁻¹) (Qhemis).

Nos estudos realizados para verificar o efeito de concomitantes, foram utilizadas as soluções preparadas a partir dos seguintes padrões de 1000 mg L⁻¹ de Ca, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn (Qhemis).

O material de referência certificado (CRM), NIST 695 - Trace Elements in multi-nutrient fertilizer, foi utilizado na otimização dos procedimentos de preparo de amostras e também na validação da metodologia.

4.3 Equipamentos e acessórios

Um sistema de geração de hidretos com fluxo contínuo (CF-HG) foi acoplado ao espectrômetro para gerar o hidreto de As. Para isso, foi utilizado uma bomba peristáltica de 8 canais, modelo MCP (Ismatec, Suíça), tubos Tygon de diâmetros diferentes, um separador gás-líquido, um tubo atomizador de quartzo, um suporte para acomodar o tubo atomizador sobre o queimador, feito de aço inoxidável (foi confeccionado no Departamento de Química) e um controlador de fluxo de massa (ASA, Sesto San Giovanni, Italy) empregado para controlar o fluxo do gás de arraste, argônio (White Martins, Sertãozinho-SP). Toda parte relacionada ao sistema em fluxo, que permite a introdução da amostra/reagentes e mistura reacional foi confeccionado por BATISTA et al. (2013).

Uma informação importante desse sistema está relacionada à ordem de adição dos reagentes, ou seja, a amostra foi primeiramente acidificada e logo após o NaBH_4 foi adicionado. A inversão dessa ordem favoreceria a formação de um precipitado insolúvel formado entre o redutor e os concomitantes, que reduziria o sinal analítico (KUMAR e RIYAZUDDIN, 2010).

Para a pré-redução do As, empregou-se um banho de aquecimento Aqua wave 9376 (Barnstead Lab-Line, Alemanha). As amostras de fertilizantes minerais foram decompostas utilizando bloco digestor (Tecnal, Brasil), com frascos de PFA (perfluoroalcóxi) rosqueáveis de baixa pressão (Savillex, Minnetonka, USA) e o forno com radiação micro-ondas ETHOS 1 (Milestone, Sorisole, Itália), com 10 frascos de TFM[®].

A obtenção do sinal analítico de As ocorreu por meio de um espectrômetro de absorção atômica com chama sequencial rápido, modelo AA240FS (Varian, Mulgrave, Alemanha), utilizando uma lâmpada de deutério para correção da radiação de fundo. Como fonte de radiação, foi empregada uma lâmpada de cátodo oco de As (193,7 nm). A composição da chama utilizada foi

ar-acetileno ($13,5 \text{ L min}^{-1}/2,0 \text{ L min}^{-1}$) e a obtenção das medidas foi baseada nos valores de absorvância (integrated absorbance). Os parâmetros operacionais, tais como, resolução espectral e corrente das lâmpadas de cátodo oco, foram os mesmos sugeridos pelo fabricante.

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), modelo ICAP 6000 (Thermo Scientific, China) com vista radial e axial, também foi utilizado para determinar As, a fim de comparar os resultados obtidos nessa técnica com os resultados obtidos por HG AAS. Os parâmetros instrumentais do ICP OES são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2. Parâmetros instrumentais utilizados nas determinações por ICP OES

Parâmetros	
Potência de rádio frequência (W)	1150
Vazão do gás de nebulização (L min^{-1})	0,70
Vazão do gás do plasma (L min^{-1})	12
Vazão do gás auxiliar (L min^{-1})	0,5
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica
Comprimentos de onda (nm)	As – 189,0 I

Capítulo 5

Procedimiento Experimental

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Estudo do efeito de concomitantes

Para verificar se os constituintes comumente encontrados nas amostras de fertilizantes minerais poderiam atuar como possíveis interferentes realizou-se um estudo no qual seria monitorado o sinal de As por meio da porcentagem de recuperação do analito na presença dos seguintes concomitantes: Ca, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn Cu, Co.

Baseando-se nas concentrações descritas no CRM, NIST 695, foram preparadas duas soluções multi-elementares. A primeira solução foi preparada tendo em vista alguns elementos que facilmente são reduzidos por NaBH_4 e por isso são potenciais interferentes (TAKASE et al., 2002). Ela foi composta por $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu, $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de As. A segunda solução foi preparada a partir dos constituintes presentes nas amostras de fertilizantes minerais, contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr e Pb, $800 \mu\text{g L}^{-1}$ de B, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Mn e Zn, $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca, Fe e Mg e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de As.

Todos os elementos foram adicionados em concentrações maiores do que a concentração do analito para tornar o estudo mais próximo da realidade, uma vez que esse tipo de amostra contém, geralmente, uma quantidade elevada desses concomitantes, que poderão ou não atuar como interferentes.

5.2 Otimização dos parâmetros químicos e físicos para a digestão das amostras de fertilizantes minerais em bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis e em forno com radiação micro-ondas

Utilizando o CRM (NIST 695 - *Trace Elements in multi-nutrient fertilizers*), realizou-se em ambos os procedimentos de digestão um planejamento fatorial completo para investigar as seguintes variáveis: (1) tipo de

reagentes (HNO_3 7 mol L^{-1} + H_2O_2 (30% m m^{-1}) ou água régia), (2) tempo (apenas para a digestão em bloco) e (3) concentração dos reagentes (reagentes diluídos ou não).

5.2.1 Digestão em bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis

O planejamento fatorial completo empregado nesse procedimento foi um 2^3 , totalizando 8 experimentos. A Tabela 5.1 apresenta as variáveis estudadas e os seus respectivos níveis. Para cada experimento, pesou-se 0,200 g do CRM NIST 695.

Tabela 5. 1. Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2^3

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Tipo de reagente	HNO_3 7 mol L^{-1} + H_2O_2 (30% m m^{-1})	Água régia
Tempo	3 h	4 h
Concentração de reagente	Com diluição 1:1	Sem diluição

Essas variáveis foram estudadas nos 8 experimentos. Nos experimentos 1 e 3, adicionou-se 3 mL de HNO_3 7 mol L^{-1} , 1 mL de H_2O_2 (30% m m^{-1}) e 4 mL de água deionizada; nos experimentos 2 e 4, adicionou-se 4 mL de água régia e 4 mL de água deionizada; nos experimentos 5 e 7, adicionou-se 5 mL de HNO_3 7 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 (30% m m^{-1}) e nos experimentos 6 e 8, foram adicionados 8 mL de água régia.

Todos os experimentos foram submetidos a uma pré-digestão sob temperatura ambiente com os frascos fechados, por 20 minutos e em seguida, os frascos foram acondicionados aleatoriamente no bloco digestor. As misturas dos experimentos 1, 2, 5 e 6 foram aquecidas por 3 h à 110°C e os demais experimentos (3, 4, 7 e 8) por 4 h à 110°C. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Após o término da digestão, esperou-se que os frascos atingissem a temperatura ambiente para que fossem abertos e, em seguida, cada digerido foi transferido para frascos tipo falcon previamente calibrados, sendo o volume final completado para 20 mL com água deionizada.

Para a determinação de As, todos os digeridos obtidos nos 8 experimentos foram diluídos de modo que a concentração final de HNO_3 em cada experimento fosse 1% ($v v^{-1}$). Segundo BATISTA et al. (2013), concentrações acima de 10 % ($v v^{-1}$) de HNO_3 podem interferir no sinal analítico durante a determinação de As, causando sua redução.

5.2.2 Digestão em forno com radiação micro-ondas

Nesse procedimento, o planejamento fatorial completo empregado foi um 2^2 , totalizando 4 experimentos. A Tabela 5.2 apresenta as variáveis estudadas e os seus respectivos níveis. Para cada experimento, pesou-se 0,200 g do CRM, Nist 695.

Tabela 5.2. Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2^2

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Tipo de reagente	HNO_3 7 mol L^{-1} + H_2O_2 (30% m m^{-1})	Água régia
Concentração de reagente	Com diluição 1:1	Sem diluição

Em seguida, no experimento 1, foram adicionados 2 mL de HNO_3 7 mol L^{-1} , 2 mL de H_2O_2 (30% m m^{-1}) e 4 mL de água deionizada; no experimento 2, adicionou-se 4 mL de água régia e 4 mL de água deionizada; no experimento 3, foram adicionados 4 mL de HNO_3 7 mol L^{-1} e 4 mL de H_2O_2 (30% m m^{-1}) e no experimento 4, adicionou-se 8 mL de água régia. O programa de aquecimento utilizado é apresentado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Programa de aquecimento utilizado em forno micro-ondas com frascos de PFA fechados.

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Potência (W)
1	20	200	1100
2	20	200	1100

Adiciona-se ao programa de aquecimento, 10 minutos de resfriamento.

Após o término da digestão, esperou-se até que os frascos chegassem à temperatura ambiente e, em seguida, cada digerido foi transferido para tubos tipo falcon, sendo o volume final completado para 20 mL com água deionizada.

Para a determinação de As, em todos os experimentos os digeridos foram diluídos de modo que a concentração final de HNO₃ em cada um fosse 1% (v v⁻¹).

5.3 Emprego das condições otimizadas de digestão em bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis e forno micro-ondas e determinação de As por HG AAS e ICP OES

Foram selecionadas três amostras de fertilizantes minerais (A, D e H) com diferentes composições para serem analisadas, de modo a comparar as concentrações de As obtidas por HG AAS e ICP OES. As digestões foram feitas utilizando as condições otimizadas no item 5.2 (empregando a mesma massa, 0,200g), para os dois procedimentos de digestão (bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis e forno com radiação micro-ondas). Ao fim das digestões, os digeridos foram transferidos para tubos de polietileno e o volume final foi completado para 20 mL. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

As determinações de As no HG AAS foram realizadas após a diluição dos digeridos, considerando a concentração final de 1% (v v⁻¹) de HNO₃.

Para as determinações de As no ICP OES, as soluções foram apenas centrifugadas e não houve a necessidade diluições adicionais. A obtenção da curva analítica de calibração, neste caso, foi feita a partir das soluções preparadas no intervalo de concentração entre 0,05 e 3,0 mg L⁻¹ de As. As medidas foram realizadas no comprimento de onda 189,0 nm, na visão radial.

As concentrações de As obtidas em ambas às técnicas foram comparadas entre si, por meio do teste t pareado, a fim de verificar se há diferença significativa entre os resultados.

5.4 Método oficial para determinação de As em amostras de fertilizantes minerais

De acordo com a Instrução Normativa Nº 24, 2007, os métodos 3050-B e 3051 da U.S. EPA podem ser utilizados para o preparo das amostras de fertilizantes e para determinação de As, utiliza-se o método 7061-A que faz uso da técnica HG AAS. Nesse trabalho, utilizamos os métodos 3051 e 7061-A para determinar As nas amostras de fertilizantes minerais e comparar os resultados obtidos pelos métodos oficial e proposto.

Foram selecionadas as mesmas amostras de fertilizantes empregadas do item 5.3 (A, D e H). Pesou-se 0,500 g de cada amostra, adicionou-se 10 mL de HNO₃ concentrado e, em seguida, essas amostras foram digeridas em forno com radiação micro-ondas, empregando-se o mesmo programa de aquecimento descrito na Tabela 5.3 do item 5.2.2. Após a digestão, os digeridos foram transferidos para tubos de polietileno e o volume final foi completado para 50 mL.

As concentrações de As foram determinadas por HG AAS logo após a diluição dos digeridos, considerando a concentração final de 1% (v v⁻¹) de HNO₃.

5.5 Curva analítica de calibração e determinação de As nas amostras de fertilizantes minerais por HG AAS

As soluções com concentração entre 1,0 e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As foram utilizadas para construir a curva analítica de calibração.

Para a determinação de As nas nove amostras de fertilizantes minerais por HG AAS, os digeridos foram diluídos, considerando a concentração final de 1% (v v⁻¹) de HNO₃.

Para avaliar a exatidão do método, foi utilizado um material de referência certificado, NIST 695, preparado nas mesmas condições às quais as amostras foram submetidas.

5.6 Geração de hidretos de As

Todas as soluções preparadas nesse procedimento experimental foram submetidas a uma etapa de pré-redução (após a diluição) antes de serem introduzidas no sistema CF-HG. Para isso, em cada solução foram adicionados HCl 6 mol L⁻¹ e KI 12% (m v⁻¹), de forma que as concentrações finais de HCl e KI fossem 1 mol L⁻¹ e 1% (m v⁻¹), respectivamente. As soluções foram submetidas ao aquecimento por 10 minutos à 80°C e em seguida encaminhadas para as determinações.

O sistema CF-HG que foi utilizado nesse trabalho é apresentado na Figura 5.1. As condições físicas do sistema de CF-HG são as mesmas empregadas por GUERRA et al., (2011): vazão da solução de NaBH₄ (1,2 mL min⁻¹), vazão da amostra (6,8 mL min⁻¹), vazão do gás de arraste (140 L min⁻¹), comprimento da bobina reacional (60 cm), tempo de estabilização do sinal (20 s) e tempo de leitura (3 s).

As concentrações das soluções empregadas foram as mesmas otimizadas por BATISTA et al., (2013): HCl usado como carregador (8 mol L⁻¹),

NaBH₄ (0,9% m v⁻¹, preparado em NaOH 0,5% m v⁻¹), HCl (concentração final de 1 mol L⁻¹) e KI (concentração final de 1% m v⁻¹). Essas duas últimas soluções foram utilizadas na etapa de pré-redução.

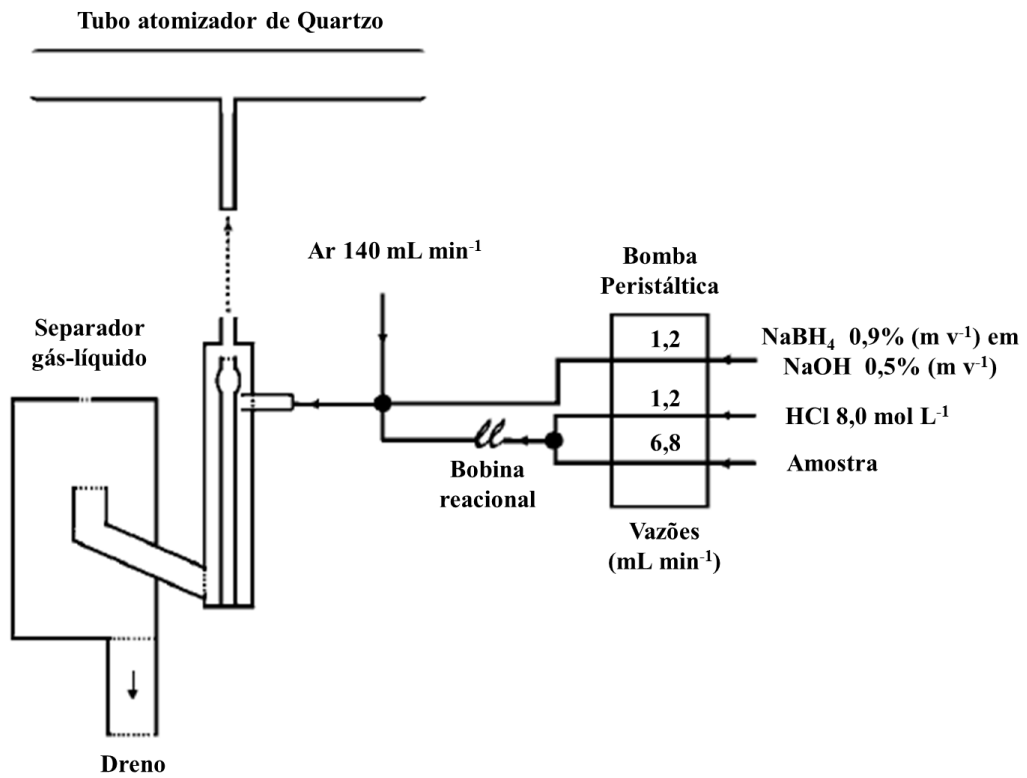


Figura 5.1. Esquema do sistema CF-HGAAS para determinação de As (BATISTA et al., 2013)

Capítulo 6

Resultados e Discussão

6. RESULTADOS E DICUSSÃO

6.1 Estudo do efeito de concomitantes

Quando se utiliza geração de hidretos como técnica analítica, uma vantagem a ser considerada é a separação do analito da matriz, que proporciona eficaz introdução do analito na célula de atomização e possibilita a diminuição de interferências. No entanto, elas ainda podem estar presentes durante as análises e são classificadas como interferências não espectrais, geradas, entre outros fatores, por espécies presentes na solução da amostra, que são preferencialmente reduzidas ao invés do analito, causando diminuição do sinal analítico para o hidreto do elemento que se quer determinar (KUMAR & RIYAZUDDIN, 2010).

Diante disso, realizou-se um estudo para avaliar o efeito dos concomitantes comumente encontrados nas amostras de fertilizantes minerais, na determinação de As. A Tabela 6.1 apresenta os valores de recuperação obtidos para a solução 1 contendo, Cu e Ni (possíveis interferentes) e também para a solução 2, contendo os demais concomitantes, Fe, Mg, Mn, Zn, Ca, B, Cd, Cr e Pb.

Tabela 6.1. Valores de recuperação de As obtidos para a solução contendo possíveis interferentes na geração de hidretos de As e a segunda contendo os demais concomitantes presentes em amostras de fertilizantes minerais.

Analito	Relação analito: interferente	Rec (%)
As (20 µg L ⁻¹)	Cu (1:10) e Ni (1:1)	97
	Fe, Mg e Ca (1:500); Mn e Zn (1:50); Cr e Pb (1:5); B (1:40)	103

Na primeira solução, o percentual de recuperação de 97 % indica que as razões analito:interferente utilizadas não influenciaram na obtenção do sinal analítico para determinação de As. O mesmo foi observado para a segunda solução, cujo percentual de recuperação foi de 103 %. Esse estudo aponta que a determinação de As por HG AAS em fertilizantes minerais, sob as condições controladas (concentração dos reagentes NaBH_4 , HCl e KI e etapa de pré-redução) utilizadas neste trabalho, não será influenciada pela presença dos concomitantes presentes nas amostras até os níveis estudados.

6.2 Otimização dos parâmetros químicos e físicos para a digestão das amostras de fertilizantes minerais em bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis e em forno com radiação micro-ondas

O uso do planejamento fatorial completo como ferramenta estatística foi importante para avaliar quais as variáveis foram mais significativas, bem como as suas interações, contribuindo para a obtenção das melhores condições de trabalho (VICENTINI et al., 2011).

O planejamento fatorial completo foi realizado em dois níveis, avaliando-se três variáveis na digestão em bloco e duas variáveis na digestão empregando radiação micro-ondas. Após a obtenção dos percentuais de recuperação de As para cada experimento nos dois procedimentos, fez-se uso da função de desejabilidade (DERRINGER e SÜICH, 1980) para maximizar respostas, representada pela Equação 1 e a partir dela, calculou-se as desejabilidades individuais, d_i :

$$d_i = \begin{cases} 0 & \text{se } y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L} \right)^s & \text{se } L \leq y \leq T \\ 1 & \text{se } y > T \end{cases} \quad \text{Equação 1}$$

Onde y é igual à resposta (recuperação de As), L é o menor valor aceitável (80 %) e T é o valor alvo (100%). A Figura 6.1 é uma representação que facilita a compreensão da Equação 1 e dos valores de d_i que são calculados.

A Figura 6.1 mostra que o valor da d_i é 1 (desejável) quando o percentual de recuperação para As é de 100 %. Quando os percentuais de recuperação de As estão abaixo de 80 % e acima de 120 %, atribuiu-se 0 aos valores de d_i e quando os percentuais de recuperação estão entre 80 e 120 % são atribuídos valores entre 0 e 1.

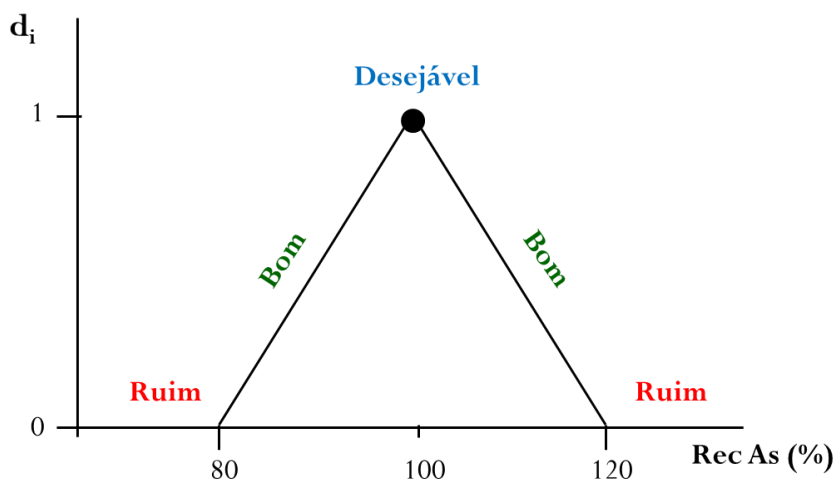


Figura 6.1. Esquema representacional da Equação 1 para os valores de desejabilidade individuais calculados a partir das recuperações (%) de As.

6.2.1 Digestão em bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis

As recuperações de As obtidas nos 8 experimentos foram utilizadas como respostas e normalizadas entre 0 e 1, empregando a função de desejabilidade. A Tabela 6.2 apresenta o planejamento fatorial 2^3 realizado em dois níveis normalizados.

Tabela 6.2. Planejamento Fatorial Completo 2^3 , com os valores das condições experimentais normalizados, os percentuais de recuperação de As e os valores de d_i calculados para cada experimento

Experimentos	Reagente (1)	Tempo (2)	[Reagente] (3)	Rec. As (%)	d_i
1	-1	-1	-1	120	0,025
2	1	-1	-1	99,5	0,975
3	-1	1	-1	95,0	0,750
4	1	1	-1	117	0,150
5	-1	-1	1	125	0
6	1	-1	1	127	0
7	-1	1	1	128	0
8	1	1	1	127	0

Na Figura 6.2, pode-se observar que os valores dos efeitos para as variáveis 2 (tempo) e 1 (reagentes), bem como as interações 13 (reagentes e concentração dos reagentes) e 23 (tempo e concentração de reagentes) estão próximos a zero e por isso elas não foram consideradas significativas, isto é, não afetaram os percentuais de recuperação de As. Os valores de efeitos para a variável 3 (concentração dos reagentes) e a interação 12 (reagentes e tempo) mostram que ambas são significativas.

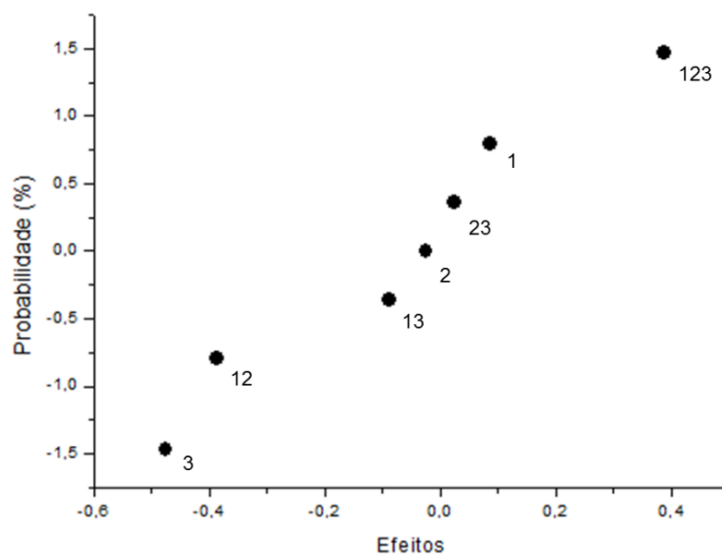


Figura 6.2. Gráfico de probabilidades e valores de efeitos para As

Os resultados do planejamento fatorial indicam que nesse caso, as três variáveis estudadas são significativas e influenciam nos valores de recuperação para As, por isso torna-se necessário verificar as condições que envolvem cada experimento a fim de conhecer as condições ótimas para essa digestão. Na Tabela 6.2, pode-se observar que o experimento 2, cujas condições empregadas foram água régia como reagente, tempo de digestão de 3 horas e diluição do reagente de 1:1, apresenta um valor de d_i muito próximo do desejável (0,975). Entretanto, o uso de água régia como reagente pode ser uma limitação, já que concentrações maiores que 10% ($v v^{-1}$) de HNO_3 podem influenciar na obtenção de sinais analíticos de As (BATISTA et al., 2013). Por isso, o experimento 3 (com o segundo melhor valor de d_i), que emprega HNO_3 diluído e peróxido de hidrogênio, foi selecionado como o experimento que possui as melhores condições para digestão em bloco com tubos de PFA rosqueáveis. Outro fator que deve ser considerado é que ambos os valores de d_i , calculados para os experimentos 2 e 3 são satisfatórios, mas o emprego de

ácidos diluídos no procedimento de digestão, sem dúvida, favorece a diminuição de resíduos gerados e contribui com princípios da química verde.

6.2.2 Digestão em forno com radiação micro-ondas

A Tabela 6.3 apresenta o planejamento fatorial 2^2 realizado em dois níveis normalizados, bem como os percentuais de recuperação e os valores de d_i para os 4 experimentos.

Tabela 6.3. Planejamento Fatorial Completo 2^2 , com os valores das condições experimentais normalizadas os percentuais de recuperação de As e os valores de d_i calculados para cada experimento

Experimentos	Reagente (1)	[Reagente] (2)	Rec. As (%)	d_i
1	-1	-1	103	0,875
2	1	-1	83,0	0,150
3	-1	1	108	0,625
4	1	1	133	0

A Figura 6.3 mostra que para esse planejamento, a variável 1 (reagente) foi a única que influenciou na recuperação de As. A variável 2 (concentração dos reagentes) e a interação 12 (reagentes e concentração dos reagentes) apresentaram valores de efeitos próximos a zero e por isso não foram consideradas significativas, sendo a variável 2 fixada no nível mais baixo (diluição 1:1), que é a mesma condição empregada no procedimento anterior.

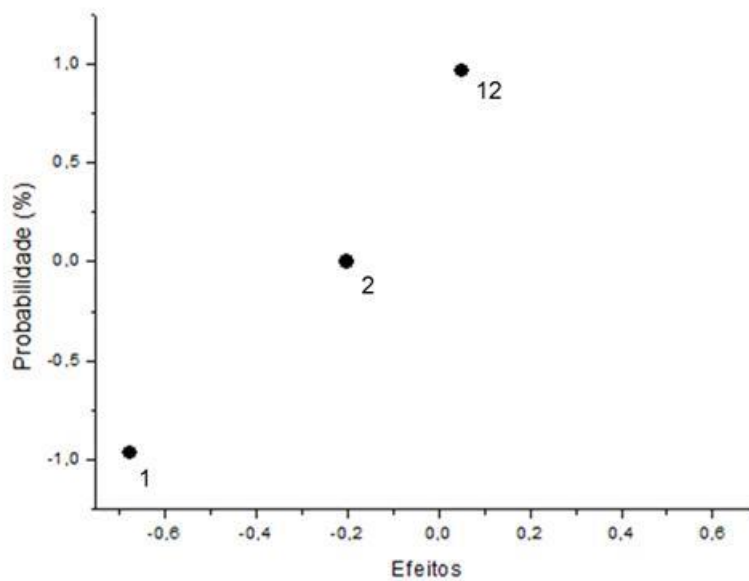


Figura 6.3. Gráfico de probabilidades e valores de efeitos para As

Nesse planejamento, o experimento 1 está associado ao melhor valor de d_i calculado, por isso ele foi selecionado como o experimento que possui as condições ótimas para digestão em forno com radiação micro-ondas, empregando HNO_3 diluído e peróxido de hidrogênio e diluição 1:1.

De acordo com os planejamentos fatoriais, as condições ótimas de trabalho para digestão em bloco e digestão em forno por radiação micro-ondas são apresentadas na Tabela 6.4.

Tabela 6.4. Condições otimizadas para as digestões do CRM, NIST 695, feitas em bloco digestor e em forno por radiação micro-ondas (MW) e valores de As obtidos por HGAAS para $n = 5$

Parâmetros	Digestão em bloco	Digestão em MW
Tipo de reagente	HNO_3 7 mol L ⁻¹ + H_2O_2 (30% m m ⁻¹)	HNO_3 7 mol L ⁻¹ + H_2O_2 (30% m m ⁻¹)
Tempo	4h	Fixo (ver programa no item 5.2.2)
[Reagentes]	Com diluição 1:1	Com diluição 1:1
Certificado (mg kg ⁻¹)		200 ± 5
Encontrado (mg kg ⁻¹)	186 ± 9	205 ± 18
Recuperação (%)	93	103

Observa-se que as condições otimizadas são as mesmas para os dois procedimentos estudados. Além disso, ambos os procedimentos de digestão apresentaram bons valores de recuperação, de modo que a concentração de As encontrada após o emprego do forno micro-ondas é estatisticamente semelhante à concentração certificada e no caso do emprego do bloco digestor, as concentrações encontrada e certificada de As são estatisticamente diferentes (teste t não pareado, com intervalo de confiança de 95%). Apesar dessa diferença estatística encontrada para o procedimento que faz uso do bloco digestor, os procedimentos de digestão estudados podem garantir resultados equivalentes, mas para fazer essa afirmação, foram necessários estudos complementares que são descritos a seguir.

6.3 Emprego das condições otimizadas de digestão em bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis e forno micro-ondas e determinação de As por HG AAS e ICP OES

As condições experimentais dos procedimentos de preparo de amostras foram otimizadas empregando um material de referência certificado, porém esse tipo de material utilizado difere, em termos de composição, dos fertilizantes minerais que são produzidos no Brasil. Por isso, comparar as

concentrações de As obtidas por HG AAS e ICP OES em amostras de fertilizantes foi uma estratégia adotada para avaliar se os resultados obtidos pelas duas técnicas seriam concordantes entre si e também verificar se os dois procedimentos de digestão estudados produzem resultados equivalentes.

A digestão das amostras de fertilizantes minerais (denominadas A, D e H) foi realizada, empregando-se as condições otimizadas para cada procedimento de preparo de amostras. As concentrações de As foram determinadas por HG AAS e são apresentados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5. Determinação de As em três (n = 3) amostras de fertilizantes minerais e em material de referência certificado (CRM), digeridas em bloco com tubos de PFA rosqueáveis e em forno com radiação micro-ondas, por HG AAS

Amostras	Concentração de As (mg kg ⁻¹)	
	Digestão em bloco	Digestão em micro-ondas
A	19,1 ± 0,51	17,9 ± 0,29
D	22,7 ± 0,42	22,0 ± 1,04
H	8,9 ± 0,2	9,7 ± 0,7
CRM (recuperação)*	95 %	102 %

*Valores recuperados a partir da digestão do CRM (NIST 695), empregando os dois procedimentos descritos.

Observa-se que as concentrações de As nas amostras A e D são aproximadamente o dobro do que foi encontrado na amostra H e que para ambos os procedimentos avaliados, os percentuais de recuperação do material de referência certificado foram satisfatórios. Ao aplicar o teste t pareado, a fim de comparar os resultados que foram obtidos para os dois procedimentos de digestão (bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis e forno micro-ondas), observou-se não haver diferença estatística entre os resultados, ao nível de 95 % de confiança.

A determinação de As também foi realizada por ICP OES, nas mesmas amostras (A, D e H), preparadas a partir do emprego dos procedimentos

descritos anteriormente. As concentrações obtidas são apresentadas na Tabela 6.6.

Tabela 6.6. Determinação de As em três ($n = 3$) amostras de fertilizantes minerais e em material de referência certificado (CRM), digeridas em bloco com tubos de PFA rosqueáveis e em forno com radiação micro-ondas, por ICP OES em $\lambda = 189,0$ nm, visão radial.

Amostras	Concentração de As (mg kg^{-1}), na visão radial	
	Digestão em bloco	Digestão em micro-ondas
A	$22,58 \pm 0,75$	$23,27 \pm 0,58$
D	$17,99 \pm 0,77$	$20,81 \pm 1,14$
H	$10,16 \pm 0,45$	$10,57 \pm 0,67$
CRM (recuperação)*	85 %	82 %

*Valores recuperados a partir da digestão do CRM (NIST 695), empregando os dois procedimentos descritos.

Percebe-se ao analisar os resultados, que a mesma tendência observada nas determinações de As obtidas por HG AAS é observada nas determinações por ICP OES, isto é, a concentração de As nas amostras A e D é duas vezes maior do que na amostra H.

O teste t pareado foi aplicado para verificar se há diferença entre as concentrações de As, considerando os dois procedimentos de digestão estudados. Não foram observadas diferenças estatísticas entre os procedimentos de digestão para as amostras A, D e H (ao nível de 95 % de confiança).

Para comparar os resultados obtidos por HG AAS e por ICP OES (incluindo os dois procedimentos de digestão), as concentrações de As foram agrupadas em gráfico, como pode ser observado na Figura 6.4.

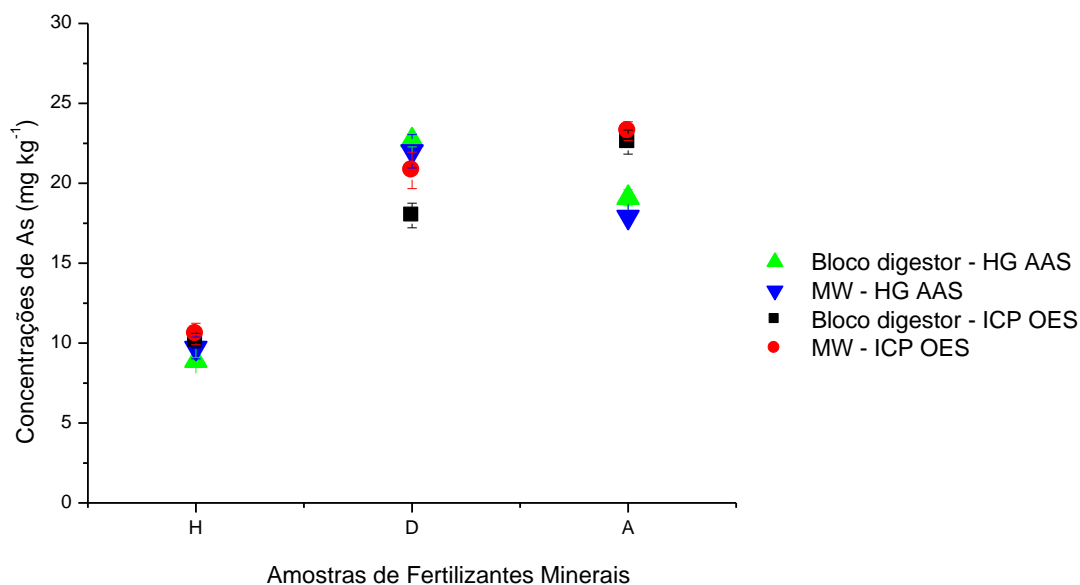


Figura 6.4. Concentrações de As obtidas em amostras de fertilizantes minerais por HG AAS e ICP OES na visão radial, empregando os procedimentos de digestão em bloco com tubos de PFA rosqueáveis e digestão em forno com radiação micro-ondas.

Na Figura 6.4, é perceptível que as concentrações de As na amostra H, obtidas por bloco/HG AAS, micro-ondas/HG AAS, bloco/ICP OES e micro-ondas/ICP OES são muito próximas entre si. Na amostra D, as concentrações de As obtidas por bloco/HG AAS, micro-ondas/HG AAS e também por micro-ondas/ICP OES são muito similares, mas esses valores diferem um pouco para bloco/ICP OES. No caso da amostra A, observou-se que as concentrações de As obtidas ao empregar os dois procedimentos de digestão são muito próximas entre si, mas ao comparar as concentrações obtidas por técnicas diferentes, observou-se que há diferença entre os valores. Aplicou-se o teste t pareado para os resultados obtidos e para as amostras A e D não foi observada diferença estatística entre os procedimentos de digestão estudados para cada técnica individualmente, mas há diferença estatística ao comparar as concentrações de As obtidas por HG AAS e ICP OES, independentemente do preparo de amostra, ao nível de 95 % de confiança. No caso da amostra H, nenhuma diferença significativa foi encontrada.

As duas técnicas empregadas nessa parte do trabalho possuem algumas características importantes para serem analisadas. Elas podem ser visualizadas na Tabela 6.7

Tabela 6.7. Características analíticas observadas durante as análises de fertilizantes minerais por HG AAS e por ICP OES no modo de visão radial.

Características	HG AAS	ICP OES
Limites de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,89	4,48
Diluição	~ 750 vezes	~ 100 vezes
Custo operacional	menor	maior

Observou-se que ambas as técnicas podem ser empregadas para determinação de As em amostras de fertilizantes minerais. No entanto, a avaliação dessas características foi importante para justificar a escolha da técnica a ser utilizada na metodologia proposta. Ao avaliar os limites de quantificação (LQ) para ambas as técnicas, é possível perceber que HG AAS possui um LQ cerca de 5 vezes menor do que o LQ para o ICP OES, no entanto nas análises por HG AAS torna-se necessário diluir as soluções digeridas cerca de 750 vezes (para ajustar a concentração de HNO_3 do meio), enquanto que no ICP OES a diluição realizada é 7 vezes menor, já que novas diluições geralmente não são necessárias. A vantagem de obter um baixo LQ por HG AAS pode ser sobreposta pelo elevado fator de diluição associado, o que é dispensado em ICP OES. Nesse caso, a última característica foi essencial para explicar a escolha da técnica, pois ao avaliar o custo operacional de ambas as técnicas, é notável que para HG AAS, os custos são bem menores quando comparados aos custos do ICP OES, principalmente quando se trata do emprego deste em uma rotina laboratorial.

Diante do exposto, o emprego da técnica HG AAS na metodologia proposta garante que ela seja facilmente implementada em laboratórios de rotina, já que o sistema de geração de hidretos pode ser facilmente construído e adaptado ao espectrômetro de absorção atômica, ao invés de ser adquirido comercialmente. Além disso, atualmente os limites máximos de As admitidos pela legislação brasileira são bastante expressivos, por isso a utilização dessa metodologia analítica (que possibilita a determinação de baixas concentrações de As em amostras de fertilizantes) pelos laboratórios credenciados do MAPA, poderá no futuro provocar discussões que resultem na diminuição desses limites, minimizando os riscos de contaminação humana e ambiental por espécies tóxicas de As.

Em relação aos procedimentos de preparo de amostras estudados, ao avaliar suas particularidades, percebeu-se que para realizar as digestões empregando bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis, foram necessárias 4 horas para digerir 30 amostras de fertilizantes minerais. A digestão das mesmas amostras em forno com radiação micro-ondas foi realizada em 50 minutos, sendo possível apenas 10 digestões por rodada. Em outras palavras, para que as 30 amostras fossem digeridas em forno micro-ondas, seriam necessárias 3 rodadas de 50 minutos cada, mais 3 etapas de limpeza (cada uma com 25 minutos de duração), totalizando em quase 4 horas para realizar todo o procedimento. Em termos de frequência analítica, os valores são muito próximos: o uso do bloco promove uma frequência de 7,5 amostras/h e o forno micro-ondas de 8,0 amostras/h.

Além das informações anteriores, observou-se que não existem diferenças estatísticas em relação às concentrações de As obtidas utilizando os dois procedimentos de digestão e o emprego do bloco com os tubos de PFA rosqueáveis, não apenas possui uma frequência analítica equiparável ao forno micro-ondas, como também não apresentou perdas do analito por volatilização durante emprego deste procedimento, além de ser facilmente implementado em

laboratórios de rotina e de possuir baixo valor de aquisição comparado com um forno micro-ondas. Por essas razões, o uso do bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis foi considerado uma alternativa viável para o preparo de amostras de fertilizantes minerais.

6.4 Desempenho analítico e avaliação da exatidão para o método desenvolvido

A concentração de As em amostras de fertilizantes minerais foi obtida a partir de uma curva analítica de calibração que pode ser visualizada na Figura 6.5.

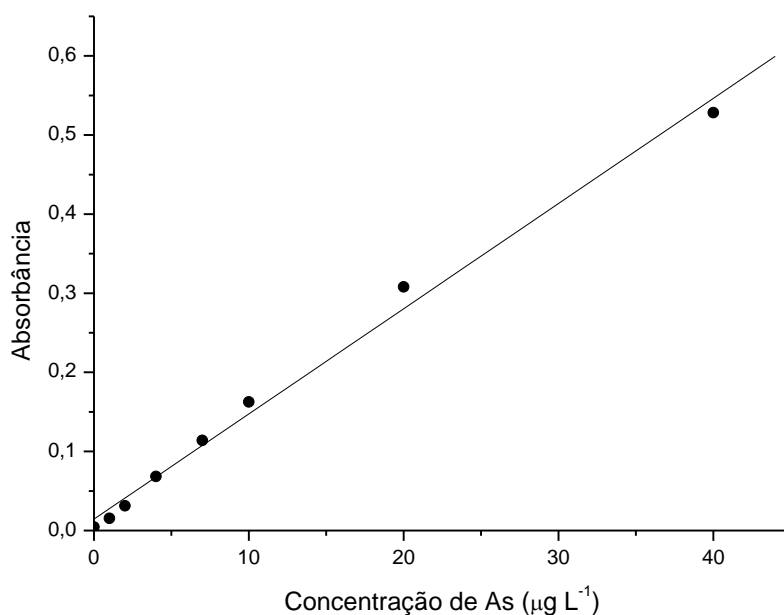


Figura 6.5. Curva analítica de calibração para determinação de As, sob condições otimizadas, em amostras de fertilizantes minerais.

Foram estudados alguns parâmetros de desempenho, tais como faixa linear e coeficiente de correlação linear, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e RSD (%). Os valores dos parâmetros estão apresentados na Tabela 6.8.

Tabela 6.8. Parâmetros de desempenho para determinação de As em amostras de fertilizantes minerais

Parâmetros de desempenho	
Equação da reta	$y = 0,0133 x + 0,0146$
Coeficiente de correlação (R^2)	0,9926
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,0 – 40
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,27
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,89
Repetibilidade (RSD, n = 10) - 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	7,56 %
Repetibilidade (RSD, n = 10) - 7,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,28 %
Repetibilidade (RSD, n = 10) - 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,54 %

A metodologia desenvolvida apresentou boa linearidade na faixa linear estudada, com valor de $R^2 > 0,99$. Os limites de detecção e quantificação foram calculados de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), utilizando as Equações 2 e 3:

$$LD = (3,3 \times SD_{\text{branco}})/m \quad \text{Equação 2}$$

$$LQ = (10 \times SD_{\text{branco}})/m \quad \text{Equação 3}$$

Onde SD_{branco} é o desvio padrão de 10 medidas do branco analítico e m é o coeficiente angular da curva analítica de calibração. A precisão (repetibilidade) foi calculada a partir do desvio padrão relativo (RSD) de 10 medidas realizadas nas soluções de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Foram obtidos limites de detecção e quantificação satisfatórios para determinação de As em amostras de fertilizantes minerais e a metodologia mostrou-se reprodutiva, com valores de $RSD < 10 \%$.

A exatidão da metodologia foi avaliada empregando-se um material de referência certificado (NIST 695). Na Tabela 6.9, são apresentados os valores certificados, encontrados e os percentuais de recuperação para determinação de As obtidos a partir da análise desse material.

Tabela 6.9. Determinação de As por HG AAS, em material de referência certificado, empregando as condições otimizadas, (n=5).

Material de referência certificado/ As	Certificado (mg kg ⁻¹)	Encontrado (mg kg ⁻¹)	Rec. de As (%)
NIST 695	200 ± 5	186 ± 9	92

Ao aplicar o teste t não pareado, observou-se que há diferença estatística entre os valores certificado e encontrado, ao nível de 95 % de confiança. Essa diferença pode estar relacionada com as diluições que foram realizadas no material de referência certificado, devido à concentração de As certificada ser maior do que as concentrações na faixa linear estudada (1,0 a 40,0 µg L⁻¹). Apesar disso, um percentual de recuperação satisfatório foi obtido (92 %).

6.5 Determinação de As em fertilizantes: comparação entre o método proposto e o método oficial

O método oficial para determinação de As em fertilizantes foi utilizado para analisar 3 (A, D e H) das 9 amostras mencionadas anteriormente. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados da metodologia proposta nesse trabalho. Algumas características dos procedimentos de preparo de amostras empregados, bem como as concentrações de As obtidas são apresentadas na Tabela 6.11.

Tabela 6.10. Resultados obtidos empregando o método oficial e a metodologia proposta para determinação de As em três amostras de fertilizantes minerais ($n = 3$), bem como as características relacionadas aos diferentes procedimentos de preparo de amostras utilizados

Procedimentos de preparo de amostras	M. Oficial	M. Desenvolvido
	HNO ₃ concentrado m = 0,500 g de amostra Forno micro-ondas (10 amostras/rodada)	HNO ₃ 7 mol L ⁻¹ (2,6 mol L ⁻¹) + H ₂ O ₂ m = 0,200 g de amostra Bloco digestor com tubos de PFA (30 amostras/rodada)
Amostras	Concentrações de As (mg kg ⁻¹)	
A	18,34 ± 0,56	19,10 ± 0,51
D	21,95 ± 2,15	22,70 ± 0,42
H	5,19 ± 0,57	8,90 ± 0,18

Pode-se ver que as concentrações de As obtidas pelo método oficial são menores do que para a metodologia proposta. O teste *t* pareado foi aplicado e observou-se que as concentrações de As nas amostras A e D são estatisticamente iguais (ao nível de 95 % de confiança), porém o mesmo não foi observado para a amostra H, provavelmente em razão de que a concentração de As nessa amostra é baixa e está próxima da concentração dos primeiros pontos da curva analítica de calibração, região mais suscetível aos maiores erros. As características do procedimento de preparo de amostras relacionadas com a metodologia proposta são mais vantajosas do ponto de vista analítico, já que emprega ácido diluído para a digestão, faz uso de uma quantidade menor de massa e possibilita a digestão das amostras utilizando um bloco digestor com tubos de PFA rosqueáveis, que é mais barato do que um forno micro-ondas possibilita uma frequência analítica semelhante ao uso do forno, gera resultados parecidos com uso deste e pode ser facilmente implementado em laboratórios de rotina.

6.6 Aplicação do método proposto para determinação de As em nove amostras de fertilizantes minerais

Após estudar os parâmetros de desempenho e avaliar a exatidão, a metodologia foi aplicada para determinação de As em 9 amostras de fertilizantes minerais fabricados no Brasil, como pode ser observado na Tabela 6.10.

Tabela 6.11. Concentrações de As determinadas nas amostras de fertilizantes minerais, n = 3.

Identificação	Constituintes	As (mg kg ⁻¹) ± SD
603-11 (A)	S, B, Cu, Mn e Zn	19,10 ± 0,51
604-11 (B)	Ca, S, B, Mn e Zn	10,63 ± 0,51
607-11 (C)	S e Zn	12,15 ± 0,73
636-11 (D)	Mistura mineral com contaminantes	22,70 ± 0,42
641-11 (E)	Ca, Mg, Mn, Zn e Si	13,23 ± 1,43
87-12 (F)	S, B, Mn e Zn	5,92 ± 0,70
113-11 (G)	Mistura mineral com contaminantes	9,08 ± 0,70
HG 2-12 (H)	Mg, Fe, Cu, Mn e Zn	8,90 ± 0,18
14-A (I)	Mistura de minérios moída	11,24 ± 0,75

De acordo com a descrição feita pelo fornecedor das amostras, elas são classificadas no grupo dos fertilizantes minerais fornecedores de macronutrientes secundários e micronutrientes. Segundo a Instrução Normativa SDA N° 27, 2006, do MAPA, a concentração máxima de As admitido pela legislação é de 500,00 mg kg⁻¹ na massa total do fertilizante. Sendo assim, todas as amostras de fertilizante mineral analisadas estão abaixo do limite máximo estabelecido.

Capítulo 7

Conclusões

7. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi desenvolvido um método analítico simples e de baixo custo para a determinação de As em amostras de fertilizantes minerais. A combinação de um procedimento de preparo de amostras que faz uso do bloco digestor com tubos de PFA e um sistema de geração de hidretos acoplado ao FAAS apresentou-se como alternativa ao método oficial, reconhecido pelo MAPA.

A otimização dos parâmetros químicos e físicos das condições de preparo de amostras para dois procedimentos estudados (bloco digestor com tubos de PFA e forno micro-ondas) foi realizada por meio de dois planejamentos fatoriais completos e as condições ótimas obtidas para cada um foram iguais (HNO_3 7,0 mol L⁻¹ + H_2O_2 , com diluição 1:1 dos reagentes), acrescentando apenas o tempo de digestão (para o bloco digestor) que foi de 4 horas. Para a digestão por micro-ondas o programa de aquecimento total foi de 50 min.

A avaliação das concentrações de As obtidas por HG AAS e ICP OES mostrou que ambas as técnicas podem ser utilizadas para determinar As em amostras de fertilizantes, mas o emprego do HG AAS é favorecido pela elevada sensibilidade, além de ser uma técnica simples e de menor custo operacional. A análise dos resultados indicou também que é possível utilizar o bloco digestor com tubos de PFA como procedimento alternativo de preparo de amostra em relação ao uso do forno micro-ondas, já que ambos apresentaram resultados concordantes. Além disso, o emprego do bloco digestor favorece o procedimento, tornando-o mais simples e viável economicamente.

O método proposto apresentou boa linearidade, reprodutibilidade e baixos limites de detecção e quantificação. A exatidão, avaliada a partir do material de referência certificado, foi apropriada para determinação de As, com percentual de recuperação adequado. Esse método foi aplicado para

determinação de As em amostras de fertilizantes minerais e constatou-se que em todas as amostras, as concentrações de As estão abaixo dos limites máximos admitidos pela legislação.

Os resultados obtidos pelo método proposto nesse trabalho foram concordantes com os resultados gerados a partir do método oficial. Além disso, as vantagens relacionadas a essa proposta, como emprego de ácidos diluídos, utilização de massas menores de amostra e de um bloco digestor com tubos de PFA favorece a simplicidade do método, bem como a reduz a geração de resíduos, já que o consumo de reagentes e amostra é diminuído. Diante dessas características, essa metodologia analítica possui requisitos importantes para poder ser considerada uma alternativa para a determinação de As em fertilizantes minerais de forma simples, segura, precisa e exata.

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAPFCO, Association of American Plant Food Control Officials. Statement of Uniform Interpretation and Policy: the Heavy Metal Rule. Disponível em: <<http://www.aapfco.org/rules.html>>. Acesso em 28 de outubro de 2013.

AMARAL, C. D. B.; NÓBREGA, J. A. & NOGUEIRA, A. R. A. "Sample preparation for arsenic speciation in terrestrial". *Talanta*, 115: 291, 2013.

ANAWAR, H. M. "Arsenic speciation in environmental samples by hydride generation and electrothermal atomic absorptions spectrometry". *Talanta*, 88: 30, 2012.

ANDA, Agência Nacional para Difusão de Adubos. Mercado de Fertilizantes: janeiro a setembro de 2013. Disponível em <<http://www.anda.org.br/estatistica/comentarios.pdf>>. Acesso em 22 de outubro de 2013.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J. & GUARDIA, M. "Especiação de arsênio: uma revisão". *Química Nova*, 23 (1): 58, 2000.

BATISTA, E.F.; PESSOA, A. G. G.; GUERRA, M. B. B.; MIRANDA, K. & PEREIRA-FILHO, E. R. "Fast sequential determination of As and Sb, Bi and Pb by continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry". *Food Analytical Methods*, 6: 1212, 2013.

BNDES, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Setorial. Fertilizantes: uma visão global sintética. Rio de Janeiro, 2006. 98-138p.

BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; LEQUEUX, C.; VALE, M. G. R.; FERREIRA, S. L. C. & WELZ, B. "Method development for the determination of cadmium in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling". *Spectrochimica Acta Part B*, 66: 529, 2011.

BOUTAKHRIT, K.; BOLLE, F. & GOEYNS, L. "Determination of inorganic arsenic in seafood by HG-ICP-OES after conventional wet digestion". In: AMSEL, L. HIRSCH, L. (Ed.). *Food Science and Security*. Nova York: Nova Science Publishers, 2009. p. 295-305.

BRADY, N. C. *Natureza e Propriedades dos Solos*. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1983. p. 645.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Assessoria de Gestão Estratégica. *Projeções do Agronegócio 2011/2012 a 2021/2022*. Brasília: AGE, 2012. 8 p.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Política Agrícola. *Análise de conjuntura econômica do setor agrícola, do mercado de insumos e de crédito rural*. Brasília: SPA, 2013. 7 p.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA Nº 27, de 05 de junho de 2006. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 09 de junho de 2006. Seção 1, p. 15-16.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA Nº 24, de 20 de junho de 2007. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 21 de junho de 2007. Seção 1.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Relatório Técnico sobre o Perfil dos Fertilizantes N-P-K. Brasília: SGM, 2009. 64 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004 (Anexo ao Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980). Diário Oficial da União, Brasília, DF, 14 de janeiro de 2004.

CCR, California Code of Regulations. Standards and labeling, 2302: Non-nutritive standards. Disponível em: <<http://www.aapfco.org/rules.html>>. Acesso em 28 de outubro de 2013.

CEPEA, Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo. Faturamento do agronegócio supera US\$ 100 bilhões em 12 meses. Piracicaba, 2013. 6 p.

CFIA, Canadian Food Inspection Agency. Standards for metals in fertilisers and supplements. Disponível em: < <http://www.inspection.gc.ca/plants/fertilizers/trade-memoranda/t-4-093/eng/1305611387327/1305611547479>. Acesso em 28 de outubro de 2013.

DEDINA, J. & TSALEV, D. L. Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. Nova York, John Wiley & Sons, 1995. p.18-117.

DENG F.; DONG, R.; YU, C.; LUO, X.; TU, X.; LUO, S. & YANG, L. “Determination of trace total inorganic arsenic by hydride generation atomic fluorescence spectrometry after solid phase extraction-preconcentration on aluminium hydroxide gel”. *Microchimica Acta*, 180: 509, 2013.

DENG, B.; QIN, X.; XIAO, Y.; WANG, Y.; YIN, H.; XU, X. & SHEN, C. “Interface of on line coupling capillary electrophoresis with hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry and its application to arsenic speciation in sediment”. *Talanta*, 109: 128, 2013.

DERRINGER, G. & SUICH R, J. “Simultaneous optimization of several response variables”. *Journal of Quality Technology*, 12: 214, 1980.

DOS PASSOS, A. S.; NERI, T. S.; MACIEL, M. V.; ROMAO, I. L. D. & LEMOS, V. A. “Determination of arsenic in chicken feed by hydride generation atomic absorption spectrometry after pre-concentration with polyurethane foam”. *Food Additives and Contaminates part A-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk*, 29 (11): 1689, 2012.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. & NAMIESNIK, J. “The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices”. *Trends in Analytical Chemistry*, 50: 78, 2013.

GHEISARI, M. M.; TALEBI, S. M. & SABER-TEHRANI, M. “Simultaneous determination of arsenic (III) and arsenic (V) in atmospheric particulate matter by electrically heated quartz hydride-generation atomic absorption spectrometry”. *Asian Journal of Chemistry*, 24 (5): 2253, 2012.

GRINBERG, P.; TAKASE, I. & CAMPOS, R. C. “Characterization and vapour phase interference studies of a flame heated holed quartz T-tube as atomization cell hydride generation atomic absorption spectrometry”. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14: 827, 1999.

GUERRA, M. B. B.; CARAPPELLI, R.; MIRANDA, K. NOGUEIRA, A. R. A. & PEREIRA-FILHO, E. R. “Determination of As and SB in mineral waters by fast

- sequential continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry". *Analytical Methods*, 3: 599, 2011.
- GUILHERME, L. R. G. "Causas da baixa fertilidade". *DBO Agrotecnologia*, 2: 6, 2005.
- HARTLEY, T. N.; MACDONALD, A. J.; MCGRATH, S. P. & ZHAO, F. J. "Historical arsenic contamination of soil due to long-term phosphate fertiliser applications". *Environmental Pollution*, 180: 259, 2013.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Sala de Imprensa. Disponível em:
<http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticia&id=1&busca=1&idnoticia=2392>. Acesso em 20 de outubro de 2013.
- ILANDER, A. & VAISANEN, A. "The determination of antimony and arsenic concentrations in fly ash by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Analytica Chimica Acta*, 689: 178, 2011.
- JIAO, W.; CHEN, W.; CHANG, A. C. & PAGE, A. L. "Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers application: A review". *Environmental Pollution*, 168: 44, 2012.
- KANE, P. F. & HALL Jr., W. L. "Determination of arsenic, cadmium, cobalt, chromium, lead, molybdenum, nickel and selenium in fertilizers by microwave digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection: collaborative study". *Journal of the Association of Official Analytical Chemists International*, 89 (6): 1447, 2006.
- KRUG, F. J. *Métodos de Preparo de Amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. Piracicaba, Copiadora Luiz de Queiroz, 2008. p. 340.
- KUMAR, A. R. & RIYAZUDDIN, P. "Chemical interference in hydride-generation atomic atomic spectrometry". *Trends in Analytical Chemistry*, 29 (2): 166, 2010.
- LIMA, A. F.; RICHTER, E. M. & MUÑOZ, R. A. A. "Alternative analytical method for metal determination in inorganic fertilizers based on ultrasound-assisted extraction". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22 (8): 1519, 2011.
- MACEDO, S. M.; JESUS, R. M.; GARCIA, K. S.; HATJE, V.; QUEIROZ, A. F. S. & FERREIRA, S. L. C. "Determination of total arsenic (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG AAS after multivariate optimization based on box-behnken design". *Talanta*, 80: 974, 2009.
- MATOUSEK, T.; CURRIER, J. M.; TROJÁNKOVÁ, N.; SAUDERS, R. J.; ISHIDA, M.C.; GOSZÁLEZ-HORTA, C.; MUSIL, S.; MESTER, Z.; STÝBLO, M. & DEDINA, J. "Selective hydride generation-cryotrapping – ICP-MS for arsenic speciation analysis at picogram levels: analysis of river and sea water reference materials and human bladder epithelial cells". *Journal of analytical atomic spectrometry*, 28 (9): 1456, 2013.
- MOLINA, M.; ABURTO, F.; CALDERÓN, R.; CAZANGA, M. & ESCUDEY, M. "Trace Element Composition of Selected Fertilizers Used in Chile: Phosphorus Fertilizers as a Source of Long-Term Soil Contamination". *Soil and Sediment Contamination*, 18: 497, 2009.
- NACHMAN, K. E.; MIHALIC, J. N.; BURKE, T. A. & GEYH, A. S. "Comparison of arsenic content in pelletized poultry house waste and biosolids fertilizer". *Chemosphere*, 71: 500, 2008.

NZIGUHEBA, G. & SMOLDERS, E. "Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries". *Science of the Total Environment*, 390: 53, 2008.

PASIAS, I. N.; THOMAIDIS, N. S. & PIPERAKI, E. A. "Determination of total arsenic, total inorganic arsenic and inorganic arsenic species in rice and rice flour by electrothermal atomic absorption spectrometry". *Microchemical Journal*, 108: 1, 2013.

PÉTURSDÓTTIR, A. H.; GUNNLAUGSDÓTTIR, H.; JÖRUNDSÓTTIR, H.; MESTROT, A.; KRUPP, E. M. & FELDMANN, J. "HPLC-HG-ICP-MS: a sensitive and selective method for inorganic arsenic in seafood". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404: 2185, 2012.

PISTÓN, M.; SILVA, J.; ZAMBRA, R. P.; DOL, I. & KNOCHEN, M. "Automated method for the determination of total arsenic and selenium in natural and drinking water by HG-AAS". *Environmental Geochemistry and Health*, 34: 273, 2012.

RASMUSSEN, R. R.; HEDEGAARD, R. V.; LARSEN, E. H. & SLOTH, J. J. "Development and validation of an SPE HG-AAS method for determination of inorganic arsenic in samples of marine origin". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403: 2825, 2012.

REZENDE, P.S.; MOURA, P. A. S.; DURÃO Jr., W. A.; NASCENTES, C. C.; WINDMÖLLER, C. C. & COSTA, L. M. "Arsenic and Mercury Mobility in Brazilian Sediments from the São Francisco river basin". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22 (5): 910, 2011.

ROCHA, D. L.; BATISTA, A. D.; ROCHA, F. R. P.; DONATI, G. L. & NÓBREGA, J. A. "Greening sample preparation in inorganic analysis". *Trends in Analytical Chemistry*, 45: 79, 2013.

SHAH, A. Q.; KAZI, T. G.; ARAIN, M. B.; JAMALI, M. K.; AFRIDI, H. I.; JALBANI, N.; BAIG, J. A. & KANDHRO, G. A. "Accumulation of arsenic in different fresh water fish species – potential contribution to high arsenic intakes". *Food Chemistry*, 112: 520, 2009.

SHAHA, A. Q.; KAZIA, T. G.; ARAINA, M. B.; BAIGA, J. A.; AFRIDIA, H. I.; KANDHROA, G. A.; KHANA, S. & JAMALIB, M. K. "Hazardous impact of arsenic on tissues of same fish species collected from two Ecosystem". *Journal of Hazardous Materials*, 167: 511, 2009.

SINGH, V.; BRAR, M. S. SHARMA, P. & MALHI, S. S. "Arsenic in water, soil and rice plants in the Indo-Gangetic plains of north western India". *Communications in soil science and plant analysis*, 41 (11): 1350, 2010.

TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P. & CAMPO, R. C. "A geração química de vapor em espectrometria atômica". *Química Nova*, 25: 1132, 2002.

VANDECASTEELE, C. & BLOCK, C. B. *Modern methods for trace element determination*. Chichester, John Wiley, 1997. p. 330.

VAREJÃO, E. V. V.; BELLATO, C. R.; MELLO, W. V. & FONTES, M. P. F. "Otimização das condições de pré-redução do As (V) em extratos do método BCR para a quantificação de As por HG AAS". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33: 875, 2009.

VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA-FILHO, E. R. & FATIBELLO-FILHO, O. "Planejamento fatorial e superfície

de resposta: otimização de um método para determinação de Ag(I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono”. Química Nova, 34 (5): 825, 2011.

ZHANG, N.; FU, N.; FANG, Z.; FENG, Y. & KE, L. “Simultaneous multi-channel hydride generation atomic fluorescence spectrometry determination of arsenic, bismuth, tellurium and selenium in tea leaves”. Food Chemistry, 124: 1185, 2011.