

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

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS PARA A
DETERMINAÇÃO DE COBRE E ZINCO EM
FERTILIZANTES MINERAIS MISTO POR
ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM
PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MIP OES)**

Suzane C. Fidelis*

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

Orientadora: Prof. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

Técnico de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa BRACELL Celulose

São Carlos outubro de 2022

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Suzane Cristina Fidelis, realizada em 21/10/2022.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira (EMBRAPA)

Prof. Dr. Glauco Ferro Leal (Bracell)

Prof. Dr. Gilberto Batista de Souza (EMBRAPA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”. (Marthin Luther King)

“Ora, àquele que é poderoso para fazer tudo muito mais abundantemente além daquilo que pedimos ou pensamos, segundo o poder que em nós opera”.

AEfésios 3:20

A Deus, meus pais Cesar e Eliana, minha irmã Thais, e sobrinhos

Sofia e André Lucca.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por guiar-me, zelar e direcionar-me no melhor caminho da Tua providência.

À professora Dra. Ana Rita de Araújo Nogueira, por aceitar a orientação, por seus ensinamentos, paciência e acima de tudo sua empatia.

À Bracell - SP, em especial Glaucia Severino de Souza, responsável por minha contratação e incentivo para ingressar no desafiador Mestrado Profissional.

Ao Leandro Jesus Moreira por disponibilizar o dia de trabalho para que essa defesa se concretizasse e por confiar em mim para os próximos desafios.

Aos meus colegas trabalho e pessoais por terem paciência e compreensão neste período.

Aos meus pais por sempre confiarem e investirem em minha educação e formação enquanto cidadã, para alcançar os meus sonhos.

À minha irmã Thais, e meu namorado Dione Mota por sempre me incentivar e se orgulharem.

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

MIP-OES: Microwave-induced plasma optical emission spectrometry

FAAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry

ANDA: Associação Nacional da Difusão de Adubos.

NPK: Nitrogênio; Fósforo e Potássio.

MAP: Fosfato monoamônico.

LOQ: Limite de quantificação.

LOD: Limite de Detecção.

CNA: Citrato Neutro de Amnio.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 4 Moinho de fertilizantes e peneira de 20 mesh (item C).
Amostra moída passante em peneira 20 mesh (item D), amostra retida
em peneira (item E).....- 14 -*
- FIGURA 5 MIP-OES modelo 4200 Agilent, Bracell, Lençóis Paulista
- SP.- 18 -*
- FIGURA 6 Esquema de introdução de amostra, nebulizador e câmara
ciclônica MIP-OES, Agilent 4200 na Bracell-SP.....- 18 -*
- FIGURA 7 Curva de calibração para cobre com faixa de
concentração variando de 2,0 a 16,0 mg kg⁻¹ e R = 0,99991.- 30 -*
- FIGURA 8 Curva de calibração para zinco com faixa de
concentração variando de 0,25 a 4,0 mg kg⁻¹ e R² = 1,0000.- 32 -*

LISTA DE TABELAS

<i>TABELA 1. Fertilizantes empregados nos campos de produção da empresa Bracell.</i>	<i>- 4 -</i>
<i>TABELA 2. Nutrientes e sua fonte fornecedora</i>	<i>- 4 -</i>
<i>TABELA 3. Elementos nutricionais e sua classificação. Adaptado.</i>	<i>- 7 -</i>
<i>TABELA 4 Condições operacionais utilizadas no equipamento MIP-OES 4200.....</i>	<i>- 17 -</i>
<i>TABELA 5 Condições utilizadas após otimização.</i>	<i>- 17 -</i>
<i>TABELA 6 Resultados obtidos para diferentes soluções extratoras.....</i>	<i>- 19 -</i>
<i>TABELA 7 Resultado de concentração média por nutriente encontrada pelo laboratório da Bracell celulose e especificação comercial das amostras utilizadas para avaliação de amostragem.</i>	<i>- 21 -</i>
<i>TABELA 8 Resultados das análises por lote e individual por elemento, comparando amostragem realizada por fornecedor e por colaboradores da empresa.....</i>	<i>- 23 -</i>
<i>TABELA 9 Teste-t: duas amostras em par para médias - Determinação de cobre em amostras com amostragem realizada pela própria empresa de celulose e realizada pelo produtor de adubo.</i>	<i>- 24 -</i>
<i>Tabela 10 Teste-t: duas amostras em par para médias - Determinação de zinco em amostras com amostragem realizada pela própria empresa de celulose e realizada pelo produtor de adubo.</i>	<i>- 25 -</i>
<i>TABELA 11 Frações de massa de Cu e Zn (% m/m) obtidas a partir de amostragem realizada por colaboradores da empresa.....</i>	<i>- 26 -</i>
<i>TABELA 12 Frações de massa de Cu e Zn (% m/m) obtidas a partir de amostragem realizada pelo fornecedor</i>	<i>- 26 -</i>
<i>TABELA 13 Teste-F: duas amostras para variâncias na determinação de cobre.....</i>	<i>- 27 -</i>
<i>TABELA 14 Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes na determinação de cobre.....</i>	<i>- 27 -</i>

<i>TABELA 15 Frações de massa (% m/m) de Cu e resultados obtidos para duas amostras em par para médias - Comparação determinação de cobre da amostra após moagem por FAAS e por MIP-OES.</i>	<i>- 28 -</i>
<i>TABELA 16 Teste F e teste T pra amostras na determinação de cobre por FAAS e MIP-OES, trazendo a conclusão da diferença significativa entre os métodos e assim optando pela escolha do método com melhor resultado analítico.</i>	<i>- 28 -</i>
<i>TABELA 17 Médias dos parâmetros de avaliação para validação de Cobre em MIP-OES (n=5).....</i>	<i>- 30 -</i>
<i>TABELA 18 Recuperação da curva, com solução estoque de 1000 mg.L-1 de Cobre. (n=6).....</i>	<i>- 31 -</i>
<i>TABELA 19 Recuperação da curva, com solução estoque de 1000 mg.L-1 de Zinco. (n=6).....</i>	<i>- 33 -</i>
<i>TABELA 20 Frações de massa de Zn (% m/m) de fertilizante mineral misto comercial. Obtidas com a determinação por FAAS e MIP OES. -</i>	<i>33 -</i>
<i>TABELA 21 Comparação entre as técnicas de determinação MIP-OES e FAAS para cobre e zinco.....</i>	<i>- 34 -</i>
<i>TABELA 22 Recuperação da fortificação em três níveis de curva para Cu e Zn *Resultado referente à amostra moída. **Resultado referente à amostra intermediária.....</i>	<i>- 35 -</i>
<i>TABELA 23 Relação de massa na matéria prima de Cu e Zn.</i>	<i>- 35 -</i>
<i>TABELA 24 Resultados das concentração (% m/m) encontrados pelo laboratório da empresa de celulose Bracell e laboratório externo credenciado pelo MAPA.</i>	<i>- 36 -</i>
<i>TABELA 25 Teste-t para análise de cobre: duas amostras em par para médias.....</i>	<i>- 36 -</i>
<i>TABELA 26 Teste-t para análise de zinco: duas amostras em par para médias.....</i>	<i>- 37 -</i>
<i>TABELA 27 Z-Score individual nas avaliações interlaboratorial. -</i>	<i>38 -</i>

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DE COBRE E ZINCO EM FERTILIZANTES MINERAIS MISTO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MIP OES). Conforme a Associação Brasileira de Silvicultura, na indústria de celulose o eucalipto, introduzido no Brasil em 1904 é a principal matéria prima. Para o bom desenvolvimento destas plantas é necessário o uso de fertilizantes, para suprir suas necessidades nutricionais. Neste enfoque, a determinação de nutrientes tanto nas plantas como nos fertilizantes é uma demanda dos laboratórios de controle de qualidade das indústrias. Os fertilizantes minerais misto, especificamente os micronutrientes cobre e zinco foram objeto do presente estudo. Em parceria com o fornecedor de matéria prima, foram avaliados aspectos relacionados à amostragem, sendo investigada a possibilidade de compactação durante o transporte. A seguir o preparo das amostras foi estudado, com digestões que envolveram frascos abertos e assistidas por radiação micro-ondas. A determinação dos analitos (cobre e zinco) foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). Os equipamentos e materiais necessários para a execução deste projeto foram disponibilizados nos laboratórios da Empresa Bracell, unidade de Lençóis Paulista, interior de São Paulo. A matéria prima responsável por ser a fonte dos micronutrientes cobre e zinco (10 % de cada nutriente) foi disponibilizado pelo fornecedor. O emprego de diferentes soluções extratoras como água régia, ácido sulfúrico e ácido cítrico não apresentou maior efetividade das extrações comparadas ao ácido clorídrico, método recomendado pelo manual de métodos analíticos para fertilizantes do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). O procedimento de digestão por via úmida em sistema aberto em placa aquecedora apresentou valores médios estatisticamente semelhantes (teste t pareado) quando comparados à digestão realizada em sistema

fechado em digestor micro-ondas para o Cu. Porém para o Zn a extração assistida por radiação micro-ondas foi menos efetiva, intuindo-se a possibilidade de problemas relacionados ao programa de aquecimento. Foram analisadas a matriz após moagem (20 mesh) e a porção intermediária (retida em peneira). Testes de adição e recuperação apresentaram teores elevados de recuperação na porção retida na peneira em todas as soluções extratoras estudadas. Os resultados sugerem possível efeito de matriz nas determinações por MIP OES, indicando a necessidade de serem avaliadas novas alternativas de calibração ou uso de padrão interno.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF PROCEDURES FOR COPPER AND ZINC DETERMINATION IN MIXED MINERAL FERTILIZERS BY MICROWAVE-INDUCED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY (MIP OES). In the pulp industry, eucalyptus, introduced in Brazil in 1904, is the main raw material, according to the Brazilian Association of Silviculture. For these plants' good development, fertilizers must be used to meet their nutritional needs. In this approach, the determination of nutrients both in plants and in fertilizers is a demand of industrial quality control laboratories. Mixed mineral fertilizers, specifically the micronutrients copper and zinc, were the object of the present study. In partnership with the raw material supplier, aspects related to sampling were evaluated, and compaction during transport was investigated. Next has studied the sample preparation, with digestions involving open vials and assisted by microwave radiation. The determination of the analytes (copper and zinc) was performed by microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES). The equipment and materials necessary for the execution of this project were made available in the laboratories of Bracell, unit in Lençóis Paulista, in the São Paulo State. The raw material responsible for being the source of copper and zinc (10% of each nutrient) was provided by the supplier. Different extractor solutions such as aqua regia, sulfuric acid, and citric acid did not show greater extractions effectiveness than hydrochloric acid, the method recommended by the manual of analytical methods of the Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Food Supply (MAPA). The wet digestion procedure in an open system on a hot plate presented statistically similar mean values (paired t-test) compared to the digestion performed in a closed system in a microwave digester for Cu. Otherwise, for Zn, the digestion assisted by microwave radiation was less effective, which suggested problems related to the heater program. The matrix after grinding (20 mesh) and the intermediate portion (retained in a sieve)

were analyzed. Addition and recovery tests showed high recovery levels in part had on the sieve in all extractor studied solutions. The results suggest a possible matrix effect in MIP OES determinations, indicating the need to evaluate new alternatives for calibration or the use of an internal standard.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	- 1 -
1.1.	A Empresa Bracell Celulose	- 3 -
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	- 5 -
2.1	Fertilizantes e a sua importância nutricional às plantas.....	- 5 -
2.2	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas: aplicações e novos desafios.....	- 8 -
3.	OBJETIVOS.	- 10 -
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	- 11 -
4.1.	Reagentes e soluções.....	- 11 -
4.2.	Amostras.	- 11 -
5.1	Preparo de amostras.....	- 13 -
5.2	Avaliação de diferentes soluções extratoras.....	- 14 -
5.3	Digestão de cobre e zinco.....	- 15 -
5.3.1	Digestão em placa aquecedora.	- 15 -
5.3.2	Digestão assistida por radiação micro-ondas.	- 15 -
5.3.3	Equipamentos.	- 16 -
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	- 19 -
6.1	Avaliação de diferentes soluções extratoras.....	- 19 -
6.2	Avaliação da amostragem.....	- 20 -
6.3	Avaliação de diferentes tipos de digestão.	- 26 -
6.4	Determinação de Cu e Zn por FAAS e MIP-OES.....	- 28 -
7.	CONCLUSÕES.	- 39 -
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	- 40 -

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é considerado um dos maiores produtores mundiais de grãos e frutas frescas. Para o pleno desenvolvimento e produtividade as espécies vegetais dependem dos nutrientes de plantas que estão presentes no solo quase sempre em quantidade insuficiente, o que leva a prática da adubação, empregando-se os fertilizantes. Tais insumos podem ser definidos como substâncias obtidas natural ou industrialmente e que fornecem às plantas os nutrientes básicos necessários para seu desenvolvimento em diferentes estágios de crescimento. O uso de fertilizantes visa o enriquecimento do solo com elementos necessários para o pleno desenvolvimento dos cultivos, proporcionando aumentos de qualidade e na produtividade. Para a plena produção os vegetais dependem dos macronutrientes (nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) e dos micronutrientes (boro, cloro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco e níquel). Entretanto, na adubação da cultura de eucalipto, emprega-se normalmente o NPK, através das fórmulas de fertilizantes, acrescentando-se os micronutrientes B, Zn, Mn e Cu, pois em determinadas regiões os solos brasileiros possuem elevados teores de Fe, não sendo normalmente necessária sua adição às formulações. [1,2]

Tendo em vista a necessidade de adubação para manter o ciclo de produção e oferta em muitos ramos do setor produtivo, entre os quais o setor industrial de celulose, uma consequência é o aumento do uso de fertilizantes, o que chega a representar de 25 a 40% do custo variável de produção agrícola no país. [3]

A Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA) expõe dados obtidos no ano de 2022 no período de janeiro a junho apresentaram um aumento de 17,4% na produção de fertilizantes comparado com o ano anterior. No mesmo período em 2021 tinha-se registro de 3.247.778 toneladas de produto fabricado. [3]. Um dos componentes da adubação NPK, é o cloreto de potássio,

responsável, o qual o Brasil adquiriu em 2021 o total de 12,8 milhões de toneladas desta fonte, sendo 9,3 milhões de toneladas, ou seja, mais do que a metade, adquirida da Rússia e Bielorrússia, uma vez. O cenário para 2022 é de alta dos valores para este produto, devido à Guerra da Rússia contra a Ucrânia afetar este comércio, inflacionando produtos e congelando o mercado do agronegócio. Portanto, é importante que o Brasil invista em tecnologias e alternativas que supram tais riscos e não afete a sua produção.

Na Indústria de celulose, o *Eucalyptus* é a principal matéria prima, a qual foi introduzida no Brasil em 1904, de acordo com associação brasileira de silvicultura [4]. O plantio de *Eucalyptus* em uma propriedade rural apresenta muitos fatores benéficos, dentre os quais a redução da necessidade de desmatamento das florestas naturais, que são preservadas. É uma fonte de sustentabilidade do uso consciente da terra, com consequências também no ponto de vista econômico, social e ambiental. Recentes desenvolvimentos de sistemas integrados, envolvendo plantio de eucalipto juntamente com pecuária e agricultura (ILPF – integração lavoura, pecuária, floresta), têm demonstrado melhora no desempenho produtivo e reprodutivo dos animais com o plantio de pastagens juntamente com o eucalipto, agregando valor econômico nas propriedades rurais através da exploração da madeira e da pecuária. [4,5]

Como qualquer cultura, a produção de *Eucalyptus* necessita de adequadas condições de manejo e adubação, dentre as quais envolvem a avaliação da fertilidade do solo para a devida suplementação, caso necessário. Especificamente para o plantio é feita fertilização no solo. De uma maneira geral, a adubação de maneira correta traz benefícios para a produtividade do eucalipto e a qualidade de sua madeira, como por exemplo, a correta adubação com fertilizantes NPK reduz ou permanece constante a produtividade desta cultura. Se realizada de maneira incorreta há possibilidade de problemas nutricionais comuns como toxicidade e desequilíbrio nutricional [6,7].

1.1.A Empresa Bracell Celulose

A Bracell iniciou sua história no Brasil em 2003, com a aquisição da BSC (Bahia Specialty Cellulose) e da Copener (Florestal) na Bahia. Em agosto de 2018, foi realizada a aquisição da Lwarcel Celulose em São Paulo. Além dessas citadas, há outras unidades de produção e escritórios de vendas na Ásia, Europa e América do Norte.

A empresa investe em tecnologia e pesquisa, buscando oferecer aos seus clientes produtos de alta qualidade, respeitando sempre o meio ambiente. Possui sistema integrado de gestão certificado, com as principais normas internacionais que regem o setor e orientam as operações industriais e florestais. Possui ainda uma base selecionada de materiais genéticos de *Eucalyptus* que são recomendados para o plantio, respeitando sempre o meio ambiente, conforme as legislações ambientais nacionais e vigentes.

A correção nutricional do solo é realizada a partir de adubação balanceada com base em resultados de análises de fertilidade do solo. As mudas recebem os cuidados para o plantio, que podem ser manual ou mecânico, respeitando os critérios técnicos e ambientais para que as plantas se desenvolvam com qualidade.

O controle de qualidade dos fertilizantes mineral misto adquirido comercialmente iniciou seu processo de implementação em julho de 2019, no laboratório de controle de processo, qualidade e meio ambiente (CPQ-MA) na unidade localizada em Lençóis Paulista, interior de São Paulo. Neste período, investimentos vêm sendo feitos na construção e aquisição de equipamentos e também para a validação, otimização de resultados e tempo de análise, seguindo a legislação vigente do manual de métodos analíticos e instruções normativas IN 53/2013 e IN 39/2017 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento nos critérios de aceitação para os teores de nutrientes.

A Bracell conta com uma equipe de especialistas na área florestal responsáveis pelas necessidades de suas florestas, em constante observação até a colheita da matéria prima. Sendo assim, é acordada e estruturada a demanda e a necessidade de adubações segundo especificações, como apresentado nas Tabelas 1 e 2.

TABELA 1. Fertilizantes empregados nos campos de produção da empresa
Bracell.

Fórmula
09-27-09+4,5%S+0,25%B+0,5%Cu+1,0%Zn
13-24-13 +2,0%S+0,20%B+0,4%Cu+0,8%Zn
14-14-14 +2,5%S+0,5%B+0,5%Cu+0,8%Zn

TABELA 2. Nutrientes e sua fonte fornecedora

Nutriente	Fonte Fornecedora
Nitrogênio e Fósforo	MAP*
Potássio	Cloreto de Potássio
Enxofre	Sulfato de Amônio
Boro	Ulexita
Cobre e Zinco	Oxisulfato de Cobre

*MAP: Fosfato Monoamônico

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fertilizantes e a sua importância nutricional às plantas.

Segundo as definições por lei, fertilizantes são substâncias que podem ser minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, sendo fontes fornecedoras de nutrientes [8]. São considerados um dos principais insumos agrícolas, que apresentam a capacidade de reposição de elementos às plantas quando os mesmos que se tornam escassos no solo [9].

Para a classificação desse insumo e suas diferentes características e aplicações o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento propõe a descrição para cada tipo de fertilizante encontrado regulamentado em lei [8].

Cada elemento tem a sua particularidade para o desenvolvimento das plantas, como por exemplo, cálcio e sua participação da síntese da parede celular na fase de desenvolvimento do *Eucalyptus*. Quando sua deficiência é observada, reduz concentração de lignina e o comprimento das fibras. A deficiência de cálcio é comum ocorrer quando há elevados teores para nitrogênio e água [10,11].

O potássio participa fase de rustificação no final do ciclo de produção das mudas (aproximadamente 75-95 dias), a deficiência desse nutriente pode ocasionar queda da produtividade da cultura, atrapalhando seu desenvolvimento vegetativo com aumento de brotas laterais, por exemplo. É possível observar nos materiais genéticos a relação positiva de holocelulose com a aplicação de potássio. Já a sua deficiência pode ocasionar ataque de lagartas desfolhadoras [12,13].

Assim como a deficiência de potássio, a deficiência de boro, pode ser motivo para o ataque das pragas desfolhadoras. Por outro lado o seu excesso pode vir a possibilitar ataque de fungos patógenos secundários, gerando toxicidade e podendo matar a muda [11].

A deficiência de ferro e manganês pode causar clorose na planta e seu excesso pode gerar toxicidade [11].

A deficiência de boro é responsável por sintomas como clorose nas margens da folha seguida da necrose das gemas apicais e degenera o tecido meristemático, ocasionando má formação de folhas e caule. A demanda do tipo de solo irá influenciar diretamente na presença ou ausência do nutriente [14].

Os micronutrientes são consumidos em pequenas quantidades pelas plantas, mas a sua deficiência pode ocasionar perdas da produtividade e da qualidade em diferentes culturas, problemas como clorose, que é o amarelamento e necrose das folhas na situação de deficiência de zinco [15, 16].

Para a planta propriamente dita há fatores limitantes em seu crescimento como temperatura, água e nutrientes, onde os dois últimos são os mais importantes na produtividade florestal. Também há fatores não manejáveis como o sol e CO₂ da atmosfera [11].

A eficiência dos quelatos, que são compostos ligantes com mais de um sítio de reação para um íon metálico, são aplicados ao solo pode ser entre duas a cinco vezes maiores por unidade de micronutriente do que as fontes inorgânicas. Segundo o autor, essa maior eficiência ocorre porque os agentes quelantes controlam as reações do íon metálico, o que impede a sua entrada em reações químicas das quais participariam normalmente. Desta forma, o Zn na forma de quelato não sofreria as reações de insolubilização no solo. [17]

Para o desenvolvimento de uma planta, há 17 nutrientes mapeados para a essencialidade do seu crescimento, sendo 14 elementos minerais, obtidos a partir do solo e o carbono, hidrogênio e oxigênio que são obtidos através da água e ar, os minerais são classificados como macronutrientes primários, secundários e micronutrientes como na Tabela 3. [18]

TABELA 3. Elementos nutricionais e sua classificação. Adaptado.

Classificação	Elemento Mineral
Macronutriente Primário	Nitrogênio (N), Fósforo (P), Potássio (K).
Macronutriente Secundário	Enxofre (S), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg).
Micronutriente	Boro (B), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Molibdênio (Mo), Cloro (Cl) e Níquel (Ni).

Os nutrientes classificados como micronutrientes são aqueles usados no manejo em menor quantidade, porém são importantes nos processos metabólicos no desenvolvimento da cultura. [18]

Para a nutrição e desenvolvimento de uma planta os elementos fundamentais para seu crescimento foram classificados em ciclos. A adubação com fertilizantes é utilizada como uma alternativa para reposição adequada de nutrientes e evitar o possível déficit nutricional. [19,20]

De maneira mais detalhada dentro das necessidades nutricionais das plantas, na literatura é possível encontrar sobre a Lei dos Mínimos, proposta no século XIX, que tem como fundamento a limitação do crescimento da planta pelo seu elemento mais escasso. Tempos mais tarde, esse conceito foi representado com um barril, onde cada tábua do mesmo é um fator essencial para o crescimento da planta, sendo a menor tábua o seu fator limitante, conhecida como Lei do Mínimo. [21]

2.2 Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas: aplicações e novos desafios

A mecânica quântica responsável por descrever o deslocamento dos fótons traz princípios como o quantum, onde $E=h.v$ onde é possível ser observado que a energia absorvida pelos átomos passa para um nível excitado ele tende a voltar ao seu estado fundamental emitindo energia. O princípio da técnica de espectrometria é definido na transferência eletrônica de um nível de energia mais elevado, denominado como E1, para um nível menor, denominado como E2. Essa diferença é dividida pela constante de Planck. A frequência dessa radiação emitida pode ser observada na descrição matemática energética descrita na equação. [1,23]

Equação 1

$$\nu = \frac{(E1 - E2)}{h}$$

Os plasmas são denominados pelas descargas elétricas em gases com ionização parcial e elétrons livres transferindo energia. [24]

Desde a década de 1950, a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) vem sendo utilizada como fonte alternativa de atomização e excitação em espectrometria de emissão óptica para determinações elementares. [38]

Nessa técnica, as micro-ondas que operam numa frequência de GHz, são usadas como fonte de emissão e o plasma é gerado pela ionização do gás do plasma que ocorre a partir da introdução de elétrons no gás por meio de um material elétrico condutivo e resistente ao calor. Diversas aplicações analíticas têm sido desenvolvidas empregando o MIP OES em diferentes amostras e de uma forma geral, estes procedimentos apresentam características satisfatórias frente às

medidas por ICP OES, tais como: determinações multi-elementares, sensibilidade e baixos limites de detecção e segurança operacional. [38]

Técnicas como MIP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por argônio (ICP OES) e espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) para determinar Cu, Fe, Mg e Zn podem ser empregadas para determinação destes metais em matrizes complexas, como ração animal e fertilizantes, por exemplo. [38]

SIMMONS e colaboradores (2013) definiram a pressão do gás de nebulização e a posição de visualização como parâmetros instrumentais a serem otimizados para cada analito. Os resultados obtidos permitiram aos autores verificar que o desempenho analítico das medidas conduzidas por MIP OES foram semelhantes às obtidas por ICP OES. O uso de N₂ como gás favorece o emprego do MIP OES como técnica analítica alternativa e econômica, pois o nitrogênio é gerado a partir de um compressor de ar. [25]

Trabalhos recentes compararam diferentes alternativas de determinação para métodos analíticos em matrizes complexas, entre elas o fertilizante mineral com o emprego de técnicas espectroscópicas como MIP OES. A eliminação de interferentes e a determinação de maneira multielementar usando o MIP OES apresenta-se como alternativa interessante e econômica, confirmando a possibilidade do emprego desta técnica. Estratégias de calibração ampliam a possibilidade de emprego do MIP OES em amostras complexas como os fertilizantes, possibilitando aumento de velocidade analítica com baixos custos operacionais, motivando mais uma vez o setor industrial se interessar e buscar sua aplicação. [27,28]

3. OBJETIVOS.

Avaliar alternativas analíticas para o preparo e desenvolvimento de procedimentos para a determinação de cobre e zinco em fertilizantes minerais misto por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).

4. MATERIAL E MÉTODOS.

Os equipamentos e materiais necessários para a execução deste projeto foram disponibilizados pelos laboratórios da Empresa Bracell, unidade de Lençóis Paulista, interior de São Paulo.

4.1. Reagentes e soluções.

Reagentes e soluções utilizados são de grau analítico de alta pureza e água deionizada de sistema Milli-Q Merck® IQ 7000 (Millipore) a 18MΩ cm de resistividade foi empregada para o preparo das soluções.

Para a construção das curvas analíticas foram realizadas diluições a partir de soluções de padrão certificado NIST (Qhemis®, Santa Catarina, Brasil) com concentração de 1000 mg L⁻¹ dos elementos de cobre e zinco.

Reagentes para laboratório foram utilizados no preparo das soluções necessárias para extração, como Citrato Neutro de Amônio pureza 97% da marca Sigma Aldrich®, ácido cítrico 95% da marca Merck®; ácido clorídrico 37% grau p.a da marca Merck®, ácido sulfúrico 745 Sigma Aldrich® 95-98% e ácido nítrico Qhemis® grau p.a. 65%.

4.2. Amostras.

As amostras utilizadas foram fornecidas através da fábrica de celulose Bracell, localizada na cidade de Lençóis Paulista, no interior de São Paulo, com parceria do seu fornecedor de insumo direto e produtor de fertilizante mineral de grânulos misto que atende à especificação definida por especialista em função das demandas de campo e produção.

Amostragem

Para a amostragem dos lotes de fertilizante mineral misto em grânulos, a empresa produtora de celulose segue a Instrução Normativa número 39 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para alcançar

máxima representatividade dos bags recebidos. Assim que é realizada a coleta, essa amostra segue para o laboratório para posterior análise física e química.

As amostras recebidas diretamente do fornecedor foram coletadas assim que o fabricante finalizou a produção do lote na misturadeira para os big bags, como exemplificado (Figura 1).

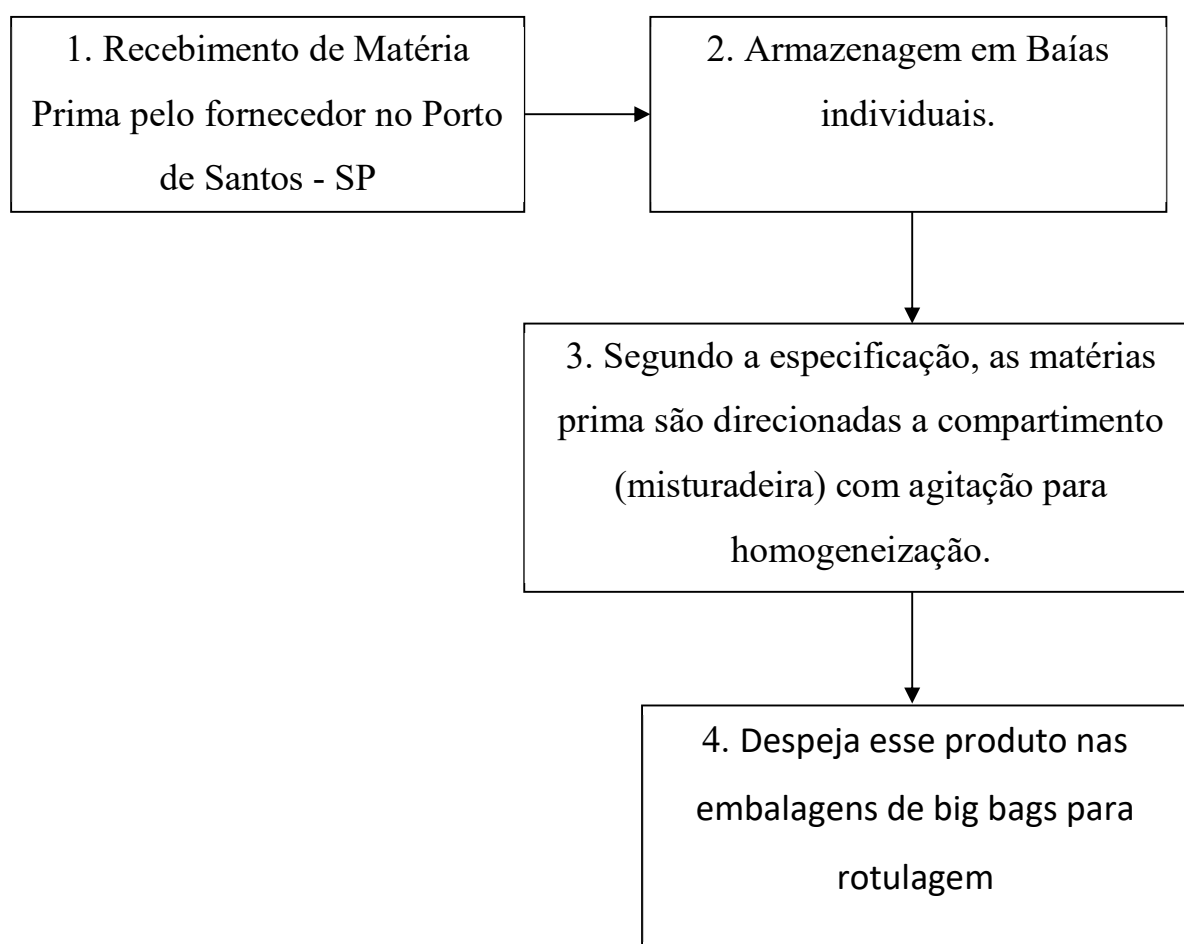


FIGURA 1 Fluxo do fornecedor de fertilizante parceiro da empresa Bracell.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

5.1 Preparo de amostras.

As amostras foram quarteadas em quarteador Tipo Jhones (Figura 2 item A). Após o quarteamento, uma parcela ou alíquota de amostra reduzida neste quarteador foi destinada às análises físicas de granulometria, realizadas em peneirador com peneiras com agitação máxima por 5 minutos e velocidade de 15000 rpm (Figura 3, item B). Uma segunda alíquota da amostra quarteada foi destinada às análises químicas.



FIGURAS 2 E 3 Quateador tipo Jhones (item A) e agitador de peneiras (item B).

As amostras para análises químicas foram moídas em moinho para fertilizantes, e passaram por uma única vez na etapa de moagem (Marconi, Piracicaba, SP) com motor universal de 650 watts e rotação de 27000 rpm por 4 segundos (Figura 4, item C). Após moagem as amostras passaram em peneira número 20 mesh, em conformidade com o estabelecido pelo MAPA. Todo o

material que passou pela peneira, assim como a parcela de amostra retida foram etiquetadas e destinadas às análises químicas (Figura 4, itens D e E). [15,16]

Essa amostra contendo a aliquota passante em peneira de 20 mesh e outra aliquota de material retida na peneira, ou seja, não passante, foram analisadas separadamente desde a etapa de extração até a determinação dos analitos e avaliação dos dados.

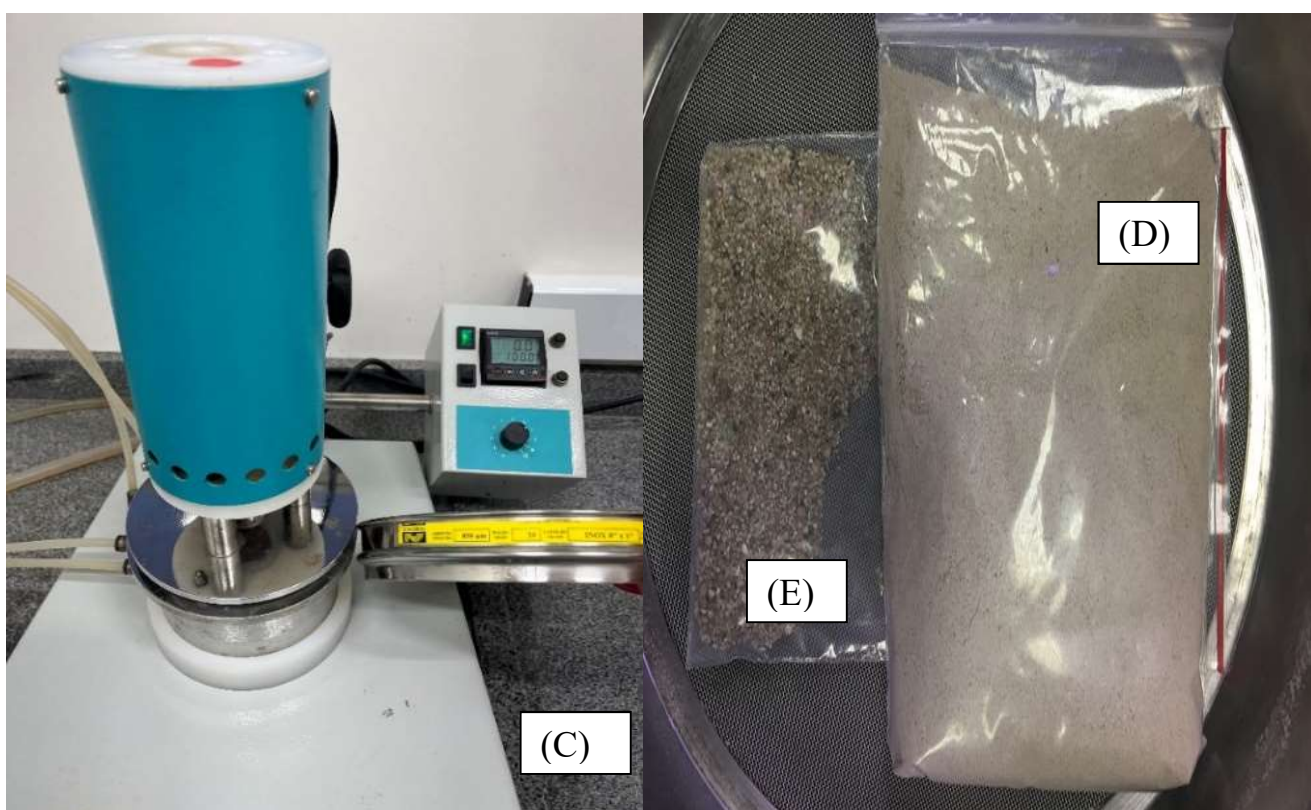


FIGURA 1 Moinho de fertilizantes e peneira de 20 mesh (item C). Amostra moída passante em peneira 20 mesh (item D), amostra retida em peneira (item E).

5.2 Avaliação de diferentes soluções extratoras.

Inicialmente, durante a implementação das análises de laboratório para o controle de qualidade de fertilizantes, foi avaliado diferentes soluções de extração para teste de eficiência analítica na extração de cobre.

Essa digestão foi realizada em chapa de aquecimento, e em duplicata para uma amostra de fertilizante mineral misto depois de realizada

moagem e classificação em peneira 20 mesh. O tempo até a redução da extração foi de aproximadamente 70 minutos com temperatura de 180°C.

As soluções utilizadas foram: ácido clorídrico concentrado a 37% grau p.a da marca Merck®, ácido sulfúrico 745 Sigma Aldrich® 95-98%, ácido nítrico Qhemis® grau p.a. 65%. Também foram testadas soluções de ácido cítrico com diferentes concentrações 20 e 50 % (m/v); solução de citrato neutro de amônio nas respectivas proporções 1+9 e 1:1 (v/v) e água régia. As soluções de extração citrato neutro de amônio (CNA) e ácido cítrico são citadas no manual de análise de fertilizantes para extração de micronutrientes.

5.3 Digestão de cobre e zinco.

Para avaliação da eficiência de digestão foram propostos experimentos em sistema aberto em placa de aquecimento com controle de temperatura e em digestor micro-ondas, ambas as técnicas de acordo com o manual de métodos analíticos proposto pelo MAPA (2017).

5.3.1 Digestão em placa aquecedora.

A digestão em chapa de aquecimento foi realizada como descrito a seguir. Massa de 1,5000 g de amostra em Becker de vidro, em seguida foram adicionados 10 mL de HCl concentrado. A solução foi transferida para chapa de aquecimento e aquecida até quase secura., a uma temperatura de aproximadamente 110°C. Em seguida foram adicionados 20 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹ e novamente aquecida até o início da ebulição. Após resfriamento, a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo com 80g/m² de gramatura e < 0,1% de cinzas e o filtrado foi posteriormente transferido para balão de 100 mL e e adicionada água ultrapura até o menisco.

5.3.2 Digestão assistida por radiação micro-ondas.

A digestão assistida por radiação micro-ondas foi realizada pesando-se 0,5000 g de amostra diretamente nos frascos de PTFE modificado do forno

micro-ondas. A seguir foram adicionados 10 mL de HCl e transferidos para o rotor do equipamento. O aquecimento foi realizado de acordo com o seguinte programa determinado: 30 minutos total em sistema fechado, sendo 10 minutos iniciais rampa de aquecimento até atingir a temperatura de 180°C e mantido por 15 minutos, para que logo após a sua finalização alcance o seu resfriamento, 5 minutos e assim a liberação de acesso ao digestor. Após resfriamento a solução foi transferida para balão volumétrico de 100 mL e transferido para balão de 100 mL e adicionada água ultrapura até o menisco. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

5.3.3 Equipamentos.

Espectrômetro de Absorção Atômica por chama da marca *Varian FAAS 240*, sem amostrador automático. Para a determinação de cobre foi utilizado comprimento de onda 324,7 nm e para zinco 213,9 nm.

Espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (4200, *Agilent Technologies*, Melbourne, Austrália) com gerador de N₂ modelo 4107 (*Agilent Technologies*) e bomba peristáltica de 5 canais, e nebulizador *OneNeb 2*.

Nas tabelas 4 e 5, são apresentadas as condições operacionais e parâmetros utilizados para cada analito. Foi utilizado o recurso de otimização automática oferecido pelo software *MPExpert*, visando buscar a melhor posição de visualização do plasma e vazão do gás de nebulização com o padrão de 0,50 mg/kg de Cu e Zn, com autocorreção de *Background* e calibração linear.

TABELA 4 Condições operacionais utilizadas no equipamento MIP-OES 4200.

Condições MIP-OES	
Replicatas	3
Velocidade da bomba (rpm)	15
Tempo de integração (s)	10
Tempo de estabilização (s)	15
Autoamostrador	Agilent SPS 4

TABELA 5 Condições utilizadas após otimização.

	Cu	Zn
Comprimento de onda (nm)	217.895	481.053
Correção de sinal de fundo	Auto	Auto
Calibração	Linear	Linear
Tempo de leitura (s)	3	3
Posição de observação do plasma	-10	0
Fluxo de nebulização (L/min)	0,8	0,3



FIGURA 2 MIP-OES modelo 4200 *Agilent*, Bracell, Lençóis Paulista - SP.

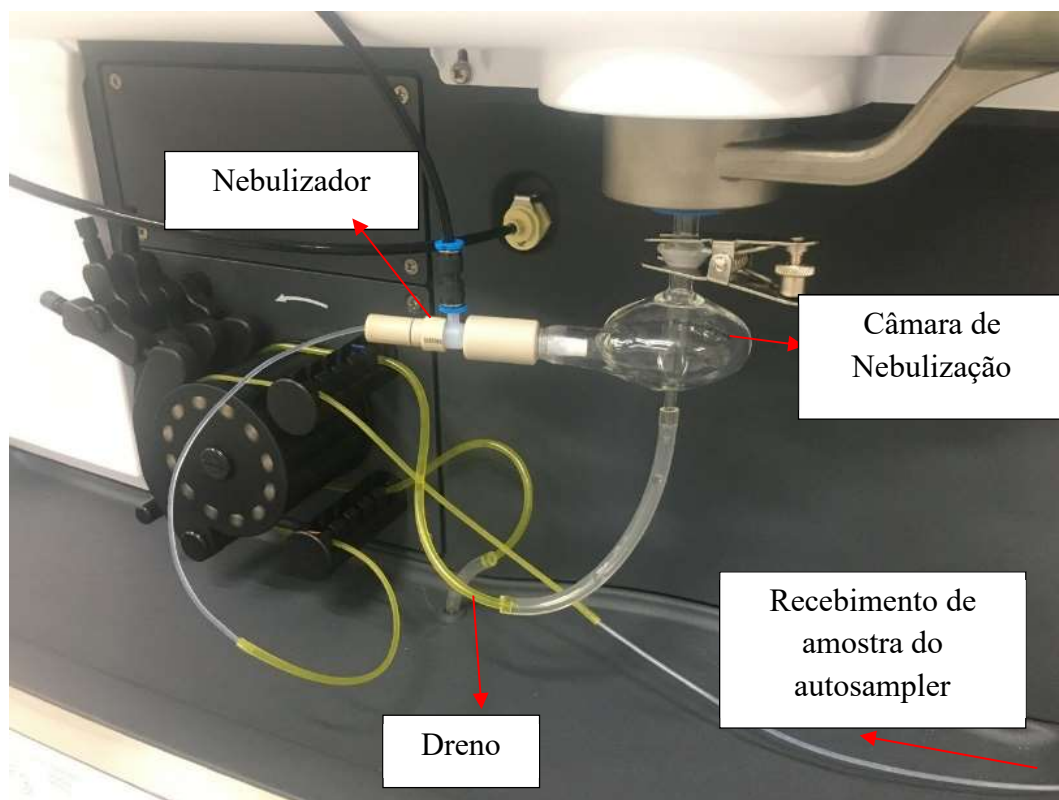


FIGURA 3 Esquema de introdução de amostra, nebulizador e câmara ciclônica MIP-OES, *Agilent* 4200 na Bracell-SP.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Avaliação de diferentes soluções extratoras

Na tabela 6 são apresentados os resultados prospectivos efetuados para avaliar diferentes soluções extratoras, conforme descritas no item 5.2 referente à Material e Métodos.

A avaliação de diferentes soluções extratoras, foi uma proposta inicial na implementação dos métodos no laboratório, antes de iniciar o projeto de mestrado profissional. Foi colocada em foco a hipótese, após estudos dos anexos do manual de métodos analíticos para fertilizantes e calcário do MAPA propor o uso de tais soluções como alternativas para a extração desses elementos. Por ter sido uma avaliação rápida e inicial, a mesma foi realizada em unicata, devido às limitações do laboratório e apenas para conclusão de melhor eficiência de extração dos ácidos orgânicos como observado.

TABELA 6 Resultados obtidos para diferentes soluções extratoras.

Solução Extratora	Cobre (%)
Citrato Neutro de Amônio 1+9 (m/v)	0,19
Citrato Neutro de Amônio 1+9 (m/v)	0,22
Ácido Nítrico p.a 65%	0,33
Ácido Cítrico 20% (m/v)	0,19
Ácido Cítrico 50% (m/v)	0,18
Ácido Clorídrico p.a 37%	0,33
Ácido Sulfúrico p.a 95-98%	0,29
Água Régia	0,30

6.2 Avaliação da amostragem

Foi realizada avaliação da amostragem e possíveis interferências como compactação do grânulo durante a logística de transporte no big bag, que possivelmente poderia causar variações e erros de representatividade na amostragem.

A avaliação desta proposta foi realizada após alinhamento com o fornecedor do fertilizante utilizado no estudo. O procedimento para a avaliação dessa avaliação foi realizado em laboratório externo, credenciado pelo MAPA, o qual foi enviado a amostragem feita pelo próprio fabricante do adubo seguindo a IN39. A mesma amostragem foi enviada ao laboratório de controle de qualidade da Bracell-SP para as mesmas determinações e comparações.

Este mesmo lote de produto foi amostrado seguindo a mesma instrução normativa, IN 39, proposta pelo MAPA, e este procedimento foi realizado pelos colaboradores Bracell nas respectivas fazendas, com a carga compactada após o transporte e descarga no local de aplicação. Esta amostra foi analisada pelo laboratório de controle de qualidade da Bracell, com a intenção de verificar a possível interferência de compactação durante o período de transporte de carga.

A avaliação foi feita com amostras em duplicata, com diferentes formulações de fertilizante. As amostras foram submetidas à digestão em placa aquecedora e os respectivos analitos de interesse foram determinados por MIP OES. Tal método de extração foi utilizado devido a possibilidade instrumental do laboratório até o momento desta etapa de validação referente à amostragem.

Diante da técnica de determinação, o laboratório de controle de qualidade conta com o MIP-OES 4200 *Agilent* onde foi otimizado seus métodos para encontrar as melhores condições de análise para cada analito de interesse. O elemento cobre apresentou melhor otimização instrumental no comprimento de onda 217,895 nm e o zinco 481,053 nm, tais comprimentos foi escolhido devido

pois apresentaram métodos com menor interferência de calibração e determinação dos resultados. Os resultados definidos para a operacionalização do MIP OES estão descritos anteriormente na tabela 5 deste documento.

Os resultados dos outros diferentes nutrientes determinados entre a avaliação de amostragem realizada por funcionários da empresa Bracell e a amostragem realizada pelo fornecedor do insumo foram comparados, sendo definido como adequado as variações analíticas (física e química) de desvios inferiores a 20%, tal critério foi estabelecido segundo alinhamento entre as gerências das áreas envolvidas da empresa, representadas pela área florestal, controle de qualidade e setor de suprimentos visando o critério que atenderia à companhia. Foram avaliadas no total 12 amostras diferentes de fertilizante mineral misto em grânulos.

A etapa analítica foi realizada em duplicata por coleta (ou por amostra), ou seja, duplicata da análise de amostragem realizada pelo fornecedor do produto, antes de sofrer impacto de logística e análise em duplicata da mesma amostra, onde a coleta foi realizada pelo colaborador da empresa de celulose após o possível impacto de transporte, logo uma mesma amostra teve total de 4 análises autênticas, realizadas individualmente do início da amostragem até às determinações químicas.

Na tabela 7 é possível observar que as amostras apresentam diferentes formulações de fertilizante em percentual por nutriente, atendendo às necessidades das florestas de controle da empresa de celulose.

TABELA 7 Resultado de concentração média por nutriente encontrada pelo laboratório da Bracell celulose e especificação comercial das amostras utilizadas para avaliação de amostragem.

Amostra	Média do percentual de nutriente por Laboratório Bracell							Especificação do Produto						
	N	P	K	S	B	Cu	Zn	N	P	K	S	B	Cu	Zn
1	9,00	N/A	33,00	3,35	0,79	N/A	N/A	10	N/A	35	2,8	0,8	N/A	N/A
2	24,50	N/A	11,50	2,30	0,9	N/A	N/A	22	N/A	12	2,5	1	N/A	N/A
3	21,50	N/A	18,50	2,60	0,75	N/A	N/A	19	N/A	19	2,5	0,8	N/A	N/A
4	13,50	N/A	29,50	3,30	0,78	N/A	N/A	14	N/A	28	2,5	0,8	N/A	N/A
5	N/A	N/A	47,50	N/A	1,2	N/A	N/A	N/A	N/A	54	N/A	1	N/A	N/A
6	12,50	23,00	13,00	3,00	0,32	0,40	0,33	13,00	24,00	13,00	2,80	0,25	0,5	0,50
7	12,00	25,00	15,00	2,70	0,20	0,50	0,30	13,00	24,00	13,00	2,80	0,25	0,5	0,50
8	14,00	24,00	11,50	2,90	0,35	0,41	0,37	13,00	24,00	13,00	2,80	0,25	0,5	0,50
9	14,50	23,50	14,00	4,55	0,30	0,23	0,50	13,00	24,00	13,00	2,80	0,25	0,5	0,50
10	10,00	28,00	9,00	4,50	0,30	0,60	0,50	10,00	N/A	35,00	4,50	0,20	N/A	N/A
11	21,00	N/A	18,00	2,90	0,60	N/A	N/A	19,00	N/A	10,00	2,00	1,00	N/A	N/A
12	14,00	23,50	13,00	3,45	0,31	0,44	0,44	13,00	24,00	13,00	2,80	0,25	0,5	0,50

As análises foram realizadas, portanto em laboratório credenciado pelo MAPA e pelo laboratório da Bracell, os resultados foram avaliados e comparados diante do desvio aceitável de até 20% de variação para cada nutriente. Os resultados obtidos diante das análises dos dois laboratórios foram avaliados e calculados seu coeficiente de variação por elemento de interesse e são apresentados na tabela 8 a seguir. É possível observar desvio maior que 20% para as amostras 8, 9 e 12 para o nutriente de enxofre: 22,6%, 26,5% e 20,6% respectivamente. Para o elemento cobre as amostras 2 e 7 apresentaram variação de 30,1% e 33,66%. Logo, dentro da sequência de amostras expostas à avaliação de amostragem, das 6 identificações onde sua especificação apresenta o cobre na composição 2 apresentaram diferenças analíticas diante da variável de amostragem. Os demais elementos apresentaram resultados dentro do limite de tolerância, ou seja, menor que 20%.

TABELA 8 Resultados das análises por lote e individual por elemento, comparando amostragem realizada por fornecedor e por colaboradores da empresa.

Amostra	CV(%) da análise por nutriente						
	N	P	K	S	B	Cu	Zn
1	0,0	-	0,0	14,1	1,8	-	-
2	5,4	0,0	10,9	0,0	8,5	30,1	0,0
3	3,2	-	5,9	2,8	14,1	-	-
4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	-	-	1,0	-	1,1	-	-
6	3,7	-	3,7	14,1	8,8	-	-
7	10,9	0,0	5,4	5,9	8,5	33,6	12,4
8	5,1	-	7,6	22,6	7,1	-	-
9	5,4	2,9	0,0	26,5	2,8	3,5	7,1
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11	0,0	-	0,0	0,0	0,0	-	-

12 0,0 2,9 0,0 20,6 8,5 8,8 8,8

Nas tabelas 9 e 10 estão destacados o comportamento das médias dos resultados obtidos especificamente para Cu e Zn utilizando amostragem própria da empresa, para especificação de cobre de 0,5% e zinco 0,5%, onde o limite de aceitação deve ser maior ou igual a 0,38% para cada um destes elementos na formulação do produto. Limite este de aceitação proposto pela legislação vigente do manual analítico para análises de fertilizantes, MAPA, na seção de critérios de aceitação e conformidade de fertilizantes, destacando produto conforme quando o mesmo apresenta deficiência máxima de 30% do nutriente analisado.

Foi realizado teste t para duas amostras em par para médias para observação dos dados com intervalo de confiança de 95%. Os testes para ambas determinações, apresentaram forte correlação em sentido positivo segundo valores obtidos da Correlação de Pearson, para cobre 0,79150896 e para zinco 0,906049236.

Quando analisado o valor T obtido em intervalo de confiança de 95% podemos observar que não há diferença significativa. Para cobre foi encontrado valor-T 0,95 e valor-p 0,366 com graus de liberdade igual a 9.

TABELA 9 Teste-t: duas amostras em par para médias - Determinação de cobre em amostras com amostragem realizada pela própria empresa de celulose e realizada pelo produtor de adubo.

	EMPRESA	FORNECEDOR
Média	0,46333333	0,391666667
Variância	0,01430667	0,019656667
Observações	6	6
Correlação de Pearson	0,79150896	

Hipótese da diferença de média	0
gl	5
Stat t	2,03839549
P(T<=t) uni-caudal	0,0485335
t crítico uni-caudal	2,01504837
P(T<=t) bi-caudal	0,097067
t crítico bi-caudal	2,57058184

Tabela 10 Teste-t: duas amostras em par para médias - Determinação de zinco em amostras com amostragem realizada pela própria empresa de celulose e realizada pelo produtor de adubo.

	EMPRESA	FORNECEDOR
Média	0,403333333	0,406666667
Variância	0,006266667	0,009506667
Observações	6	6
Correlação de Pearson	0,906049236	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	5	
Stat t	-0,19316685	
P(T<=t) uni-caudal	0,427214933	
t crítico uni-caudal	2,015048373	
P(T<=t) bi-caudal	0,854429866	
t crítico bi-caudal	2,570581836	

Quando analisado o valor T obtido em intervalo de confiança de 95% podemos observar que não há diferença significativa. Para zinco -0,07 foi encontrado valor-T 0,95 e valor-p 0,950 com graus de liberdade igual a 9.

TABELA 11 Frações de massa de Cu e Zn (% m/m) obtidas a partir de amostragem realizada por colaboradores da empresa.

Lote	% Cu	Nominal* Cu (%)	% Zn	Nominal Zn (%)
1	0,48	0,5	0,33	0,5
2	0,50	0,5	0,30	0,5
3	0,50	0,5	0,40	0,5
4	0,24	0,5	0,48	0,5
5	0,60	0,5	0,50	0,5
6	0,46	0,5	0,41	0,5

Na tabela 12 são apresentados os resultados em percentual de massa com a amostragem realizada pelo fornecedor, sem impacto de possível compactação de grânulos.

TABELA 12 Frações de massa de Cu e Zn (% m/m) obtidas a partir de amostragem realizada pelo fornecedor

Lote	% Cu	Nominal Cu (%)	% Zn	Nominal Zn (%)
1	0,31	0,5	0,33	0,5
2	0,50	0,5	0,30	0,5
3	0,31	0,5	0,33	0,5
4	0,22	0,5	0,50	0,5
5	0,60	0,5	0,52	0,5
6	0,41	0,5	0,46	0,5

6.3 Avaliação de diferentes tipos de digestão.

Os experimentos que foram submetidos à comparação da variável relacionada à digestão, sendo a primeira descrita no Manual de Métodos Analíticos para Fertilizantes (MAPA, 2017), a qual propõe o uso da chapa de aquecimento como método de extração e a extração assistida por radiação micro-

ondas em meio ácido (HCl p.a). A faixa de aceitação mínima para cada micronutriente de cobre e zinco é 0,38% diante do seu teor comercial de fabricação em 0,50%, essa é a faixa mínima essa segundo os critérios de aceitação dentro das conformidades proposto pelo MAPA, 2017.

A partir de resultados obtidos por essas variáveis é descrito na tabela 13 a seguir o teste F para o parâmetro avaliado em sequência do teste t na tabela 14.

TABELA 13 Teste-F: duas amostras para variâncias na determinação de cobre

	<i>Cu - MW</i>	<i>Cu - Chapa</i>
Média	0,168333333	0,1716667
Variância	0,000296667	5,667E-05
Observações	6	6
gl	5	5
F	5,235294118	
P(F<=f) uni-caudal	0,046648731	
F crítico uni-caudal	5,050329058	

TABELA 14 Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes na determinação de cobre

	<i>Cu - MW</i>	<i>Cu - Chapa</i>
Média	0,168333	0,171667
Variância	0,000297	5,67E-05
Observações	6	6
Hipótese da diferença de média	0	
gl	7	
Stat t	-0,43437	
P(T<=t) uni-caudal	0,338546	
t crítico uni-caudal	1,894579	
P(T<=t) bi-caudal	0,677093	
t crítico bi-caudal	2,364624	

6.4 Determinação de Cu e Zn por FAAS e MIP-OES.

Amostra de fertilizante mineral misto foi digerida em chapa aquecedora e os teores de Cu e Zn foram determinados pelas técnicas de espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS) e por MIP-OES. Na tabela 13 são apresentados os resultados obtidos a partir das análises de uma mesma amostra com especificação comercial de 0,5% em massa de cobre e zinco, realizada com 5 preparos autênticos, e digestão realizada em placa aquecedora seguindo procedimento recomendado pelo Manual de métodos analíticos para fertilizantes (MAPA, 2017).

Também destacado na tabela 14 o teste F seguido do teste t para essas amostras, mostrando diferença significativa entre as variâncias.

TABELA 15 Frações de massa (% m/m) de Cu e resultados obtidos para duas amostras em par para médias - Comparação determinação de cobre da amostra após moagem por FAAS e por MIP-OES.

Cu (%) da amostra pós-moagem	
FAAS	MIP OES
0,09	0,19
0,15	0,21
0,20	0,15
0,07	0,34
0,10	0,12

TABELA 16 Teste F e teste T pra amostras na determinação de cobre por FAAS e MIP-OES, trazendo a conclusão da diferença significativa entre os métodos e assim optando pela escolha do método com melhor resultado analítico.

Teste-F: duas amostras para variâncias - Comparação determinação de cobre da amostra após moagem por FAAS e por MIP-OES.

	Cobre por FAAS	Cobre por MIP OES
Média	0,122	0,202
Variância	0,00277	0,00717

Observações	5	5
gl	4	4
F	0,386331939	
P(F<=f) uni-caudal	0,189692023	
F crítico uni-caudal	0,156537812	
<hr/>		
Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes		
<hr/>		
	Cobre por FAAS	Cobre por MIP OES
Média	0,122	0,202
Variância	0,00277	0,00717
Observações	5	5
Hipótese da diferença de média	0	
gl	7	
Stat t	-1,794245216	
P(T<=t) uni-caudal	0,057927996	
t crítico uni-caudal	1,894578605	
P(T<=t) bi-caudal	0,115855992	
t crítico bi-caudal	2,364624252	

A calibração para ambas as técnicas foi efetuada com solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de cobre e a partir deste obtida uma solução intermediária para as demais soluções preparadas para atender as concentrações do range de curva de calibração.

As curvas foram realizadas seguindo a legislação; em 5 níveis diferentes, para assim consolidar validação dos métodos.

Os comportamentos para as curvas de calibração de cobre estão apresentados na tabela 14, detalhando os itens necessários para a validação e interpretação do método, com faixa de aceitação de 80 a 120%, definido este parâmetro de aceitação segundo guia de validação do procedimento interno do laboratório da empresa. Assim como a Figura 7 é possível observar a visualização da calibração linear obtida experimentalmente. O LOD do cobre foi obtido em 0,337 mg.L⁻¹ para esta curva foi calculado sendo 3,3 sinal/ruído e LOQ 1,113

mg.L⁻¹ , calculado por 10sinal/ruído, e considerado aceitável segundo as instruções de validação INMETRO 008.

TABELA 17 Médias dos parâmetros de avaliação para validação de Cobre em MIP-OES (n=5)

Curva Cobre	(%)
Desvio Padrão	0,16
Horwitz para Aceitabilidade/ Repetibilidade	1,51
-	
Precisão (%)	92,97

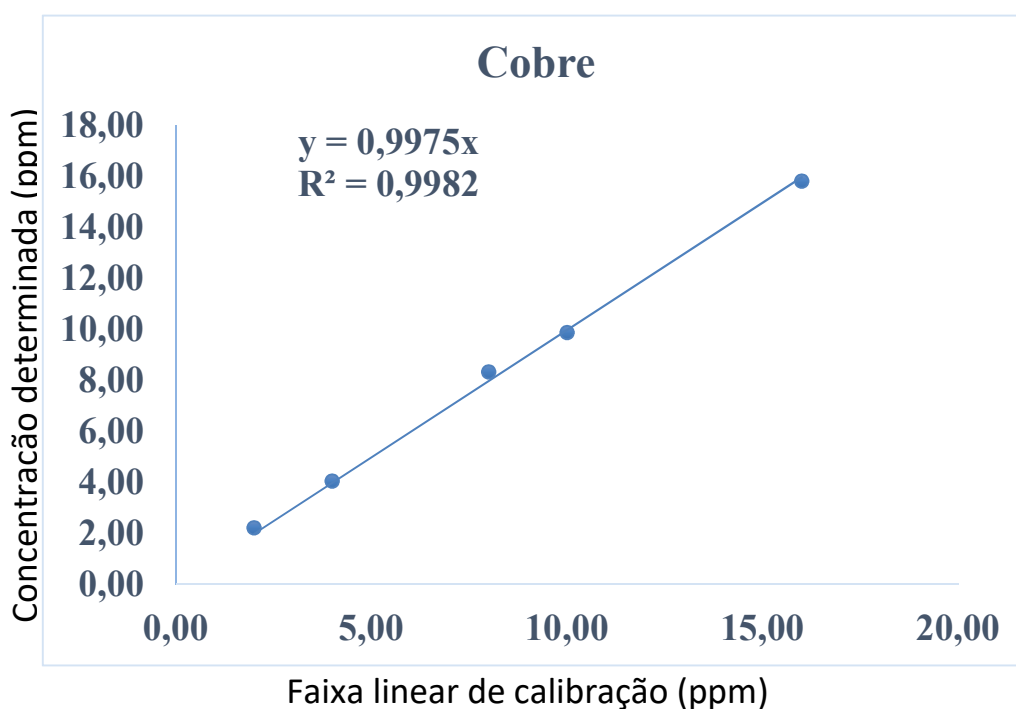


FIGURA 4 Curva de calibração para cobre com faixa de concentração variando de 2,0 a 16,0 mg kg⁻¹ e R = 0,99991.

A curva de calibração foi realizada em triplicata de preparo. Diante do estudo de validação, pode ser observado na tabela 16 o comportamento de recuperação dos analitos com certificação NIST. Essa curva foi preparada em meio de ácido clorídrico 0,5 mol.L⁻¹ , o mesmo meio de solução, no qual foi

realizado a etapa de diluição da amostra, onde a mesma inicialmente foi submetida à digestão em meio aberto com ácido clorídrico comercial concentrado 37%, e respectivas diluições com solução de ácido clorídrico 0,50 mol.L⁻¹. Essa validação foi realizada com n=6 e preparada em três diferentes níveis de concentração, sendo o nível 1 referente a concentração de 2,0 ppm, nível 2 referente a concentração de 4,0 ppm e nível 3, a concentração de 8 ppm de cobre.

O valor dado para recuperação foi calculado segundo a guia de validação de métodos analítico do IMETRO, DOQ-CGCRE-008, onde nos diz que a recuperação é igual a:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{Valor Observado}}{\text{Valoresperado}} \cdot 100$$

TABELA 18 Recuperação da curva, com solução estoque de 1000 mg.L⁻¹ de Cobre. (n=6)

Nível – Cu	Recuperação (%)
1	120
2	104,9
3	101,2

A calibração para zinco foi realizada da mesma maneira. Na tabela 16 é possível observar a descrição do comportamento do método para determinação de zinco em MIP OES e a resposta da validação. No comprimento de onda escolhido com menos interferência, foi obtido baixo desvio padrão durante a validação da curva com média de 0,02% e precisão de 97,98%. Seu coeficiente linear de calibração foi igual a 1,0000. Essa validação foi realizada com n=6 e preparada em três diferentes níveis de concentração, sendo o nível 1 referente a concentração de 0,50 ppm, nível 2 referente a concentração 1,0 ppm e nível 3 a 2,0 ppm de zinco.

TABELA 16 Médias dos parâmetros de avaliação para validação de Zn em MIP-OES (n=5)

Parâmetro	Média (%)
Desvio Padrão	0,02
Horwitz para Aceitabilidade/ Repetibilidade -	2,02
Precisão (%)	97,98

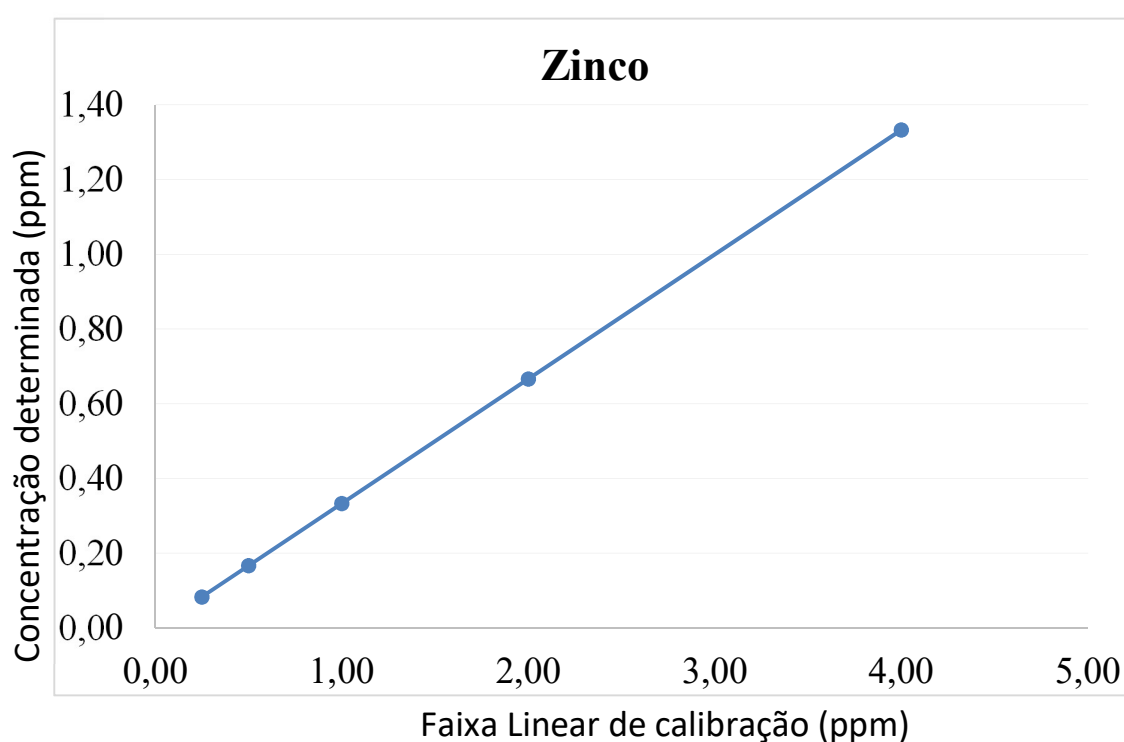


FIGURA 5 Curva de calibração para zinco com faixa de concentração variando de 0,25 a 4,0 mg kg⁻¹ e R² = 1,0000.

O LOD do zinco foi obtido em 0,05472 mg.L⁻¹ para esta curva foi calculado sendo 3,3 sinal/ruído e LOQ 0,1824 mg.L⁻¹, calculado por 10sinal/ruído, e considerado aceitável.

TABELA 19 Recuperação da curva, com solução estoque de 1000 mg.L-1 de Zinco. (n=6)

Nível - Zn	Recuperação (%)
1	102,5
2	106,0
3	108,8

Na tabela 18 é apresentado o comportamento de uma mesma amostra realizada com 5 preparos autênticos, com extração realizada em placa aquecedora e todas as amostras de acordo com a metodologia segundo o manual de métodos analíticos proposto pelo MAPA, 2017, submetidas às técnicas de determinação FAAS e MIP-OES.

TABELA 20 Frações de massa de Zn (% m/m) de fertilizante mineral misto comercial. Obtidas com a determinação por FAAS e MIP OES

Amostra	Zn (%) - FAAS	Zn (%) - MIP-OES
1	0,37	0,44
2	0,37	0,41
3	0,38	0,42
4	0,35	0,44
5	0,37	0,42

Para melhor interpretação dos resultados referentes à comparação das técnicas de determinação foi realizado teste t com 95% de intervalo de confiança para as 6 amostras de teores comerciais de 0,5% para zinco e 0,5% para cobre, e com faixa de aceitação maior ou igual a 0,38% para cada nutriente e caracterizar o produto dentro da conformidade de uso, critério de aceitação este segundo determinações da empresa e legislação MAPA.

TABELA 21 Comparação entre as técnicas de determinação MIP-OES e FAAS para cobre e zinco

Amostra	N	Média	DesvPad	EP Média	IC de 95% para μ
Cu - FAAS (%em massa)	5	0,1220	0,0526	0,0235	(0,0567; 0,1873)
Cu - MIP-OES (%em massa)	5	0,2020	0,0847	0,0379	(0,0969; 0,3071)
Zn - FAAS (%em massa)	5	0,368	0,01095	0,00490	(0,35440; 0,38160)
Zn - MIP-OES (%em massa)	5	0,42600	0,01342	0,00600	(0,40934; 0,44266)

Os resultados obtidos em três níveis da curva, com padrão adicionado à matriz, estão descritos na tabela 20. Ou seja, realizado fortificação do produto com o analito comercial nas concentrações descritas respectivamente para os níveis 1, 2 e 3: 0,5 ppm, 4,0 ppm e 8,0 ppm de cobre e para zinco nível 1 com concentração de 0,5 ppm, nível 2 com 1,00 ppm e nível 3 com concentração de 2,00 ppm do analito. Todos em meio ácido (ácido clorídrico 0,5 mol.L⁻¹).

O percentual de recuperação na etapa de fortificação foi calculado segundo o guia de validação de métodos analíticos, IMETRO 008 da seguinte maneira:

$$Recuperação (\%) = \frac{C1 - C2}{C3} \cdot 100$$

Sendo:

C1 = Concentração do analito na amostra fortificada,

C2 = Concentração do analito na amostra não fortificada,

C3 = Concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

TABELA 22 Recuperação da fortificação em três níveis de curva para Cu e Zn
*Resultado referente à amostra moída. **Resultado referente à amostra intermediária.

Nível Fortificação	Recuperação Zn (%)	Recuperação Cu* (%)	Recuperação Cu** (%)
1	92,1	90,9	137,8
2	96,7	52	117
3	105,3	50,6	124,5

A análise isolada da matéria prima responsável por fornecer os micronutrientes Cu e Zn em um único grânulo é apresentada na tabela 21.

TABELA 23 Relação de massa na matéria prima de Cu e Zn.

Amostra	Zn (%)	Cu (%)	Garantia Fornecedor (%)
Cu/Zn	9,73	7,70	10
Cu/Zn - Intermediário *	-	8,48	10

* Resultados obtidos na fração intermediária após moagem (tamanho de partículas > 20 mesh).

Foi realizada comparação interlaboratorial com 10 amostras de fertilizantes com laboratório externo credenciado pelo MAPA para validação da metodologia implementada como pode ser observado na tabela 22. As análises foram realizadas segundo a metodologia primária proposta para determinação desses elementos.

TABELA 24 Resultados das concentração (% m/m) encontrados pelo laboratório da empresa de celulose Bracell e laboratório externo credenciado pelo MAPA.

Amostra	Concentração percentual em massa de Cobre		Concentração percentual em massa de Zinco	
	Bracell	Externo	Bracell	Externo
1	0,54	0,47	0,39	0,42
2	0,55	0,47	0,36	0,4
3	0,56	0,47	0,37	0,4
4	0,44	0,35	0,37	0,33
5	0,32	0,39	0,55	0,47
6	0,41	0,37	0,41	0,42
7	0,52	0,39	0,3	0,35
8	0,33	0,34	0,47	0,45
9	0,31	0,36	0,3	0,42
10	0,37	0,46	0,46	0,45
Desvio Padrão Interlaboratorial	0,080		0,062	

Apartir destes resultados foi realizado teste t, para avaliar associação entre os laboratórios, indicando correlação moderada como descrito abaixo na tabela, onde a correlação de Pearson para análise de determinação de cobre ficou em 0,65 e para determinação de zinco aproximadamente 0,73.

TABELA 25 Teste-t para análise de cobre: duas amostras em par para médias

	<i>Bracell</i>	<i>Externo</i>
Média	0,435	0,407
Variância	0,01020556	0,002956667
Observações	10	10
Correlação de Pearson	0,65435326	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	9	
Stat t	1,14564392	
P(T<=t) uni-caudal	0,14074552	

t crítico uni-caudal	1,83311293
P(T<=t) bi-caudal	0,28149103
t crítico bi-caudal	2,26215716

TABELA 26 Teste-t para análise de zinco: duas amostras em par para médias

	<i>Bracell</i>	<i>Externo</i>
Média	0,398	0,411
Variância	0,006062222	0,001921111
Observações	10	10
Correlação de Pearson	0,726707283	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	9	
Stat t	-0,74765344	
P(T<=t) uni-caudal	0,236875286	
t crítico uni-caudal	1,833112933	
P(T<=t) bi-caudal	0,473750572	
t crítico bi-caudal	2,262157163	

Os resultados foram tratados individualmente para cálculo e avaliação de z-score como descrita na tabela 23.

TABELA 27 Z-Score individual nas avaliações interlaboratorial.

Amostra	z-Score para Análise de Cobre Bracell	z-Score para Análise de Cobre Externo	z-Score para Análise de Zinco Bracell	z-Score para Análise de Zinco Externo
1	0,50	-0,37	-1,78	-1,29
2	0,62	-0,37	-2,26	-1,62
3	0,75	-0,37	-2,10	-1,62
4	-0,75	-1,87	-2,10	-2,75
5	-2,24	-1,37	0,81	-0,49
6	-1,12	-1,62	-1,46	-1,29
7	0,25	-1,37	-3,23	-2,43
8	-2,12	-1,99	-0,49	-0,81
9	-2,37	-1,74	-3,23	-1,29
10	-1,62	-0,50	-0,65	-0,81
Média de z-Score	-0,81	-1,16	-1,65	-1,44

7. CONCLUSÕES.

Os procedimentos de digestão via úmida em sistema aberto de placa aquecedora e sistema fechado em digestor micro-ondas indica a necessidade de serem realizados novos estudos avaliando as condições de digestão, considerando possível falha operacional neste estudo inviabilizando melhor tratativa e qualidade de resultados, uma vez que é uma via de digestão que apresenta maior segurança, economia de reagentes e maior controle na digestão assistida por radiação micro-ondas quando comparada aos sistemas abertos.

O uso de diferentes soluções extratoras indicou que o uso de ácidos fortes, preferencialmente complexante como o ácido clorídrico se apresenta como indicado para o preparo das soluções, o que atende a instrução da legislação vigente.

Os resultados obtidos para determinação de cobre e zinco por MIP-OES mostraram-se mais precisos, trazendo a vantagem de ser multielementar e apresentar ampla faixa linear de trabalho, o que evita necessidades de diluições que podem ocasionar erros durante o procedimento analítico.

Mesmo assim, os resultados observados com a matriz indicam ser necessária uma reavaliação da técnica de medida, pois as recuperações não se apresentaram adequadas a partir dos testes de adição e recuperação. Sugere-se o uso de padrão interno ou técnica de adição de analito para evitar o efeito da matriz nas determinações.

Os resultados obtidos no interlaboratorial se mostraram com z-score satisfatório e aceitável.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MALAVOLTA, E. Manual de Nutrição mineral de plantas. São Paulo: Ceres Ltda., 2006, 638 p.
- [2] MARSCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants. London: Academic Press Inc., 2002, 687 p.
- [3] ANDA, Agência Nacional para Difusão de Adubos. “Principais Indicadores do setor de fertilizantes”. Disponível em:
<http://www.anda.org.br/estatistica/comentarios.pdf>. Acessado em 21 de maio de 2020.
- [4] DOSSA, Derli; SILVA, Helton Damin; BELLOTE, Antonio Francisco Jurado; RODIGHIERI, Honorino Roque. Comunicado Técnico. Produção e Rentabilidade do Eucaliptos em Empresas Florestais. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Acesso em: 13 mai. 2020. Disponível em:
http://www.cnpf.embrapa.br/publica/comuntec/edicoes/com_tec83.pdf
- [5] IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Sala de Imprensa. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/25437-pevs-2018-producao-da-silvicultura-e-da-extracao-vegetal-chega-a-r-20-6-bilhoes-e-cresce-8-0-em-relacao-a-2017> Acesso em 14 de maio de 2020.
- [6] HIGGS, M.L.; RUDMAN, P. The effects of fertilizing and thinning on wood properties of *E. regnans*. *Appita*, v.27, n.1, p.51-55,1973.)
- [7] MELO, H.A. Efeitos da adubação mineral sobre as qualidades da madeira. Piracicaba: Relatório Técnico IPEF/ESALQ,1999. 29p
- [8] D. DIAS, V. P.; FERNANDES, E. “Fertilizantes: uma visão global sintética”. BNDS setorial, 2006. P.138.

[9] BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretária de Política Agrícola. Decreto no 4.954, de 14 janeiro de 2004. Brasília: SDA, 2004. p.40.

[10] SGARBI, F.; BRITO, J.O.; SILVEIRA, R.L.V.A. Características químicas, físicas e dimensões das fibras da madeira juvenil de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* cultivado na omissão de macronutrientes e boro em solução nutritiva. Relatório Técnico IPEF/ESALQ, Piracicaba, 1999a. 29p.

[11] BRASIL,. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília: MAPA, 2017.240 p.

[12] (SILVEIRA & BRANCO, 1995). SILVEIRA, R.L.V.A. Efeito do potássio no crescimento, nas concentrações dos nutrientes e nas características da madeira juvenil de progênies de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden cultivadas em solução nutritiva. Piracicaba, 2000. 169p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

[13] SILVEIRA, R.L.V.A.; BRANCO, E.F. Avaliação e possível influência do estado nutricional de florestas de *Eucalyptus* spp. na predisposição à ocorrência de *Thyrinteina arnobia*. Piracicaba: PCMIP/IPEF, 1995. 49p. (Relatório de projeto).

[14] DELL, B.; MALAJACZUK, N.; GROVE, T.S. Nutrient disorders in plantation eucalypts. Camberra: Australian Centre for International Agricultural Research, 1995. 104p.

[15] 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, p. 23.

- [16] 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.
- [17] MORTVEDT, J. J. Tecnologia e produção de fertilizantes com micronutrientes. Presença de elementos tóxicos. In: SIMPÓSIO SOBRE
- [18] REETZ, H. Fertilizantes e seu uso eficiente. São Paulo: ANDA, 2017. 178 p. Disponível em: Acesso em: 31 maio 2022.
- [19] GINÉ, M. F. R. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), Piracicaba - CENA, 1998.
- [20] GREENFIELD, S.; JONES, I.L.I.; BERRY, T.C. High pressure plasmas as spectroscopy emission sources. *Analyst*, v. 89, p. 713-720, 1964.
- [21] WENDT, R.H.; FASSEL, V.A. Induction-coupled plasma spectrometric excitation source. *Analytical Chemistry*, v. 37, p. 920- 922, 1965.
- [22] JANKOWSKI, K. J.; RESZKE, E. Microwave induced plasma analytical spectrometry. Cambridge: RSC Publishing, 2011.
- [23] PEI-QI, L.; PEI-ZHNG, G.; TIE-ZHENG, L.;. HOUK, R.S. Langmuir probe measurements of electron temperature in an inductively coupled plasma. *Spectrochimica Acta*, v. 43B, p. 273-275, 1988.
- [24] REED, T. Induction-coupled plasma Torch. *Journal of Applied Physics*, v. 32, p. 821-824, 1961.
- [25] LI, W.; SIMMONS, P.; SHRADER, D.; HERMAN, T.J.; DAI, S. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. *Talanta*, v. 112, p. 43-48, 2013.

- [26] DONATI, G.; AMAIS, R. S.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, v. 28, p. 755-759, 2013.
- [27] MACHADO, R. C. Potencialidades das técnicas com fonte de plasma e da espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua para análise de fertilizantes. Tese de doutorado, Universidade federal de São Carlos, 2018. p.35-94.
- [28] SILVA, A. B. S. ; HIGUERA, J. M. ; NOGUEIRA, A R A . Internal standardization and plasma molecular species: signal correction approaches for the determination of phosphorus from phospholipid in meat by MIP OES. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 34, p. 782-787, 2019.).
- [29] ZUCCHINI, R. R.; IAMASHITA, C.O.; CHUI, Q. S. H. Técnicas de separação granulométrica utilizadas para a redução das incertezas de materiais de referência. *Revista Analytica*. n.6, p.68-77, 2003.
- [30] Brasil. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Manual de garantia da qualidade analítica : áreas de identidade e qualidade de alimentos e de insumos / Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : MAPA/ACS, 2015. 51 p.
- [31] BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos. Brasília: SDA, 2017.
- [32] 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, p. 23.
- [33] MACHADO, R. C.; PEREIRA-FILHO, E. R.; NOGUEIRA, A. R. A. Strategy of sample preparation for arsenic determination in mineral fertilizers. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27 (7), 1273-1278, 2016.

[34] SILVA, ANA BEATRIZ S. ; HIGUERA, JULYMAR M. ; BRAZ, CARLOS EDUARDO M. ; MACHADO, RAQUEL C. ; NOGUEIRA, A.R.A. . Evaluation of different nebulizers performance on microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, v. 68, 105867 (disponível on line, 2020.)

[35] SILVEIRA, R.L.V.A.; HIGASHI, E.N.; SGARBI, F.; MUNIZ, M.R.A. Seja o doutor do seu eucalipto. Potafos - Informações agronômicas, Piracicaba, n.93, p.1-31, 2001. (Arquivo do Agrônomo - Nº 12).

[36] GONÇALVES ,D. A. Desenvolvimento de métodos analíticos empregando à espectrometria de emissão óptica para avaliação dos níveis de contaminantes elementares em amostras de diversas origens, 2016.

[37] TRAGE,D.R. Estudo do Mercado de Fertilizantes no Brasil por meio de previsões estatísticas, 2019.

[38] AGILENT TECHNOLOGIES. Princípios da Espectroscopia Atômica. Desenvolvendo uma Ciência melhor. Disponível em:
https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/Public/5991-6593_Agilent_Atomic_Spectroscopy_Hardware_PTBR.pdf.