

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química
Mestrado Profissional em Química Tecnológica

USO DE ICP OES PARA CONTROLE DE QUALIDADE NA
PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES

Aluna: B. Sc. Laiani Fischer Di Donato

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

Orientador: Prof. Dr. Joaquim A. Nóbrega

SÃO CARLOS

2011

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

D557ui

Di Donato, Laiani Fischer.

Uso de ICP OES para controle de qualidade na produção de fertilizantes / Laiani Fischer Di Donato. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

84 f.

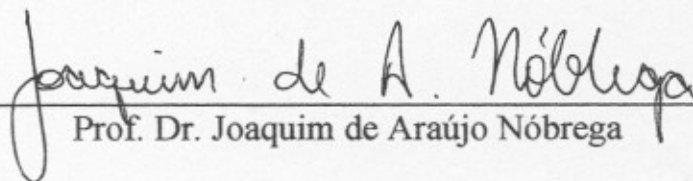
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

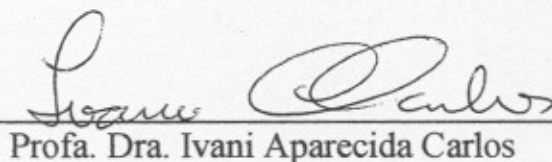
1. Química analítica. 2. Suspensão (Química). 3. Controle de qualidade. 4. Carta controle. I. Título.

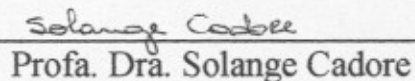
CDD: 543 (20^a)

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

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado profissional da candidata **Laiani Fischer Di Donato**, realizada em 02 de dezembro de 2011:*


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega


Prof. Dra. Ivani Aparecida Carlos


Prof. Dra. Solange Cadore

Dedico este trabalho ao meu marido Enrico, pelo amor, carinho, companheirismo, amizade, força e compreensão em todos os momentos de desenvolvimento deste trabalho.

Como dizia Vinicius de Moraes, “não há você sem, eu não existo sem você”, por isso, esta experiência de vida e de aprendizado, eu dedico a você Enrico, minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela saúde para desenvolver este trabalho.

Aos meus pais, João e Clarice, pois tudo que sou devo a eles.

Ao meu irmão, pela amizade e carinho.

Ao meu marido, pelo amor, carinho e pelas discussões sobre o trabalho.

Aos meus avós, Waldemar e Profetina, que por mim oraram inúmeras vezes.

À diretoria da Agrichem, pela oportunidade e por acreditar no meu trabalho, especialmente ao Gilberto e ao Gilmar, por terem me apoiado. Ao Gilberto também, pelos inúmeros momentos de compreensão, força e carinho.

Ao professor Joaquim, pela oportunidade e pelos vários momentos de discussão, compreensão e apoio.

À D. Helena e minhas tias Ana e Maria, pelas orações.

À minha equipe, em especial ao Reginaldo (Mineiro), Clayton, Jocasta e Rafael, pela importante ajuda no desenvolvimento desse trabalho e alegria de trabalhar com vocês.

Ao colega de trabalho e amigo André, pelas discussões e amizade.

Ao GAIA, pelas discussões, amizade e ajuda.

Às secretárias do PPGQ, Ariane, Luciani e Cristina, pelo apoio e instruções sobre procedimentos.

Ao PPGQ UFSCar pela oportunidade do desenvolvimento do Mestrado Profissional.

Muito obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS

MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
ICP AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
PCC	Carbonato de cálcio precipitado
PEI	Polietilenoimina
CRM	Material de referência certificado

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1.1.	Classificação dos nutrientes.....	10
TABELA 3.1.2.	Limites máximos de elementos químicos potencialmente tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, micronutrientes ou com fósforo e micronutrientes em mistura com os demais nutrientes.....	12
TABELA 4.1.1.	Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração radial para análise de amostras de suspensões micronizadas de fertilizantes com zinco e cálcio com curva de calibração com soluções preparadas a partir de suspensões.....	32
TABELA 4.1.2.	Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração radial para análise de amostras de suspensões nanométricas de fertilizantes com zinco com calibração com soluções aquosas.....	32
TABELA 4.1.3.	Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração radial para análise de amostras de suspensões micrométricas de fertilizantes com cobre, molibdênio e zinco com calibração com soluções aquosas (método oficial).....	33
TABELA 4.5.1.	Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração radial para análise de amostras de suspensões micrométricas de fertilizantes com zinco e cálcio e suspensões nanométricas de zinco (método oficial).....	36
TABELA 5.5.1.1.	Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração radial para análise de amostras de suspensões micrométricas de fertilizantes com zinco utilizando-se calibração com suspensão.....	40
TABELA 5.5.2.1.	Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração radial para análise de amostras de suspensões micrométricas de	

	fertilizantes com cálcio utilizando-se calibração com suspensão.....	41
TABELA 6.1.1.1.	Teores de Zn determinados por análise direta de suspensões de fertilizantes em ICP OES com calibração usando soluções aquosas (0 – 400 – 800 – 1200 – 1600 mg/L). Vazão de nebulização: 0,8 L/min.....	45
TABELA 6.1.2.1.	Teores de Zn determinados por análise direta de suspensões de fertilizantes em ICP OES com calibração usando suspensões (0 – 218 – 436 – 872 mg/L). Vazão de nebulização: 0,8 L/min. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW.....	48
TABELA 6.1.2.2.	Teores de Zn determinados por análise direta de suspensões de fertilizantes em ICP OES com calibração usando soluções e suspensões. (0 – 218 – 436 – 872 mg/L). Vazão de nebulização: 0,8 L/min. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW.....	50
TABELA 6.1.3.1.	Teores de Zn determinados por análise direta de soluções de fertilizantes em ICP OES com calibração com soluções preparadas à partir de suspensões(0 – 218 – 436 mg/L). Vazão de nebulização: 0,8 L/min. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,4 kW.....	57
TABELA 6.1.3.2.	Teores de Zn nanométricos determinados por análise direta de soluções de fertilizantes em ICP OES usando calibração com soluções (0, 200, 400, 600 e 800 mg/L). Potência de rádio-frequência aplicada: 1,4 kW. Vazão de nebulização: 0,8 L/min. Vazão de introdução da amostra: 1,0 mL/min.....	59
TABELA 6.1.4.1.	Teores de zinco determinados com calibração com soluções preparadas a partir de suspensões micrométricas e o método oficial.....	60
TABELA 6.1.4.2.	Teores de zinco em suspensões nanométricas determinados com calibração com soluções e o método oficial.....	61

TABELA 6.2.1.1.	Teores de Ca micrométricos determinados por análise direta de suspensões de fertilizantes em ICP OES usando calibração com soluções (0, 125, 250, 375 e 500 mg/L). Potência de rádio-frequência aplicada: 1,4 kW. Vazão de nebulização 0,8 L/min. Vazão de introdução da amostra: 1,0 mL/min.....	65
TABELA 6.2.2.1.	Teores de Ca em suspensões micrométricas determinados por análise direta de suspensões de fertilizantes em ICP OES usando calibração com suspensões (0, 125, 250, 375 e 500 mg/L). Potência de rádio-frequência aplicada: 1,4 kW. Vazão de nebulização 0,8 L/min. Vazão de introdução da amostra: 1,0 mL/min.....	67
TABELA 6.2.2.2.	Comparativo entre os resultados obtidos com curva de calibração com soluções e suspensões (0 -125 – 250 – 375 – 500 mg/L). Potência de rádio-frequência aplicada: 1,4 kW. Vazão de nebulização 0,8 L/min. Vazão de introdução da amostra: 1,0 mL/min.....	68
TABELA 6.2.3.1.	Teores de Ca em suspensões micrométricas determinados por análise direta de suspensões de fertilizantes em ICP OES usando calibração com soluções preparadas a partir de suspensões (0 – 62,5 – 125 – 187,5 – 250 mg/L). Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão de nebulização 0,72 L/min. Vazão de introdução da amostra: 1,0 mL/min.....	70
TABELA 6.2.4.1.	Teores de cálcio determinados pelo método desenvolvido e pelo método oficial.....	72

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1.1	Gráfico da produção mundial de cereais e utilização (toneladas métricas).....	11
FIGURA 3.1.2	Gráfico de distribuição do tamanho de partícula do produto Zinco Super.....	14
FIGURA 3.1.3	Gráfico de distribuição do tamanho de partícula do produto Cal Super.....	14
FIGURA 3.1.4	Gráfico de distribuição do tamanho de partícula do produto Broadacre CMZ.....	15
FIGURA 4.2.1.	Foto do esquema do sistema de agitação.....	34
FIGURA 6.1.1.1.	Curvas analíticas de calibração com soluções aquosas de zinco aplicando diferentes potências de rádio-frequência. Comprimento de onda: 328,232 nm.....	46
FIGURA 6.1.2.1.	Curva analítica de calibração com soluções de zinco (0 – 400 – 800 – 1200 - 1600 mg/L) na linha de emissão mais intensa. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão do gás de nebulização: 0,8 L/min.....	51
FIGURA 6.1.2.2.	Curva analítica de calibração com suspensões de zinco (0 – 218 – 436 – 872 mg/L) na linha de emissão mais intensa (206,200 nm). Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão do gás de nebulização: 0,8 L/min.....	51
FIGURA 6.1.2.3.	Resultados de zinco obtidos empregando-se curvas de calibração com soluções e suspensões recém-preparadas (0 – 218 – 436 – 872 mg/L) em diferentes intervalos de tempos para o comprimento de onda 472,214 nm. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão do gás de nebulização: 0,8 L/min.....	53
FIGURA 6.1.2.4.	Teores de zinco determinados empregando-se a mesma curva de calibração com soluções e suspensões (0 – 218 – 436 – 872	

- mg/L) após diferentes intervalos de tempos para o comprimento de onda 472,214 nm. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão do gás de nebulização: 0,8 L/min.....54
- FIGURA 6.1.2.5. Curva analítica de calibração preparada com soluções e suspensões micronizadas de zinco na primeira semana. Curva (0 – 218 – 436 – 872 mg/L). Comprimento de onda: 472,214 nm.....55
- FIGURA 6.1.3.1. Curva analítica de calibração com soluções (0 – 218 – 436 mg/L) preparadas a partir de suspensões micrométricas de zinco o. Comprimento de onda: 328,232 nm. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,4 kW.....57
- FIGURA 6.2.1.1. Teores de Ca determinados em suspensões usando diferentes potências aplicadas. Soluções de calibração: 0, 125, 250, 375 e 500 mg/L). Comprimento de onda: 307,605 nm. Vazão de introdução da amostra: 1,0 mL/min.....63
- FIGURA 6.2.3.1. Curva analítica de calibração preparada com soluções a partir de suspensões micrométricas de cálcio . Curva (0 – 62,5 – 125 – 187,5 – 250 mg/L). Comprimento de onda: 317.932 nm. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão de nebulização 0,72 L/min. Vazão de introdução da amostra: 1,0 mL/min.....71
- FIGURA 6.3.1. Gráfico de controle para Cu em suspensão micrométrica. Curva (0 – 62,5 – 125 – 187,5 – 250 mg/L). Comprimento de onda: 327,396 nm. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão de nebulização: 0,72 L/min. Vazão de introdução da amostra: 2,0 mL/min. Desvio padrão (s): 0,3315.....74
- FIGURA 6.3.2. Gráfico de controle para Mo em suspensão micrométrica. Curva (0 – 62,5 – 125 – 187,5 – 250 mg/L). Comprimento de onda: 202,032 nm. Potência de rádio-frequência aplicada. Vazão de nebulização: 0,72 L/min. Vazão de introdução da amostra: 2,0 mL/min. Desvio padrão (s): 0,1074.....75

FIGURA 6.3.3. Gráfico de controle para Zn em suspensão micrométrica. Curva (0 – 62,5 – 125 – 187,5 – 250 mg/L). Comprimento de onda: 206,200 nm. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão de nebulização: 0,72 L/min. Vazão de introdução da amostra: 2,0 mL/min. Desvio padrão (s): 0,7889.....76

RESUMO

USO DE ICP OES PARA CONTROLE DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES

Este trabalho de pesquisa empregou um ICP OES com configuração radial para controle de qualidade na produção de fertilizantes desenvolvendo-se procedimentos analíticos para a introdução direta de suspensões de fertilizantes à base de Zn e de Ca, cujos tamanhos de partículas eram inferiores a 10 μm . Adicionalmente, foi estudada uma suspensão nanométrica de zinco (490 nm). Também foram desenvolvidas cartas de controle para suspensões de fertilizantes contendo Cu, Mo e Zn. Utilizaram-se curvas analíticas de calibração com soluções em meio aquoso, suspensões e soluções preparadas a partir das suspensões, sendo essa última a que melhor representou os processos de nebulização, transporte, atomização e excitação que ocorrem nas amostras com dimensões micrométricas. Para as suspensões nanométricas de zinco, foi possível a calibração com soluções preparadas a partir de soluções estoque de zinco. As amostras e soluções de calibração foram diluídas em soluções de HCl 0,012 mol/L e submetidas à agitação durante todo o processo de determinação, garantindo a não aglomeração de partículas. A exatidão foi checada pela comparação dos resultados obtidos pelo procedimento proposto com aqueles obtidos pelo método oficial, estabelecido pelo MAPA. O uso das cartas controle demonstrou que há conformidade no processo de fabricação do produto, pois não houve variação significativa dos resultados e os mesmos podem ser considerados confiáveis para o intervalo de confiança de 95%. A implantação do método na rotina de trabalho do laboratório garantiu inúmeros benefícios à empresa, dentre eles, aumento da produtividade, menor consumo de reagentes, redução de resíduos gerados, familiarização com a técnica, resolução de dificuldades analíticas e, sobretudo, crescimento profissional. Considerando-se o valor da hora/homem em torno de R\$ 41,00, a realização de 15 análises de suspensões ao dia e uma redução de 40 para 5 min do tempo de análise, pode-se

estimar que haverá uma economia de R\$ 37.791,00/ano, em relação ao valor da hora/homem empregada para o preparo de amostra.

ABSTRACT

USE OF ICP OES FOR QUALITY CONTROL IN THE PRODUCTION OF FERTILIZERS

This research work employed an ICP OES with radial configuration for quality control in fertilizer production by the development of analytical procedures for the direct introduction of suspensions based fertilizers of Zn and Ca, whose particle sizes were lower than 10 μm . In addition, we studied a nanometric suspension of zinc (490 nm). Control charts were also developed for suspensions of fertilizers containing Cu, Mo and Zn. Analytical calibration curves were obtained using aqueous solutions, suspensions and solutions prepared from the suspensions, the latter being the one that best represented the nebulization, transport, atomization and excitation processes occurring for micrometric samples. For nanometric suspensions of zinc, it was possible to calibrate using diluted solutions prepared from stock solution of zinc. Samples and calibration solutions were diluted in HCl 0.012 mol / L medium and were shaken during the aspiration for sample introduction for avoiding any particle agglomeration. The accuracy was checked by comparing the results obtained by the developed procedure with those obtained by the official method established by MAPA. The use of control charts demonstrated that there is compliance in the manufacturing process of the product, since there was no significant variation of results and they can be considered reliable for the range of 95%. The implementation of the method in routine laboratory work led to numerous benefits to the company, among them, increased productivity, reduced reagent consumption, reduction of waste generated, hands-on experience with the instrumental technique, resolution of analytical difficulties, and especially professional growth. Considering the amount of hours / man at around US\$ 22.00, the performance analysis of 15 suspensions per day and a reduction of 40 to 5 min of analysis time, we can estimate that there will be a reduction of US\$ 20,995.00 / year, based on the amount of hours / man employed for sample preparation.

SUMÁRIO

1 – Introdução.....	2
2 – Objetivo.....	7
3 – Revisão Bibliográfica.....	9
3.1 – Fertilizantes e nutrientes.....	10
3.2 – Zinco e óxido de zinco.....	15
3.3 – Cálcio e carbonato de cálcio.....	17
3.4 – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.....	18
3.5 – Introdução de suspensões em ICP OES.....	23
3.6 – Suspensões e amostragem.....	25
3.7 – Sistemas de introdução de amostras.....	26
3.8 – Distribuição do tamanho de partículas.....	28
3.9 – Calibração.....	29
4 – Materiais e Métodos.....	30
4.1 – Equipamentos e acessórios.....	31
4.2 – Configuração do sistema de homogeneização.....	33
4.3 – Reagentes e soluções.....	34
4.4 – Amostras.....	34
4.5 – Método oficial.....	35
4.6 – Descontaminação dos materiais.....	36

5 – Procedimento Experimental.....	37
5.1 – Preparo de amostras.....	38
5.2 – Calibração com soluções aquosas.....	38
5.3 – Influência da potência aplicada na intensidade de sinal.....	38
5.4 – Otimização da vazão de nebulização e vazão de introdução de amostra....	39
5.5 – Calibração com suspensões.....	39
5.5.1 – Calibração com suspensões micrométricas de zinco.....	39
5.5.2 – Calibração com suspensões micrométricas de cálcio.....	40
5.5.3 – Calibração aquosa para as suspensões nanométricas de zinco.....	41
5.6 – Reprodutibilidade dos resultados.....	41
5.7 – Determinação de zinco e cálcio pelo método oficial.....	41
6 – Resultados e Discussões.....	43
6.1 – Zinco	44
6.1.1 – Calibração com soluções aquosas.....	44
6.1.2 – Calibração com suspensões.....	47
6.1.3 – Calibração com soluções a partir de suspensões.....	55
6.1.4 – Comparação com o método oficial.....	59
6.2 – Cálcio.....	62
6.2.1 Calibração com soluções aquosas.....	62
6.2.2 – Calibração com suspensões.....	66
6.2.3 – Calibração com soluções a partir de suspensões.....	69
6.2.4 – Comparação com o método oficial.....	71

6.3. – Cartas controle.....	73
7 – Conclusões	77
8 - Referências Bibliográficas	80

Capítulo 1

Introdução

1 – Introdução

A maioria dos solos brasileiros apresenta limitações de fertilidade natural, sendo que 84% desses solos possuem problemas com acidez (AMARAL *et al.*, 1999). Segundo Santos (1999), 40% dos solos brasileiros possuem graves limitações quanto à fertilidade e são classificados como latossolos. Porém, esses solos se tornam altamente produtivos quando se utiliza o manejo técnico, que além da utilização de práticas como plantio direto, uso de corretivos e combate à erosão, inclui o uso intensivo de fertilizantes.

No Brasil existem centenas de indústrias de fertilizantes que, entre outros fatores, foram responsáveis pelo aumento de 4,8% da produção agrícola nacional em 2010 comparado com o mesmo período de 2009. Embora a área cultivada no Brasil tenha começado a declinar após os anos 80 (NICOLELLA *et al.*, 2005), a produção mostra-se crescente e esse crescimento demonstra cada vez mais a utilização de produtos que garantam o aumento da produtividade agrícola, a eficiência, a lucratividade e a sustentabilidade dos processos. Além desses, podemos destacar outros fatores que, segundo LOPES (1999) também contribuíram para o maior interesse pelo uso de fertilizantes mais especializados, tais como aqueles contendo micronutrientes no Brasil:

- a) o início da ocupação da região dos cerrados, formada por solos deficientes em micronutrientes, por natureza;
- b) o aumento da produtividade de inúmeras culturas com maior remoção e exportação de todos os nutrientes;
- c) a incorporação inadequada de calcário ou a utilização de doses elevadas acelerando o aparecimento de deficiências induzidas;
- d) o aumento na proporção de produção e utilização de fertilizantes NPK de alta concentração, reduzindo o conteúdo incidental de micronutrientes nesses produtos;
- e) o aprimoramento da análise de solos e análise foliar como instrumentos de diagnose de deficiências de micronutrientes.

A busca por inovações tecnológicas e conhecimento técnico-científico vem sendo a principal fonte de investimentos da iniciativa privada desde o final da década de 40, período em que foi fundada a ISO (Organização Internacional para Padronização), que impulsionou as empresas a investirem em melhorias dos

processos internos visando um diferencial para os seus mercados, a qualidade, aplicada a campos tão distintos quanto materiais, produtos, processos e serviços.

Porém, o controle da qualidade deve seguir princípios e regulamentações, definidos de acordo com cada setor. Para isso, existem órgãos públicos e entidades privadas responsáveis pela fiscalização do cumprimento dessas regulamentações. No caso do setor de fertilizantes, as indústrias têm suas atividades regulamentadas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, sob o Decreto nº 4954, de 14 de Janeiro de 2004, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura e dá outras providências.

Segundo o Art. 57 (MAPA, Decreto 4954, 2004) os estabelecimentos produtores e importadores de produtos a granel devem executar o controle de qualidade das matérias-primas e dos produtos fabricados ou importados, bem como das operações de produção. Entretanto, é facultado aos estabelecimentos a realização de seus controles de qualidade por meio de entidades ou laboratórios de terceiros cadastrados junto ao MAPA, contratados para este fim, sem prejuízo da responsabilidade da empresa pela qualidade das matérias-primas e dos seus produtos, devendo ser mantido na unidade industrial o mapa ou planilha demonstrativa de execução das análises.

A empresa Agrichem do Brasil produz fertilizantes líquidos de alta concentração e iniciou sua produção em 2006 na cidade de Ribeirão Preto. Atualmente é uma das pioneiras no mercado de suspensões e está entre as cinco maiores empresas de fertilizantes foliares do país. Até meados de 2008 o controle de qualidade da empresa era realizado por laboratório terceiro, entretanto, ao fim desse ano foi implantando o controle de qualidade próprio, com a aquisição de um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES).

O controle de qualidade da Agrichem inicia-se com o recebimento da matéria-prima: assim que a matéria-prima chega à fábrica, a amostragem é feita de acordo com procedimentos estabelecidos pela legislação (MAPA, Instrução Normativa nº 10, 2004), a fim de se obter uma homogeneização dos lotes para que o resultado seja representativo dos mesmos e, em seguida, submetida a uma série de análises quantitativas realizadas em um ICP-OES, tais como teores do princípio ativo e eventuais contaminantes. Segundo o MAPA, as concentrações são denominadas de teores ou garantias.

A utilização da matéria-prima no processo de produção é iniciada somente após sua aprovação.

Durante o processo de produção, amostras dos produtos são enviadas ao Laboratório de Controle de Qualidade para acompanhamento de algumas propriedades físico-químicas, tais como pH e densidade, para soluções e suspensões, e, no caso de suspensões, também são realizadas análises de viscosidade e tamanho de partículas. Essas duas últimas são de fundamental importância para a produção de suspensões, pois acredita-se que a velocidade de absorção dos nutrientes pelos tecidos da planta está relacionada a esses parâmetros. Somada a essas análises, também observa-se a cor e aparência do produto. A quantificação do nutriente é realizada novamente ao final do processo para liberação do produto a granel para envase.

Esse procedimento é realizado para todo e qualquer produto, até que suas características estejam de acordo com as normas e os padrões de qualidade estabelecidos pela empresa e pelo MAPA.

Estando em conformidade com os padrões estabelecidos, os produtos são liberados para envase, onde são acondicionados em bombas, galões e litros, e posteriormente, expedidos de acordo com solicitação de pedidos do Departamento Comercial.

A metodologia estabelecida pelo MAPA (Instrução Normativa nº 28, 2007) para a quantificação da maioria dos elementos constituintes dos fertilizantes utiliza a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), podendo ser empregado ICP OES, desde que respeitadas as adequações necessárias.

Para verificar a proficiência dos laboratórios de controle de qualidade de fertilizantes foliares, foi criado em 2008 um Programa Interlaboratorial pela ABISOLO (Associação Brasileira das Indústrias de Fertilizantes Orgânicos, Organominerais, Foliares, Biofertilizantes, Condicionadores de solo e Substrato para plantas), do qual a Agrichem do Brasil faz parte.

O programa tem como objetivo verificar a competência dos laboratórios em ensaios analíticos para a determinação das garantias em diversas amostras de fertilizantes foliares, além de propor adequações para as metodologias.

A participação da Agrichem nesse programa possibilita a comparação entre os resultados obtidos pelo emprego de duas técnicas diferentes, FAAS e ICP

OES, visto que as demais empresas participantes utilizam FAAS para as determinações dos nutrientes. Os resultados obtidos demonstram a proficiência do laboratório em todos os ensaios empregando-se ICP OES, mesmo para aqueles elementos como S, B, K e P, que segundo o MAPA (MAPA, Instrução Normativa nº 28, 2007) são determinados por métodos clássicos, como gravimetria e titulometria.

Por isso, com o intuito de se destacar na busca pela qualidade, assim como na inovação tecnológica de seus produtos, é que Agrichem propôs o desenvolvimento de um procedimento para melhoria do controle de qualidade, empregando-se a introdução de suspensões de fertilizantes em ICP OES com configuração radial, além do estabelecimento de cartas controle.

A empresa possui mais de 35 produtos em seu portfólio responsáveis pelo atendimento a 54 países e uma produção de mais de 9 milhões de litros de fertilizantes desde o início de sua operação, sendo que 40% desse volume são fertilizantes em suspensão. Essas suspensões altamente concentradas são compostas por óxidos e carbonatos, principalmente de zinco, cálcio, manganês, cobre e magnésio.

Assim como a maioria das técnicas espectroanalíticas, o procedimento regulamentado pelo MAPA também requer a introdução de amostras em solução, o que envolve uma etapa de conversão da amostra sólida em uma solução, empregando-se a digestão via úmida com ácidos concentrados sob elevadas temperaturas, seguida por determinação em espectrômetro de absorção atômica com chama e/ou espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente.

Porém, os processos de digestão via úmida podem acarretar diversos erros no resultado final, tanto aleatórios quanto sistemáticos, principalmente devido às perdas por volatilização, contaminações e diluição do analito, já que as suspensões são altamente concentradas, variando desde 0,6 a 50 % (m/m).

A introdução direta de suspensões em ICP OES é uma alternativa amplamente estudada (SANTOS E NÓBREGA, 2006) e tem com o objetivo diminuir tais erros inerentes aos métodos convencionais de preparo de amostra, possibilitando o desenvolvimento e a implantação de novas metodologias que possibilitem a realização da análise quantitativa em menor tempo e, conseqüentemente, maior produtividade.

Para o emprego desse procedimento é necessário que a suspensão contenha partículas com tamanhos inferiores a 10 μm , para que os processos de nebulização, atomização, ionização e excitação, sejam eficientes e comparáveis com aqueles que ocorrem para soluções. Assim, a distribuição de tamanho de partículas de uma suspensão é importante quando se considera a estratégia de calibração e também está relacionada com a representatividade, homogeneidade e estabilidade das suspensões.

Neste trabalho, as suspensões de fertilizantes à base de zinco e de cálcio, foram introduzidas diretamente em ICP OES com configuração radial para a determinação quantitativa desses nutrientes.

Sempre que possível, a calibração foi feita com soluções preparadas em meio aquoso. As suspensões de fertilizantes foram escolhidas em função da composição unielementar e do tamanho de partícula inferior a 10 μm . Sendo esse último, um dos principais fatores que viabilizam o emprego da técnica e o aumento de produtividade.

Além do método proposto acima para o controle de qualidade de fertilizantes, foram desenvolvidas cartas controle para uma suspensão contendo cobre, molibdênio e zinco. O procedimento utilizado para essa determinação foi o procedimento empregado atualmente pelos órgãos fiscalizadores (MAPA).

O controle estatístico é um parâmetro importante em um sistema de controle de qualidade, por isso, os gráficos de controle ou “Gráficos de Shewhart” como também são conhecidos (WESTGARD *et al.*, 1981) são ferramentas úteis para verificar possíveis desvios de um processo e a causa desses.

Capítulo 2

Objetivo

2 – Objetivo

O objetivo deste trabalho foi o uso de ICP OES com configuração radial para controle de qualidade na produção de fertilizantes pelo desenvolvimento de procedimentos analíticos para a introdução direta de suspensões de fertilizantes. Como objetivo secundário, buscou-se estabelecer cartas controle para a determinação quantitativa de cobre, zinco e molibdênio em fertilizante em suspensão.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3 – Revisão Bibliográfica

3.1 – Fertilizantes e nutrientes

Os fertilizantes, segundo definição do MAPA, estabelecida no Decreto nº 4954, são substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes para as plantas.

Esses nutrientes são divididos em macro e micronutrientes, conforme a TABELA 3.1.1.

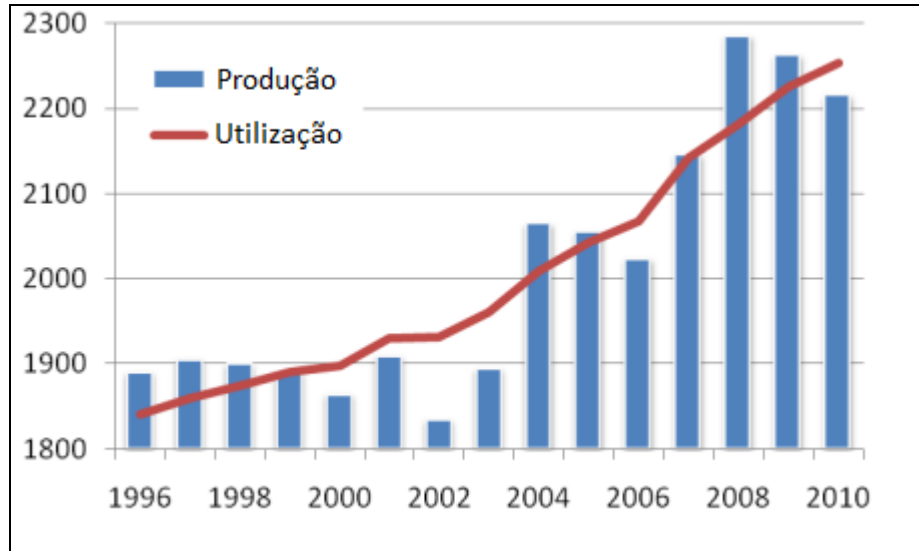
TABELA 3.1.1 - Classificação dos nutrientes.

Macronutrientes		Micronutrientes
Primários	Secundários	
Nitrogênio (N), Fósforo (P), Potássio (K), expressos nas formas de Nitrogênio (N), Pentóxido de Fósforo (P ₂ O ₅) e Óxido de Potássio (K ₂ O)	Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Enxofre (S), expressos nas formas de Cálcio (Ca) ou Óxido de Cálcio (CaO), Magnésio (Mg) ou Óxido de Magnésio (MgO) e Enxofre (S)	Boro (B), Cloro (Cl), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Silício (Si) e Zinco (Zn)

De acordo com (NICOLELLA *et al.*, 2005), os fertilizantes são capazes de aumentar as características de fertilidade dos solos para os níveis exigidos pelos novos cultivares melhorados e mais produtivos.

A introdução de fertilizantes líquidos em suspensão no Brasil ainda é recente, cerca de 20 anos, quando a eficiência do fertilizante aplicado estava relacionado à sua solubilidade. Porém, devido diversos fatores como solos deficientes em nutrientes, em especial micronutrientes, melhoramento genético das cultivares, manejo incorreto de calcário causando deficiências induzidas, menor quantidade de micronutrientes incorporados ao NPK e aperfeiçoamento das análises de solo e foliar, bem como sua melhor interpretação, (LOPES, 1999), é que o consumo de fertilizantes aumentou e produtos de alta tecnologia, como as suspensões concentradas começaram a ocupar seu espaço no mercado, juntamente com os micronutrientes.

O aumento da produtividade de cereais, por exemplo, devido aos diversos fatores mencionados e principalmente, ao crescente uso de fertilizantes pode ser evidenciado na Figura 3.1.1.



Fonte: FAO

FIGURA 3.1.1 - Gráfico da produção mundial de cereais e utilização (toneladas métricas).

Esse aumento da demanda de fertilizantes desempenha um importante papel no desenvolvimento econômico nacional e mundial, pois favorece a competitividade do setor, que cada vez mais busca produtos altamente qualificados e sustentáveis. Com o intuito de melhorar a qualidade dos produtos fabricados pelas indústrias brasileiras, o MAPA criou, em junho de 2006, uma Instrução Normativa que estabelece os limites dos elementos As, Cd, Cr, Hg e Pb, erroneamente denominados metais pesados, admitidos nos fertilizantes (MAPA, Instrução Normativa nº 27, 2006). Esses limites podem ser verificados na TABELA 3.1.2.

TABELA 3.1.2 - Limites máximos de elementos químicos potencialmente tóxicos admitidos 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 por ponto percentual (%) de P ₂ O ₅ e por ponto percentual da somatória de micronutrientes (%)		Valor máximo admitido em mg/kg na massa total do fertilizante	
	A	B	C	D
Arsênio (As)	2	500	250	4.000,00
Cádmio (Cd)	4	15	57	450
Chumbo (Pb)	20	750	1.000,00	10.000,00
Cromo (Cr)	40	500	-	-
Mercurio (Hg)	0,05	10	-	-

Coluna A: P₂O₅

Coluna B: Somatório da garantia de micronutrientes.

Coluna C: Aplicável aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes.

Coluna D: Aplicável aos fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes.

A maioria dos fertilizantes da Agrichem são fornecedores exclusivamente de micronutrientes, cujos limites máximos admitidos de As, Cd e Pb estão estabelecidos na Coluna D. Porém, as concentrações desses elementos encontrados nos produtos Agrichem são de no máximo 15 mg/kg, inclusive Cr e Hg, que não são regulamentados pela legislação, conforme apresentado na TABELA 3.1.2. Embora a legislação brasileira estabeleça os limites permitidos de elementos potencialmente tóxicos nos fertilizantes, esses valores ainda se encontram expressivamente acima do que é tolerado por algumas empresas de fertilizantes foliares no Brasil, como a Agrichem do Brasil. Isso garante aos clientes maior segurança sobre a qualidade de seus produtos.

A classificação dos fertilizantes é feita de acordo com a composição química, natureza física e/ou forma de aplicação, tendo como exemplos, fertilizante mineral simples, fertilizante mineral complexo, fertilizante foliar, fertilizante para fertirrigação, fertilizante para sementes, fertilizante em solução, fertilizante em suspensão, entre outros (MAPA, Instrução Normativa nº 5, 2007).

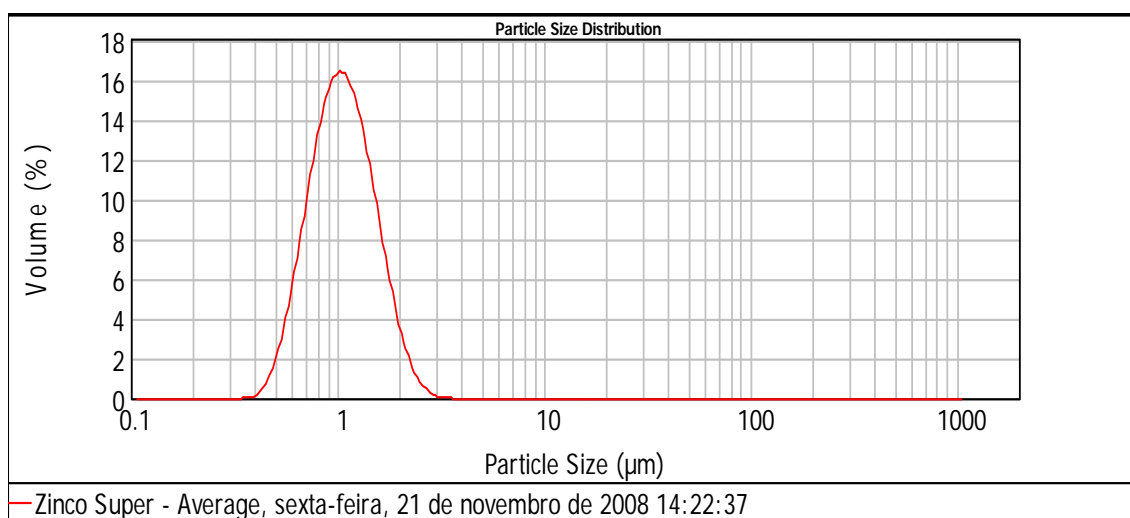
Conforme o MAPA, um fertilizante em suspensão é um produto fluido com partículas sólidas em suspensão, podendo ser apresentado com fases, no caso de suspensões heterogêneas, ou sem fases no estado líquido, pastoso e gel, no caso de suspensões homogêneas, que por sua vez, são definidas como sendo dispersões compostas de uma fase líquida, que é uma solução verdadeira ou apenas um dispersante, e outra fase de sólidos em suspensão, mas que fica homogeneamente dispersa na fase líquida. A dispersão fluida homogênea pode apresentar separação de fases, mas somente após longo período de decantação. A homogeneidade da suspensão deve ser recomposta facilmente por agitação e a viscosidade das dispersões homogêneas deve variar desde a viscosidade da água até à dos géis coloidais.

Os fertilizantes minerais em solução e em suspensão podem ser aplicados via solo, via semente ou via foliar. Entretanto, para esse último modo de aplicação é necessário se comprovar a eficiência agrônômica do produto, visto que para absorção dos nutrientes, acredita-se que o mesmo deve ser completamente solúvel em água para que haja a entrada desse nutriente para o interior da folha e conseqüentemente, da planta (MAPA, Instrução Normativa nº 5, 2007). Porém, com o desenvolvimento de produtos de alta tecnologia, principalmente suspensões com baixos tamanhos de partículas, a validade dessa abordagem vem se tornando cada vez mais questionável, pois segundo alguns autores (FONSECA *et al.*, 2008 e REIS, *et al.*, 2008), algumas culturas como repolho e alface lisa, por exemplo, apresentaram aumento de produtividade quando submetidas à aplicação foliar de fertilizantes em suspensão contendo zinco e cálcio, especificamente os produtos Zinco Super e Cal Super.

Os fertilizantes minerais em suspensão para aplicação foliar, que representam a principal linha da Agrichem do Brasil, contêm macro e micronutrientes e são utilizados para diversas culturas, dentre elas, soja, milho, feijão, arroz, trigo, flores, frutas, hortaliças, amendoim, cana-de-açúcar etc. Grande parte dessas suspensões possui uma distribuição de tamanho de partículas que varia de 0,4 a 9,0

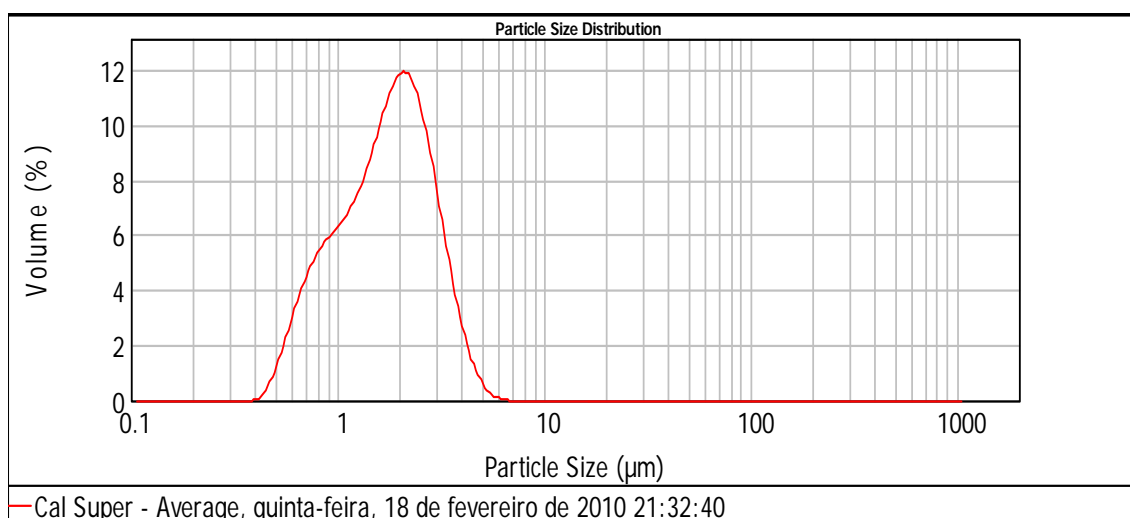
μm e seus constituintes são em sua maioria, óxidos e carbonatos, cuja estabilidade é mantida com a utilização de tensoativos à base de poliacrilatos.

Os produtos comerciais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho são denominados Zinco Super e Cal Super, que têm em sua composição, óxido de zinco e carbonato de cálcio, cuja distribuição do tamanho de partículas está entre 0,4 e 3,0 μm e entre 0,5 e 6,0 μm , conforme Figuras 3.1.2 e 3.1.3, respectivamente. Para obtenção desses fertilizantes em suspensões, é feita a moagem da matéria-prima em moinho de esferas, modelo LM50, da marca Netzsch.



Fonte: Master Size/Malvern/Agrichem do Brasil.

FIGURA 3.1.2 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula do produto Zinco Super.



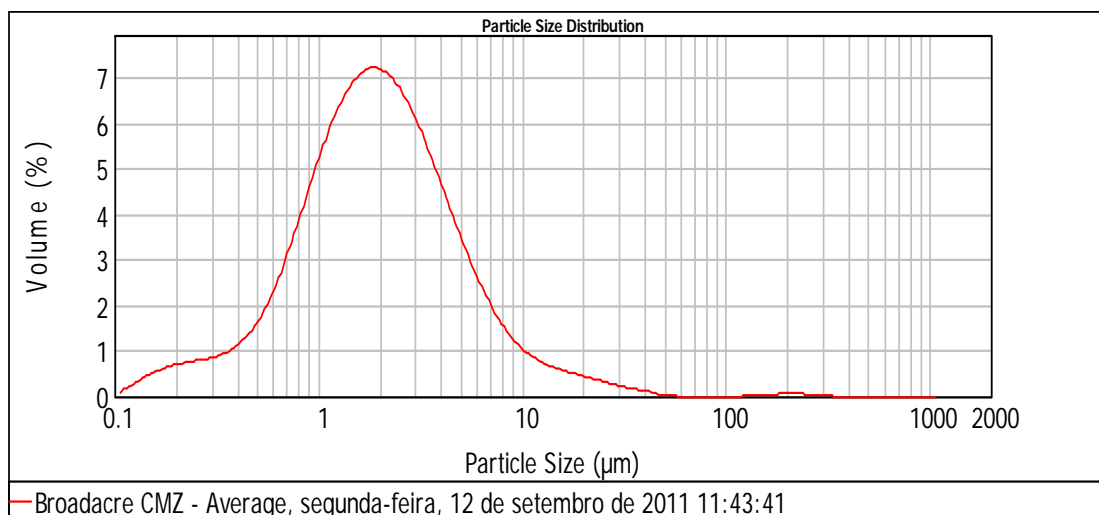
Fonte: Master Size/Malvern/Agrichem do Brasil.

FIGURA 3.1.3 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula do produto Cal Super.

A concentração de zinco no produto Zinco Super é 43,6% (m/m) e de cálcio no Cal Super, é 25,0% (m/m). Suas densidades são 1,76 e 1,74 kg/L, respectivamente.

Além dos produtos citados acima, também foi estudado o produto Zinco Super Nano, que apresenta tamanhos de partículas nanométricos, mas que ainda está fase de desenvolvimento e também será apresentado como Dissertação de Mestrado Profissional no Programa de Pós-Graduação em Química por outro colaborador da empresa.

O produto Broadacre CMZ, utilizado para o desenvolvimento das cartas controle, possui em sua formulação 12,7% (m/m) de Cu, 3,2% (m/m) de Mo e 25,4% (m/m) de Zn, além de uma densidade de 1,94 kg/L. A distribuição do tamanho de partícula desse produto se encontra na FIGURA 3.1.4.



Fonte: Master Size/Malvern/Agrichem do Brasil.

FIGURA 3.1.4 - Gráfico de distribuição do tamanho de partícula do produto Broadacre CMZ.

3.2 – Zinco e óxido de zinco

O zinco é um elemento traço encontrado em várias concentrações em solos, plantas e animais e é essencial para o crescimento saudável de plantas, humanos e animais. A denominação de elementos traço ou micronutrientes se deve ao fato de que a quantidade requerida pela planta é baixa, de 5 a 100 mg.kg⁻¹.

O conteúdo de zinco no solo é em grande parte dependente da composição geoquímica do material da rocha em que o solo se desenvolveu,

entretanto, em alguns casos, a poluição ambiental ou aplicação agrícola de compostos ricos em zinco podem mascarar a contribuição proveniente somente da rocha de origem. A concentração média de zinco em rochas da crosta terrestre é 78 mg.kg^{-1} (ALLOWAY, 2008).

Atualmente, estima-se que 50% dos solos utilizados para o cultivo de cereais são potencialmente deficientes de zinco, segundo a Associação Internacional do Zinco (IZA), principalmente solos ácidos e calcáreos.

O zinco se encontra associado basicamente a óxidos e hidróxidos de Fe e Al, argilas minerais, formas inorgânicas solúveis (TORRI *et al.*, 2006) e matéria orgânica (FAQUIN, 2005), sendo cerca de 30 a 60% do zinco ligado ao Fe_2O_3 hidratado (goetita) e 20 a 45% à argila propriamente dita (MALAVOLTA, 1980). Essa retenção aumenta com a elevação do pH, reduzindo sua disponibilidade às plantas.

O zinco é absorvido pelas raízes como Zn^{2+} e é um componente essencial de milhares de proteínas em plantas (MARTIN *et al.*, 2007), atuando como catalisador de mais de 300 enzimas, como por exemplo, o triptofano, que é um aminoácido precursor do ácido indolacético (AIA), um hormônio promotor do crescimento (CASAGRANDE *et al.*, 2008).

Dessa forma, o principal sintoma ligado à deficiência de zinco é evidenciado pela redução do crescimento internodal, conhecido também como crescimento rosetado, folhas pequenas e retorcidas com aspecto enrugado, devido à necessidade de muitas enzimas pelo íon Zn^{2+} na síntese de clorofila. Por isso, as nervuras das folhas velhas podem tornar-se cloróticas, com o aparecimento de manchas brancas, levando à clorose, que é um sintoma da necessidade de zinco pela planta para a síntese de clorofila (BLOOM, 2004). Essa deficiência compromete a capacidade de produzir carboidratos e conseqüentemente, seu metabolismo.

O excesso de zinco é caracterizado pelo não alongamento da raiz e muitas vezes, pode provocar clorose em folhas novas (MARSCHER, 2002).

O minério de zinco mais comum é a esfarelita (ZnS), conhecida também como blenda de zinco, porém, existem outros minérios de zinco como a smithsonita (ZnCO_3), zincita (ZnO), zincosita (ZnSO_4), franklinita (ZnFe_2O_4) e hopeita ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (ALLOWAY, 2008).

O óxido de zinco utilizado pela empresa Agrichem do Brasil para fabricação do produto Zinco Super possui 99% de pureza e contém 80% de zinco.

Assim, é possível obter fertilizantes mais concentrados quando comparados àqueles à base de cloretos e sulfatos, cujas concentrações máximas atingem 22% de zinco. O óxido é proveniente da reação entre o minério de zinco, blenda de zinco e ácido sulfúrico para a produção de sulfato de zinco, que posteriormente é depositado na forma de zinco metálico através de eletrólise e, finalmente, é oxidado.

3.3 – Cálcio e carbonato de cálcio

O cálcio é o quinto elemento mais abundante na natureza e é encontrado sob a forma de carbonato em rochas calcárias como mármore, calcário, aragonita (CaCO_3 , ortorrômbica), calcita (CaCO_3 , romboédrica) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, romboédrica), sendo os dois últimos os mais importantes na formação de rochas sedimentares e/ou calcárias, diferindo em sua composição. Os calcários são rochas sedimentares que contêm mais de 30% de carbonatos (aragonita ou calcita). Se o calcário contém maior proporção do minério dolomita é chamado de calcário dolomítico (ESTEFÂNIO, 2006).

Além da forma de carbonato, o cálcio pode ocorrer também na forma de sulfatos, como a gipsita (CaSO_4) e fluoretos, como a fluorita (CaF_2) e a apatita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{F})$ – fluorfosfato de cálcio).

Os compostos de cálcio são utilizados em vários seguimentos, desde saúde, empregados em cremes dentais e alimentos, até a indústria de tintas e de fertilizantes.

O carbonato de cálcio utilizado industrialmente pode ser de origem natural ou precipitado.

Os materiais de origem natural resultam da moagem dos minérios de cálcio tal quais são encontrados nas rochas, sejam eles, mármore, calcário, calcita, aragonita e outros. Porém, a coloração do carbonato de cálcio final depende da fonte ou do ponto da jazida onde o minério foi extraído, podendo variar do branco, no caso de moagem do mármore, até colorações escuras, de acordo com as impurezas contidas e com a origem de sua formação. Isso torna o processo de obtenção deste produto com as características finais desejadas, como tamanho de partícula, distribuição granulométrica, dispersibilidade e cor, extremamente difícil e variável.

O PCC, assim como é conhecido o carbonato de cálcio precipitado (Precipitated Calcium Carbonate), é produzido através de processos químicos por meio da diluição dos tipos naturais seguida de uma precipitação controlada. Inicialmente a calcita, encontrada no calcário, é calcinada a partir de 1171 K dando origem a cal virgem (CaO) e, em seguida, passa por um processo de hidratação, formando a cal hidratada (Ca(OH)₂). Após a etapa de hidratação, gás carbônico é introduzido no sistema para que ocorra a carbonatação controlada. Isso possibilita a obtenção de produtos com características definidas e controladas, como coloração, distribuição e tamanho de partículas, diferentes densidades e diferentes capacidades de absorção em água (ESTEFÂNIO, 2006).

Além da essencialidade para diversos processos biológicos em seres humanos, o cálcio também é fundamental para as plantas, nas quais é absorvido como íon Ca²⁺ e é responsável por manter a integridade da parede celular (MALAVOLTA, 1980). Pode se ligar a uma proteína encontrada no citosol chamada calmodulina, formando o complexo calmodulina-cálcio, que regula muitos processos metabólicos (BLOOM, 2004).

A deficiência de cálcio provoca necrose das folhas jovens e do sistema radicular, podendo apresentar-se acastanhado, curto e altamente ramificado (BLOOM, 2004). Nas folhas novas, ocorre inicialmente uma clorose (amarelamento), seguida do enrolamento das folhas e, posteriormente, necrose e morte da gema apical (AGRIBOOK, 2010).

Por isso, o cálcio é utilizado para a prevenção da queimadura apical, principalmente de hortaliças, conhecida como tip burn (MARSCHER, 2002) e do bitter pit, que é caracterizado por pequenas manchas de cor escura na casca da maçã, acima das áreas de tecidos necrosados na polpa (AMARANTE, 2006).

A fonte de cálcio utilizada no produto Cal Super é o carbonato de cálcio precipitado proveniente do processo químico citado anteriormente do mineral calcita. Possui uma pureza de 99,5% e contém 40% m/m de cálcio.

3.4 – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

A escolha de uma técnica analítica depende da aplicação para a qual será empregada. Dentre os aspectos inerentes a cada aplicação, devem ser considerados os seguintes:

- a) quantos elementos serão analisados?
- b) quais elementos serão analisados?
- c) qual a faixa de concentração?
- d) qual é a matriz e quais as potenciais interferências?
- e) qual a quantidade de amostra disponível?
- f) qual o tempo de análise?
- g) precisão e exatidão?
- i) qual o custo de aquisição?
- j) qual o custo de operação?

Somente após a consideração desses fatores, é que a escolha da técnica analítica para determinado tipo de aplicação deve ser realizada (NÖLTE, 2002).

Atualmente, a determinação quantitativa da maioria dos nutrientes existentes nos fertilizantes sejam eles para aplicação foliar, tratamento de sementes, fertirrigação ou hidroponia, é feita por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), recomendado pelo MAPA. Embora FAAS seja uma técnica monoelementar, ela é amplamente utilizada pelos laboratórios das empresas de fertilizantes devido ao baixo custo quando comparada com outras técnicas multielementares, como (ICP OES), que utiliza uma fonte de rádio-frequência para manutenção de um plasma de argônio indutivo, cujo custo é superior ao do gás acetileno, comumente utilizado em FAAS. Para aqueles laboratórios que não dispõem de instrumentos como esses, a legislação permite a utilização de um segundo método, que geralmente são métodos clássicos, como por exemplo, titulações (MAPA, Instrução Normativa nº 28, 2007).

Visando a implantação de um controle de qualidade e melhoria contínua dos processos, é que a Agrichem investiu na aquisição de um ICP OES, que devido ao seu caráter multielementar, além de ser empregado para a rotina do controle de qualidade das matérias-primas e produtos acabados, poderá ser utilizado para análises quantitativas de nutrientes em amostras de solo e folhas, que atualmente são realizadas por laboratórios terceirizados e constituem-se como ferramentas importantes utilizadas pela empresa para recomendação dos fertilizantes em diversas culturas.

A ICP OES surgiu em meados de 1960 aplicada à metalurgia e cerca de 50% dos equipamentos se concentram na América do Norte (NÖLTE, 2002). É

uma técnica analítica multielementar que consiste na medida da radiação eletromagnética emitida por átomos e íons excitados por uma fonte de excitação (plasma) ao retornar ao estado fundamental.

A alta energia fornecida pelo plasma proporciona a ocorrência de transições eletrônicas para sub-níveis mais energéticos de inúmeros elementos e que, juntamente com o sistema ótico de difração, possibilita a separação das linhas de emissão e, com isso, a determinação simultânea e multielementar dos analitos.

Em um ICP OES a amostra líquida é geralmente bombeada por uma bomba peristáltica através de um nebulizador pneumático, por exemplo com ranhura em V, para o interior da câmara de nebulização formando o aerossol. Somente as partículas menores que 5 μm seguirão em direção ao plasma sendo transportadas pelo gás de nebulização. Ao atingir o plasma de argônio, o solvente é removido e o sólido fundido é vaporizado. Em seguida, os átomos gasosos no estado fundamental e íons absorvem energia do plasma através da colisão com os íons de argônio carregados positivamente e os elétrons, promovendo o deslocamento dos elétrons dos níveis mais externos para sub-níveis mais energéticos, atingindo estados excitados. Ao retornar para o estado fundamental, após 10^{-8} s, esses elétrons dos átomos e íons emitem radiação eletromagnética em determinados comprimentos de onda, característicos de cada elemento, que se estendem desde a região do ultravioleta (190 – 380 nm) até o visível (380 – 800 nm) e são separados pela ótica difrativa, cuja quantidade de radiação emitida é medida em um detector.

Como as radiações eletromagnéticas podem ser emitidas por átomos e íons, existe uma convenção para diferenciar os tipos de transições: àquelas em que a transição envolve o decaimento de átomos excitados é atribuído o nome de linha de emissão atômica, cujo símbolo é I. Quando ocorre a transição decorrente do decaimento de íons excitados, a linha à qual é atribuído um comprimento de onda recebe o nome de linha iônica, representada pelo algarismo romano II (NÖLTE, 2002).

A vantagem de haver inúmeras possibilidades de transições eletrônicas entre os orbitais é a disponibilidade de um grande número de linhas analíticas para a otimização do método, mas tem como grande desvantagem, a possibilidade de interferências espectrais que podem ser causada por concomitantes da matriz que emitam radiação nos mesmos comprimentos de onda das linhas selecionadas para o

analito e também pelo sinal de fundo contínuo decorrentes de recombinações envolvendo Ar^+ e elétrons.

O plasma é uma fonte de excitação de alta energia e é formado por gás argônio parcialmente ionizado (Ar^+ e e^-), cujo movimento das partículas ionizadas se deve à transferência de energia ao argônio através de um campo magnético alternado gerado por uma bobina de rádio-frequência, que é acoplado indutivamente ao plasma. Esse acoplamento ocorre na tocha, a qual pode estar orientada na posição vertical ou horizontal. A orientação do plasma na horizontal recebe o nome de axial, pois a detecção das radiações é captada na mesma direção em que são geradas as espécies excitadas. No caso da posição vertical, chamada de radial, a vista captada pelo detector ocorre de maneira perpendicular à direção do plasma. Sendo assim, no caso de um espectrômetro com configuração radial, o acoplamento do campo alternado ocorre na parte superior da tocha, à qual é formada por 3 tubos concêntricos de quartzo e onde se forma o plasma.

Os tubos que compreendem a tocha se dividem em: tubo externo, tubo intermediário e tubo central.

O tubo externo possui 20 mm de diâmetro e é responsável pela proteção da bobina de indução, devido à formação de uma corrente elétrica secundária, responsável pela formação do plasma e se estende em direção à bobina de indução. Porém, devido à alta temperatura gerada pelo campo magnético alternado na bobina, é necessário o resfriamento do tubo, que é feito através da passagem de gás argônio tangencialmente às paredes do tubo externo. Esse gás é chamado de gás do plasma, pois é o gás que mantém o plasma. Geralmente, a vazão desse gás é de 15 L/min.

O tubo intermediário é responsável também pelo resfriamento do tubo externo, pois o gás que flui através desse tubo, devido à sua geometria, imprime uma força ao gás do plasma, obrigando a tangenciar o tubo externo e melhorando a eficiência do resfriamento. Além disso, esse tubo também propicia a utilização de outros gases. É chamado de gás auxiliar e sua vazão é de até 1,5 L/min.

O tubo injetor ou central é utilizado para transportar o aerossol da amostra proveniente da câmara de nebulização até o plasma, pelo gás de nebulização. O diâmetro desse tubo pode variar ao redor de 0,8 a 2,0 mm, o que influencia diretamente na velocidade de passagem do gás de nebulização e, conseqüentemente, no tempo de residência do aerossol no plasma, uma vez que um

aerossol presente por mais tempo no plasma requer uma quantidade maior de energia para os processos de volatilização, fusão, dissociação, atomização, excitação e ionização, o fluxo desse gás deve ser controlado para garantir a entrada do aerossol no plasma e a precisão. A vazão do gás de nebulização varia entre 0,6 e 1,0 L/min.

O gás argônio é o mais utilizado em ICP OES, pois além de possuir alta energia de ionização é amplamente disponível na atmosfera e possibilita a construção de equipamentos com baixo custo de operação, quando comparados a outros gases com maior energia de ionização, como, por exemplo, o nitrogênio, que é um gás molecular e presente em grande quantidade na atmosfera. Porém, o consumo energético de equipamentos que utilizam nitrogênio é alto, devido à elevada potência de rádio-frequência necessária para atomização e excitação do gás nitrogênio.

A energia média de ionização do argônio é de 15,6 eV, por isso, como a maioria dos metais apresenta energia de ionização inferior à do argônio, cerca de 4 eV no caso dos metais alcalinos, é possível a ocorrência de várias transições eletrônicas de íons devida à alta energia do plasma favorecendo a formação de átomos e íons monovalentes excitados.

Com a medida da intensidade da emissão de radiação eletromagnética em determinado comprimento de onda, é possível determinar a concentração do analito através da atomização, excitação e decaimento de átomos e íons excitados sob altas temperaturas, que atingem 6000 – 10000 K em ICP OES.

As regiões do plasma são classificadas em zonas, de acordo com os processos que ocorrem em cada uma devido à temperatura atingida.

A primeira zona é chamada de zona de pré-aquecimento, onde ocorre a secagem, fusão, volatilização e atomização da amostra, a qual é transportada sob a forma de aerossol através do tubo central da tocha pelo gás de nebulização. No interior dessa região, há o acoplamento da energia proveniente do campo magnético alternado da bobina e o plasma, que recebe o nome de núcleo do plasma. A temperatura dessa região atinge cerca de 10000 K.

A segunda zona é a zona inicial de radiação, onde ocorrem os processos de excitação e ionização, localizada logo após a zona de pré-aquecimento. A temperatura desta região atinge cerca de 8000 K.

A zona analítica normal é a terceira região do plasma, localizada acima da zona inicial de radiação. As medidas das emissões das radiações eletromagnéticas ocorrem tipicamente nessa região, cujas temperaturas chegam a 6800 K. (BOSS & FREDEE, 1997). A captura do sinal emitido nessa região pode ser otimizada através do ajuste da altura de observação da tocha de quartzo com relação à fenda de entrada do sistema ótico, a fim de obter a maior razão sinal/ruído.

Acima dessa região, se encontra a “cauda”, onde ocorrem recombinações, gerando espécies moleculares que causam espalhamento molecular e sinal de fundo estruturado, que afetará a intensidade de sinal de emissão captado pelo detector e, conseqüentemente, o resultado analítico.

3.5 – Introdução de suspensões em ICP OES

A maioria das técnicas espectroanalíticas requer a introdução de amostras em solução, o que envolve uma etapa de conversão da amostra sólida em uma solução. Para tal, vários métodos de digestão são utilizados para solubilização da amostra, empregando-se o uso de ácidos concentrados sob elevadas temperaturas (MARJANOVIC *et al.*, 2000), (SILVA & NOBREGA, 2002), (SILVA *et al.*, 2002), (BARALKIEWICZ *et al.*, 2007). A digestão de materiais inorgânicos, como compostos refratários, minerais silicatos e cerâmicos, que possuem alta resistência química e estabilidade térmica, geralmente envolve fusão (SANTOS & NÓBREGA, 2006) ou ataque com ácidos concentrados como HF e HClO₄ (MOGRATH, citado por SANTOS e NÓBREGA, 2006), o que facilita a introdução, calibração e homogeneização (EBDON *et al.*, 1997). Contudo, esses métodos envolvem longo tempo de preparo, possibilidade de contaminação, perda do analito durante o processo de preparo, dissolução incompleta da amostra, utilização de reagentes corrosivos ou perigosos (BARALKIEWICZ *et al.*, 2007) (MARJANOVIC *et al.*, 2000), além de resultar na diluição do analito (MUJURU *et al.*, 2009a), (MUJURU *et al.*, 2009b), (MAGALHÃES e ARRUDA, 1998), (SANTOS e NÓBREGA, 2006).

Segundo esses autores, como por exemplo, (SANTOS e NÓBREGA, 2006) (MUJURU *et al.*, 2009a), uma estratégia alternativa estudada e que poderia ser mais amplamente empregada atualmente para minimizar tais problemas, é a introdução direta de suspensões em ICP OES, FAAS ou FAES, que envolve a aspiração direta e a nebulização de amostra contendo sólidos suspensos.

A introdução direta de suspensões está bem estabelecida para a determinação de metais traços em sólidos (BARALKIEWICZ *et al.*, 2007), assim como para emulsões de leite diluído, leite pulverizado reconstituído ou fórmula infantil (MCKINSTRY *et al.*, 1999), (HUA *et al.*, 2000), vitaminas (KREJOCA *et al.*, 2006), (ZACHARIADIS e OLYMPIOU, 2008), carvão (MARJANOVIC *et al.*, 2000), (MUJURU *et al.*, 2009a), (MUJURU *et al.*, 2009b), cimento (MARJANOVIC *et al.*, 2000), (SILVA e NÓBREGA, 2002), (SILVA *et al.*, 2002), (MARJANOVIC *et al.*, 2004), materiais cerâmicos (WANG *et al.*, 2006), materiais geológicos, sedimentos (MARJANOVIC *et al.*, 2004), alimentos (KREJCOVÁ *et al.*, 2006) e materiais de plantas (BARALKIEWICZ *et al.*, 2007), (ANTHEMIDIS & PLIATSIKA, 2005).

Estudos recentes destacaram as vantagens dos métodos diretos de análises, pois a nebulização de suspensões oferece benefícios de simplicidade e reduz a manipulação da amostra, minimizando erros por perdas ou contaminação (HUA *et al.*, 2000).

A alta temperatura do plasma, maior do que a temperatura das chamas convencionais, promove a destruição da matriz, a atomização, a ionização e a excitação em um único passo (BARALKIEWICZ *et al.*, 2007), (SANTOS e NÓBREGA, 2006), reduzindo o tempo de preparo de amostra.

Segundo ANTEMIDIS e PLIATSIKA, a potência de rádio frequência (RF), a vazão do gás de nebulização e a vazão de bombeamento da amostra afetam a eficiência do transporte da suspensão para o plasma e os processos de atomização e excitação. No desenvolvimento do trabalho com suspensões de cacau e café foram estudadas potências de radiofrequência de 1,3 – 1,5 kW, pois com potências menores o plasma se extinguiu.

Porém, a homogeneidade, a estabilidade e o tamanho de partícula estão entre os parâmetros mais importantes que podem interferir na amostragem e na eficiência do transporte das partículas em suspensão através do sistema de introdução de amostra. Isso afeta os processos de transferência energética no plasma, em função do número de partículas transportadas até o plasma e a intensidade de radiação emitida é proporcional a essa quantidade de partículas, prejudicando a precisão e exatidão dos resultados analíticos.

Assim, a homogeneidade da suspensão amostrada e da suspensão analisada deve ser assegurada por meio de agitação mecânica ou adição de estabilizantes, como PEI (polietileno imina), Triton X-100 e hexametáfosfato de

sódio, variando entre 0,01 a 0,5% v/v (WANG, *et al.*, 2006) e 1,0% v/v de HNO₃ (ANTHEMIDIS & PLIATSIKA, 2005). Os estabilizantes, também chamados de dispersantes ou surfactantes, evitam a floculação e, conseqüentemente, a sedimentação.

EBDON e colaboradores, em revisão sobre a nebulização de suspensões em plasmas, apresentaram vários trabalhos com diferentes aplicações de suspensões e emprego de estabilizantes.

As partículas na superfície dos sólidos suspensos podem estar carregadas positivamente ou negativamente, gerando uma diferença de potencial entre essas cargas e o meio líquido, chamada de dupla camada elétrica. Por isso, o pH do meio influencia significativamente na estabilidade da suspensão e, conseqüentemente, na precisão e exatidão do método, de acordo com EBDON *et al.* e vários autores citados nesta revisão publicada em 1997.

O potencial na superfície da partícula em suspensão é chamado de potencial zeta. Em determinadas concentrações de íons na superfície da partícula, a diferença de potencial é nula, sendo esse o chamado ponto isoelétrico. Nessa situação, não é gerada a dupla camada elétrica e ocorre a aglomeração das partículas. Os dispersantes atuam na mudança de carga da superfície do sólido, modificando o potencial zeta e estabilizando a suspensão.

3.6 – Suspensões e amostragem

As suspensões são definidas como um fluido heterogêneo cuja fase sólida com partículas de diâmetros maiores que 1 µm está dispersa na fase líquida por agitação mecânica ou com o uso de agentes estabilizantes (BRADY & SENESE, 2004).

A maior dificuldade quando se trata da amostragem de suspensões é a falta de homogeneidade na distribuição dos elementos químicos nas amostras para massas menores que 1,0 mg, pois isso afeta a representatividade da amostra empregada para análise.

A tomada de amostras com massas cada vez menores diminui a probabilidade de se encontrar a mesma concentração de analito em uma porção menor. Segundo ROSSBACH e seus colaboradores (ROSSBACH *et al.*, 1998), há

uma diminuição de 50 para 0,5% do coeficiente de variação das medidas quando as massas das amostras empregadas aumentam de 0,01 para 100 mg.

3.7 – Sistemas de introdução de amostras

A maioria das técnicas analíticas instrumentais requer o trabalho com soluções, pois isso facilita a introdução, calibração e homogeneização. Quando se trata da ICP OES essa introdução ocorre por meio da nebulização das amostras solubilizadas ou digeridas.

Uma alternativa para minimizar as desvantagens relacionadas ao procedimento de preparo das amostras é a introdução direta de sólidos e suspensões.

A introdução de amostras em suspensão, especialmente em plasmas, vem se destacando desde a década de 80, com o aumento do número de trabalhos desenvolvido nesta área (EBDON *et al.*, 1997), movidos pelas inúmeras vantagens inerentes a essa estratégia.

O emprego direto de suspensões em FAAS é pouco estudado devido ao limite de sensibilidade da técnica e ao risco de entupimento do nebulizador capilar (ARAUJO *et al.*, 2007). Além disso, a relativa baixa temperatura do atomizador pode limitar a eficiência da formação da nuvem atômica.

Existem várias técnicas para introdução de amostras sólidas e em suspensão em plasmas, dentre elas, “swirl cup”, câmara de leiteo fluidizado, descarga de centelha, ablação com laser e nebulização de suspensões.

A introdução de amostras em suspensão requer homogeneidade e distribuição de tamanhos de partículas uniforme, a fim de que o transporte, o processo de nebulização e atomização não sejam afetados por esses parâmetros, bem como a precisão e exatidão do método. Além disso, a precisão também pode ser prejudicada pela alta concentração da suspensão o que reduz a estabilidade do plasma e a eficiência de atomização significativamente (ANTHEMIDIS & PLIATSIKA, 2005).

Os sistemas de introdução de amostras são responsáveis por transportar uma amostra representativa do material até a fonte de atomização (BROWNER & BOORN, 1984), modificando-a, porém de maneira que não prejudique a estabilidade e a intensidade do sinal (NÖLTE, 2002).

Em plasmas, os sistemas de introdução de amostras são compostos, em sua maioria, por um nebulizador, uma câmara de nebulização e a tocha. A bomba peristáltica também pode ser incluída como parte integrante do sistema de introdução.

Os nebulizadores convertem a amostra líquida em aerossol, que é transportado até o plasma pelo gás de nebulização. O aerossol é formado por pequenas gotas e, somente as gotas menores que 5 μm (BROWNER & BOORN, 1984), serão transportadas até o plasma, pois gotas maiores carregam maior quantidade de amostra e solvente, desestabilizando e extinguindo o plasma, devido à quantidade de energia acoplada necessária para promover os processos de volatilização, fusão, atomização, excitação e ionização. (NÖLTE, 2002). Segundo BROMNER e BOORN (1984), a eficiência de nebulização observada em ICPs para introdução de amostras em solução é de 1%.

A viscosidade, tensão superficial e densidade também são fatores que influenciam a quantidade de aerossol que é transportada ao plasma e, conseqüentemente, na medida da intensidade do sinal.

O aerossol primário é formado no nebulizador através do impacto entre o gás de nebulização e a amostra e, em seguida, ao se chocar com as paredes da câmara de nebulização e com as gotas maiores do aerossol, se transforma no aerossol secundário (BROWNER & BOORN, 1984). Há dois tipos de nebulizadores: pneumáticos e ultrassônicos.

Os nebulizadores pneumáticos convertem a solução em um aerossol gás-líquido com pequenas gotas através da passagem de gás pelo nebulizador formando uma pressão negativa. Dentre os mais comuns, estão os nebulizadores concêntricos, os nebulizadores de fluxo cruzado e os do tipo Babington, sendo esses últimos os mais indicados para introdução de amostras sólidas e em suspensão, em função do maior orifício do tubo de introdução de amostra.

Nos nebulizadores ultrassônicos a amostra é bombeada para um pequeno prato vibratório em frequência ultrassônica, onde é transformado em gotículas.

A função da câmara de nebulização é remover as gotas maiores do aerossol. Assim que o aerossol primário é formado no nebulizador, as gotas maiores tendem a se depositar na câmara de nebulização e as gotas menores são transportadas em direção ao tubo injetor. Porém, essas gotas maiores podem aderir

às paredes da câmara e bloquear o caminho das gotículas em direção ao tubo injetor, comprometendo a reprodutibilidade do sinal. Dessa forma, a adição de um surfactante pode ser necessária (NÖLTE, 2002).

Os grandes volumes das câmaras de nebulização contribuem para a diminuição da variação da vazão de aerossol, que pode ser causado pela bomba peristáltica. Esse volume possibilita que o aerossol recentemente formado se misture com o aerossol remanescente, melhorando a reprodutibilidade do sinal, entretanto, isso aumenta o tempo envolvido na estabilização do sinal. Além disso, dependendo do material da câmara, pode haver adsorção de alguns elementos como B e Hg nas paredes da câmara, causando efeito de memória, que deve ser eliminado através do aumento do tempo de leitura entre medidas consecutivas. As câmaras de nebulização mais comuns são a Scott, Sturman-Master e ciclônica.

3.8 – Distribuição do tamanho de partículas

O tamanho de partícula e a distribuição do tamanho de partícula são os parâmetros mais apontados pelos pesquisadores ao estudar suspensões, pois têm um efeito significativo na exatidão analítica em análises diretas de suspensões por métodos via ICP, devido à eficiência de transporte e atomização-excitação (SANTOS e NÓBREGA, 2006).

De acordo com vários autores, dentre eles MARJANOVIC (2004), o tamanho de partícula ideal para que o transporte e a atomização sejam eficientes com a nebulização de suspensões é de no máximo 10 μm . Segundo eles, é possível se obter precisão, exatidão e recuperação semelhantes à obtida com o emprego de soluções. Entretanto, espécies refratárias nas suspensões não terão a mesma dissociação quando comparadas com a das soluções. Além disso, a densidade da partícula também influencia na interação entre as partículas e o plasma, diferentemente da interação entre o plasma e o aerossol.

SILVA e NÓBREGA (2002) demonstraram que a nebulização pneumática de suspensões de argila com partículas de tamanho médio de 13 μm em ICP OES com configuração axial sofreu severos efeitos sobre a nebulização e atomização, impossibilitando a calibração com soluções aquosas.

ANTHEMIDIS e PLIATSIKA (2005) estudaram o efeito de três frações de tamanho da partícula sobre o desempenho analítico da determinação de vários

elementos em suspensões de café e cacau. Dentre as frações estudadas, < 20 μm , 20-70 μm e < 70 μm , essa última apresentou melhor relação entre tempo de preparo de amostra e sensibilidade.

SILVA *et al.* (2002) verificaram a influência de tamanhos de partículas de cimento maiores que 17 μm nos processos de transporte, atomização e excitação, impossibilitando a calibração com soluções aquosas, sendo necessária a calibração com as próprias suspensões e com materiais de referência certificados devidamente suspensos. Esse efeito foi observado principalmente para partículas que continham óxidos e materiais refratários.

3.9 – Calibração

A calibração do instrumento é uma das principais dificuldades em ICP OES quando se trata de análises de sólidos suspensos introduzidos no plasma. A presença de partículas sólidas pode afetar o transporte e a nebulização da suspensão no sistema de introdução de amostra e, conseqüentemente, requerer mais energia do plasma (MARJANOVIC *et al.*, 2000). A eficiência de transporte da partícula em suspensão através do sistema de introdução de amostra e da atomização deve ser próxima àquela empregando-se soluções, sendo assim, a curva analítica de calibração para introdução de suspensão pode ser obtida com o emprego de soluções padrão aquosas do analito.

Outros métodos de calibração são encontrados na literatura, como por exemplo, o uso de suspensões de materiais de referência certificados, do método das adições de padrão, o uso de padrão interno e fatores de correção, com o objetivo de corrigir as diferenças causadas no transporte e excitação (MOKGALAKA, *et al.*, 2004) (ANTHEMIDIS & PLIATSIKA, 2005).

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4 – Materiais e Métodos

4.1 – Equipamentos e acessórios

Todas as determinações foram efetuadas em um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com configuração radial, modelo 715-ES (Varian, Mulgrave, Austrália). O sistema de introdução de amostras é constituído por uma câmara de nebulização Sturman-Master de politetrafluoretileno (PTFE), um nebulizador com ranhura em V do tipo V-groove, que possibilita a introdução de suspensões e uma tocha com tubo central de 2 mm.

As medidas de tamanho e distribuição de tamanho de partículas foram feitas em um equipamento Master Size 2000, modelo Hidro MU2000 (Malvern, Inglaterra), com faixa de trabalho de 0,2 a 2000 μm .

Os demais equipamentos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram:

- a)** balança analítica, mod. AG – 200 classe I, (Gehaka, São Paulo, Brasil), com precisão de 0,1 mg;
- b)** agitador magnético, modelo 752A (Fistatom, São Paulo, Brasil);
- c)** micropipeta de volume variável (Brand, Pró-análise, Cotia, Brasil);
- d)** chapa aquecedora, modelo Q313AM (Quimis, Diadema, Brasil);
- e)** balões volumétricos com diversos volumes (250, 500 e 1000 mL), (Vidrolabor, Pró-Análise, Cotia, Brasil);
- f)** béqueres de volumes variados (Vidrolabor).

Os parâmetros de operação do ICP OES utilizados para introdução de suspensões de fertilizantes de zinco e cálcio micronizadas e de zinco nanonizadas estão apresentados nas TABELAS 4.1.1. e 4.1.2 e para as cartas controle de Cu, Mo e Zn, na TABELA 4.1.3.

TABELA 4.1.1. Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração radial para análise de amostras de suspensões micronizadas de fertilizantes com zinco e cálcio com curva de calibração com soluções preparadas a partir de suspensões.

Parâmetros	Zn	Ca
Gerador de rádio frequência (MHz)	40	40
Potência aplicada (kW)	1,4	1,2
Vazão do gás do plasma (L/min)	15	15
Vazão do gás auxiliar (L/min)	1,5	1,5
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,8	0,72
Vazão de introdução da amostra (mL/min)	2,0	1,0
Tempo de estabilização (s)	15	15
Tempo de leitura (s)	5	5
Replicatas	2	2
Linhas de emissão (λ /nm)	Zn I 328,232	Ca I 422,672

TABELA 4.1.2. Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração radial para análise de amostras de suspensões nanométricas de fertilizantes com zinco com calibração com soluções aquosas.

Parâmetros	Zn
Gerador de rádio frequência (MHz)	40
Potência aplicada (kW)	1,4
Vazão do gás do plasma (L/min)	15
Vazão do gás auxiliar (L/min)	1,5
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,80
Vazão de introdução da amostra (mL/min)	1,0
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de leitura (s)	5
Replicatas	2
Linhas de emissão (λ /nm)	Zn I 334,502

TABELA 4.1.3. Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração radial para análise de amostras de suspensões micrométricas de fertilizantes com cobre, molibdênio e zinco com calibração com soluções aquosas (método oficial).

Parâmetros	Cu	Mo	Zn
Gerador de rádio frequência (MHz)	40	40	40
Potência aplicada (kW)	1,2	1,2	1,2
Vazão do gás do plasma (L/min)	15	15	15
Vazão do gás auxiliar (L/min)	1,5	1,5	1,5
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,72	0,72	0,72
Vazão de introdução da amostra (mL/min)	2,0	2,0	2,0
Tempo de estabilização (s)	15	15	15
Tempo de leitura (s)	5	5	5
Replicatas	2	2	2
Linhas de emissão (λ /nm)	Cu I 327,396	Mo II 202,032	Zn II 206,200

Os parâmetros acima, assim como os descritos nos itens seguintes, foram otimizados introduzindo-se uma das soluções de calibração e avaliando-se visualmente os espectros, considerando-se eventuais interferências e as intensidades dos sinais de emissão. A escolha da potência de rádio-frequência aplicada e vazão de nebulização foi feita em função da maior razão sinal/ruído.

4.2 – Configuração do sistema de homogeneização

Como as suspensões utilizadas já continham dispersantes em sua formulação, a homogeneização foi feita apenas com agitador magnético conforme mostrado na FIGURA 4.2.1.

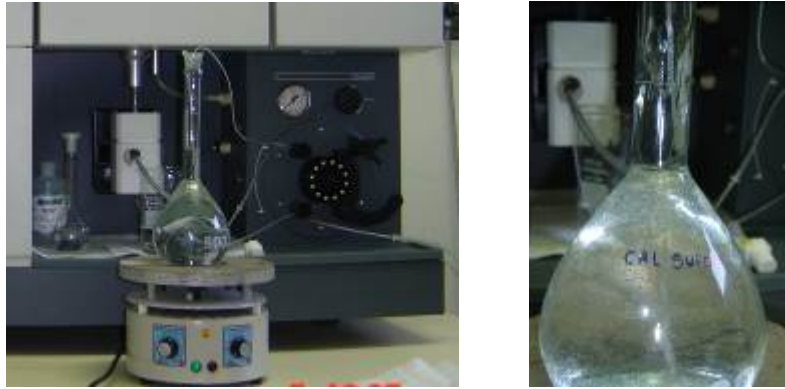


FIGURA 4.2.1. Foto do esquema do sistema de agitação.

4.3 – Reagentes e soluções

As soluções empregadas foram as seguintes: solução de ácido clorídrico 0,012 mol/L e 0,5 mol/L obtidas à partir da diluição de HCl 12 mol.L⁻¹ (Merck, Darmstadt, Alemanha), soluções de calibração, preparadas pela diluição de soluções estoque de Zn (II), Ca (II), Cu (II), Mo (VI) e Zn (II) com concentração de 1000 mg/L (Specsol, Quimlab, Brasil) e soluções de calibração preparadas a partir da diluição das suspensões estudadas com concentração de 436.000 e 250.000 mg/L, respectivamente.

4.4 – Amostras

As amostras de suspensões de fertilizantes de zinco, de cálcio e de cobre, molibdênio e zinco foram obtidas no processo de produção da fábrica e representam lotes de produtos comerciais. Foram escolhidos 6 lotes de cada produto comercial (Zinco Super e Cal Super), 1 lote do produto Broadacre CMZ e 5 amostras do produto nanométrico, provenientes de tempos de moagem diferentes, ainda em fase de testes.

A distribuição de tamanho de partículas das suspensões de zinco e cálcio foi pré-estabelecida a fim de avaliar a viabilidade de introdução das mesmas por nebulização pneumática.

Para obtenção desses fertilizantes em suspensões, foi feita a moagem da matéria-prima em moinho de esferas, modelo LM50, da marca Netzsch, durante o processo na própria fábrica.

4.5 – Método oficial

O método empregado pelo MAPA para a determinação de nutrientes em fertilizantes foi utilizado para comparação com os resultados obtidos pelo método proposto e consiste em:

- a) pesar 1,0 g da amostra em béquer de 100 mL;
- b) adicionar 10 mL de HCl concentrado P.A;
- c) levar à chapa aquecedora;
- d) adicionar 20 mL de solução de HCl (1:5 v/v);
- e) aquecer até ebulição por 15 min;
- f) retirar da chapa e deixar esfriar;
- g) transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL e se necessário, filtrar;
- h) retirar uma alíquota que contenha de 5 a 10 mg de nutriente e transferir para balão volumétrico de 50 mL com solução de HCl 0,5 mol/L;
- i) preparar solução intermediária de calibração contendo 50 mg/L através da diluição de 5 mL da solução estoque 1000 mg/L de nutriente para um balão volumétrico de 100 mL completando o volume com solução de HCl 0,5 mol/L;
- j) retirar 5, 15 e 20 mL da solução intermediária e transferir para balão de 50 mL com solução de HCl 0,5 mol/L;
- k) efetuar a determinação em FAAS nos seguintes comprimentos de onda: Zn 213,857 nm e Ca 317,932 nm.

Os parâmetros utilizados para a determinação de suspensões micrométricas de zinco e cálcio estão listados na TABELA 4.5.1.

TABELA 4.5.1. Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração radial para análise de amostras de suspensões micrométricas de fertilizantes com zinco e cálcio e suspensões nanométricas de zinco (método oficial).

Parâmetros	Zn	Ca
Gerador de rádio frequência (MHz)	40	40
Potência aplicada (kW)	1,2	1,1
Vazão do gás do plasma (L/min)	15	15
Vazão do gás auxiliar (L/min)	1,5	1,5
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,76	0,68
Vazão de introdução da amostra (mL/min)	1,0	1,0
Tempo de estabilização (s)	15	15
Tempo de leitura (s)	5	15
Replicatas	2	2
Linhas de emissão (λ /nm)	Zn II 213,857	Ca II 317,932

4.6 – Descontaminação dos materiais

Todo o material utilizado foi lavado com água corrente e deixado em banho com detergente neutro 5% v/v por 2 h. Em seguida, foi enxaguado e colocado em banho ácido (HNO_3 10% v/v) por 24 h.

Após esse período, o material foi enxaguado com água destilada-desionizada e seco em escorredor de vidraria.

Capítulo 5

Procedimiento Experimental

5 – Procedimento Experimental

5.1 – Preparo de amostras

As suspensões micrométricas de zinco e cálcio e suspensões nanométricas de zinco foram preparadas a partir da diluição de 0,25 g da amostra em solução de HCl 0,012 mol/L para a determinação direta de zinco e cálcio. Para as amostras de zinco nanométricas foi usada uma massa de 0,5 g. Foram preparadas duas repetições de cada lote.

Todas as amostras foram diluídas em um volume de 500 mL de solução de HCl 0,012 mol/L.

Para evitar a obstrução do nebulizador, foi utilizada a mesma solução de HCl 0,012 mol/L intercalada durante 4 min entre as determinações das amostras. Porém, durante o desenvolvimento do trabalho adotou-se uma solução de HCl 0,5 mol/L para lavagem entre as amostras, para remover as partículas eventualmente depositadas nas paredes da câmara de nebulização que geravam um efeito de memória.

5.2 – Calibração com soluções aquosas

Devido às características das suspensões, principalmente ao tamanho de partícula, as primeiras curvas analíticas de calibração foram preparadas com soluções aquosas a partir de soluções padrão estoque de zinco e cálcio contendo 1000 mg/L de cada um desses elementos.

As concentrações empregadas para a curva analítica de calibração foram: 0, 400, 800, 1200 e 1600 mg/L para zinco micrométrico, 0, 125, 250, 375, 500 mg/L para cálcio e 0, 200, 400, 600 e 800 mg/L para zinco nanométrico.

5.3 – Influência da potência aplicada na intensidade de sinal

Este estudo foi realizado para verificar o efeito da influência da potência aplicada na intensidade do sinal gerado pela emissão de radiação em linhas atômicas.

Para as suspensões micrométricas de zinco foram utilizadas potências de 1,2 e 1,4 kW. As potências utilizadas para as suspensões micrométricas de cálcio foram 0,9 e 1,2 kW.

Para as suspensões nanométricas de zinco foi aplicada somente a potência de 1,4 kW.

5.4 – Otimização da vazão de nebulização e vazão de introdução de amostra

Neste estudo verificou-se o efeito da vazão de nebulização e de introdução de amostra sobre o tempo de residência da partícula no plasma, quantidade de material em suspensão introduzida e deposição de partícula na câmara de nebulização. Ambos os efeitos foram avaliados em função da reprodutibilidade dos resultados.

As pressões de nebulização empregadas foram de 180 a 200 kPa, que segundo informações do fabricante, 200 kPa corresponde a uma vazão de 0,8 L/min.

As vazões de introdução de amostras utilizadas foram de 1,0 e 2,0 ml/min.

5.5 – Calibração com suspensões

As calibrações foram feitas com as próprias suspensões analisadas para que a eficiência de transporte e os processos de atomização e excitação fossem os mesmos observados na introdução direta das suspensões utilizando-se calibração com soluções aquosas.

As soluções de calibração foram preparadas a partir da diluição das suspensões em solução de HCl 0,012 mol/L.

5.5.1 – Calibração com suspensões micrométricas de zinco

A calibração das suspensões com soluções aquosas não se mostrou satisfatória, pois os resultados encontrados foram inferiores aos esperados. Sendo assim, as curvas analíticas de calibração foram preparadas com as próprias suspensões a serem analisadas, a fim de que o transporte, a nebulização e os

processos de atomização, excitação e ionização fossem semelhantes aos das suspensões introduzidas diretamente.

Os parâmetros operacionais empregados estão na TABELA 5.5.1.1.

TABELA 5.5.1.1. Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração radial para análise de amostras de suspensões micrométricas de fertilizantes com zinco utilizando-se calibração com suspensão.

Parâmetros	Zn
Gerador de rádio frequência (MHz)	40
Potência aplicada (kW)	1,2
Vazão do gás do plasma (L/min)	15
Vazão do gás auxiliar (L/min)	1,5
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,8
Vazão de introdução da amostra (mL/min)	2
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de leitura (s)	5
Replicatas	2
Linhas de emissão (λ /nm)	Zn I 334,502

5.5.2 – Calibração com suspensões micrométricas de cálcio

O mesmo efeito foi observado para o cálcio, por isso, as curvas analíticas de calibração foram preparadas com as próprias suspensões a serem analisadas.

As condições experimentais estão apresentadas na TABELA 5.5.2.1.

TABELA 5.5.2.1. Parâmetros operacionais do ICP OES com configuração radial para análise de amostras de suspensões micrométrica de fertilizantes com cálcio utilizando-se calibração com suspensão.

Parâmetros	Ca
Gerador de rádio frequência (MHz)	40
Potência aplicada (kW)	1,4
Vazão do gás do plasma (L/min)	15
Vazão do gás auxiliar (L/min)	1,5
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,8
Vazão de introdução da amostra (mL/min)	1,0
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de leitura (s)	5
Replicatas	2
Linhas de emissão (λ /nm)	Ca I 422,672

5.5.3 – Calibração aquosa para as suspensões nanométricas de zinco

Devido ao tamanho de partícula, as suspensões nanométricas de zinco foram determinadas utilizando-se soluções aquosas, conforme parâmetros apresentados na TABELA 4.1.2.

5.6 – Reprodutibilidade dos resultados

Neste estudo avaliou-se o efeito de aglomerações em função do tempo sobre a reprodutibilidade dos resultados, empregando-se as mesmas amostras, porém usando 3 curvas analíticas de calibração preparadas em 3 semanas subsequentes. As amostras foram submetidas à determinação utilizando-se uma curva analítica preparada há 7 dias e outra preparada no momento de análise.

5.7 – Determinação de zinco e cálcio pelo método oficial

As amostras de suspensões utilizadas para a construção das curvas analíticas de calibração foram submetidas à determinação da concentração de zinco

e cálcio pelo método oficial, para verificar o valor exato de nutriente contido em cada suspensão e, conseqüentemente, evitar erros de calibração.

Foram determinadas as concentrações dos seis lotes de cada produto e os teores de cálcio e zinco foram estabelecidos considerando-se a média das determinações.

Esses valores também foram utilizados para comparação com os resultados obtidos pelo método desenvolvido envolvendo análise direta de suspensões.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6 – Resultados e Discussões

Inicialmente as concentrações de zinco e cálcio em suspensões de fertilizantes foram determinadas através da introdução direta dessas suspensões diluídas em ICP OES empregando-se curva analítica de calibração com soluções aquosas sob diferentes potências aplicadas. A vazão de introdução de amostra durante os primeiros experimentos foi de 2,0 mL/min, pois o mecanismo para alteração dessa vazão era desconhecido. Isso somente foi alterado após a visita do técnico para calibração e manutenção preventiva do equipamento, que orientou sobre o controle desse parâmetro através do controle da velocidade de rotação da bomba peristáltica.

6.1 – Zinco

6.1.1 – Calibração com soluções aquosas

Considerando-se que as suspensões de zinco continham partículas sólidas de até 3 μm (material micrométrico) e 490 nm (material nanométrico), esperava-se que não houvesse dificuldades para introdução de suspensões diluídas no ICP OES e que a calibração pudesse ser efetuada usando soluções preparadas em meio aquoso. Assim, os experimentos iniciais envolveram a avaliação do efeito da potência aplicada para manutenção do plasma sobre as intensidades dos sinais de emissão e, conseqüentemente, sobre os teores de zinco determinados nas amostras a partir de calibrações efetuadas com soluções aquosas preparadas em meio de ácido clorídrico diluídas, cujo fator de diluição empregado foi de 1000 vezes. A designação de horas para as amostras de zinco nanométricas se refere ao intervalo de tempo de moagem ao qual as amostras foram submetidas. Essa convenção foi adotada pelo Mestrando Profissional André Fattobene, que também atua na empresa Agrichem e participa do Programa de Pós-Graduação em Química.

Inicialmente foram aplicadas ao ICP OES dois valores de potência de rádio-frequência para verificação da influência sobre as intensidades de emissão de sinais em determinados comprimentos de onda. Os dados obtidos estão apresentados na TABELA 6.1.1.1.

TABELA 6.1.1.1. Teores de Zn determinados por análise direta de suspensões de fertilizantes em ICP OES com calibração usando soluções aquosas (0 – 400 – 800 – 1200 – 1600 mg/L). Vazão de nebulização: 0,8 L/min.

Amostra	Potência: 1,2 kW		Potência: 1,4 kW	
	$\lambda = 328,232 \text{ nm}$	$\lambda = 206,200 \text{ nm}$	$\lambda = 328,232 \text{ nm}$	$\lambda = 206,200 \text{ nm}$
	Média (%) $\pm s$	Média (%) $\pm s$	Média (%) $\pm s$	Média (%) $\pm s$
0801-3-0463-01	34,59 \pm 0,75	35,68 \pm 0,57	35,04 \pm 0,80	36,91 \pm 1,13
0803-3-0504-01	35,33 \pm 0,26	36,73 \pm 0,08	35,92 \pm 0,27	38,18 \pm 0,12
0809-3-0706-01	36,49 \pm 0,42	37,86 \pm 0,12	37,21 \pm 0,06	39,54 \pm 0,05
0809-3-0709-01	36,13 \pm 0,44	37,39 \pm 0,50	36,78 \pm 0,77	39,18 \pm 0,12
Mist. 706-1; 709-1	37,74 \pm 0,20	39,16 \pm 0,14	37,76 \pm 0,67	40,56 \pm 0,74
Zinco Nano 1 h	36,96 \pm 1,05	38,80 \pm 1,11	37,90 \pm 0,92	40,66 \pm 1,09
Zinco Nano 2 h	38,34 \pm 0,03	39,97 \pm 0,34	38,48 \pm 0,91	41,35 \pm 0,01
Zinco Nano 3 h	38,12 \pm 0,74	40,06 \pm 1,23	38,44 \pm 0,33	41,74 \pm 0,86
Zinco Nano 4 h	36,32 \pm 0,50	38,20 \pm 0,62	36,76 \pm 0,57	39,44 \pm 0,85
Zinco Nano 5 h	36,01 \pm 1,06	37,76 \pm 0,81	35,80 \pm 1,18	38,82 \pm 1,03

s – desvio padrão (n = 2 determinações)

Para avaliar se as duas potências de rádio-frequência aplicadas para medidas em um mesmo comprimento de onda geraram resultados iguais, aplicou-se o teste t de Student para um intervalo de confiança de 95%. O t_{calc} foi 1,037 e o $t_{19;0,95}$ é 1,729 para o comprimento de onda 328,232 nm. Considerando a hipótese nula (H_0) de que não há diferença entre os resultados obtidos, a hipótese nula não deve ser rejeitada, pois $t_{\text{calc}} < t_{\text{critico}}$, evidenciando que as potências aplicadas de 1,2 e 1,4 kW geraram resultados que podem ser considerados iguais para esse nível de confiança testado e empregando-se o comprimento de onda de 328,232 nm.

Entretanto, a avaliação do teste t de Student empregando-se diferentes potências para o comprimento de onda de 206,200 nm não se mostrou satisfatória para um intervalo de confiança de 95%. O t_{calc} foi 4,283 e o $t_{19;0,95}$ é 1,729 para o comprimento de onda 206,200 nm. Considerando a hipótese nula (H_0) de que não há diferença entre os resultados obtidos, a hipótese nula deve ser rejeitada, pois $t_{\text{calc}} > t_{\text{critico}}$, evidenciando que as potências aplicadas de 1,2 e 1,4 kW nesse

comprimento de onda influenciam no resultado obtido, gerando resultados diferentes para o nível de confiança testado.

O LOD e LOQ obtidos para o comprimento de onda de 328, 232 nm foram 0,415 e 1,38 mg/L, respectivamente.

As curvas analíticas de calibração obtidas em diferentes potências para o comprimento de onda de 328,232 nm possuem coeficientes de correlação próximos, conforme demonstrado na FIGURA 6.1.1.1.

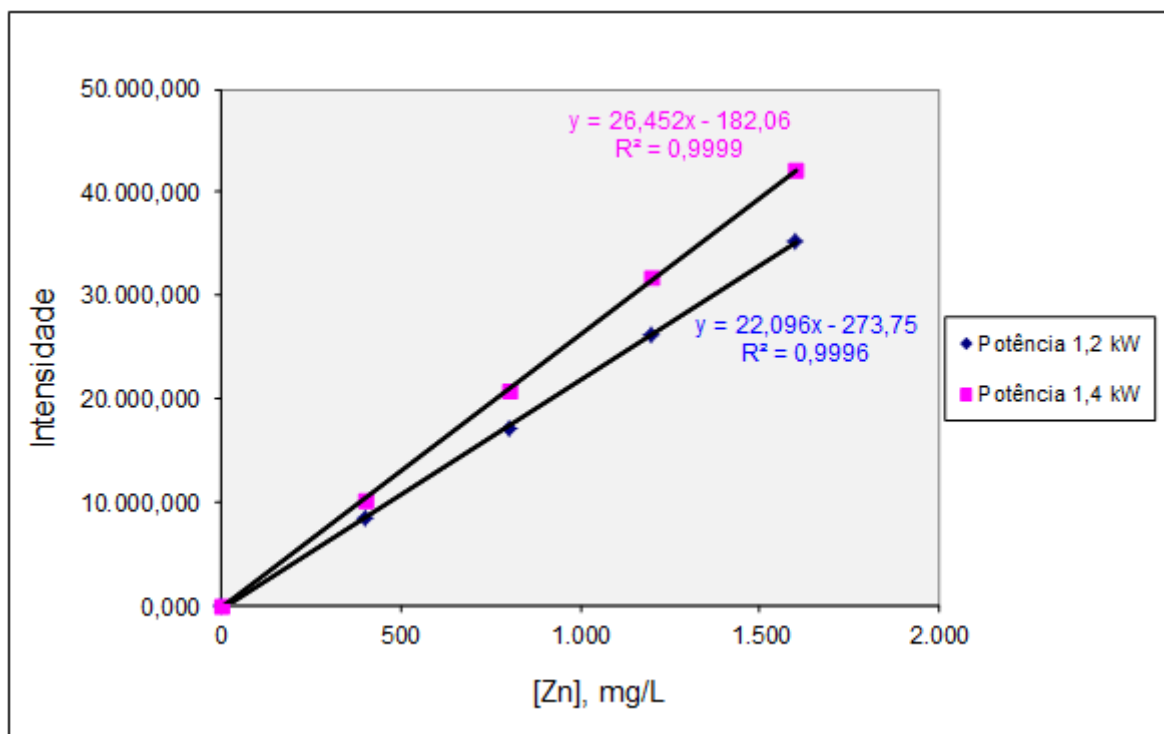


FIGURA 6.1.1.1. Curvas analíticas de calibração com soluções aquosas de zinco aplicando diferentes potências de rádio-freqüência aplicada. Comprimento de onda: 328,232 nm.

O experimento inicial para determinação de zinco em suspensões micro e nanométricas utilizando-se curvas analíticas de calibração obtidas com soluções aquosas possibilitou concluir que, apesar dos reduzidos tamanhos de partícula nas suspensões (FIGURA 3.1.2), os processos de nebulização, atomização e excitação não geraram resultados exatos, principalmente quando se aplicou uma menor potência para manutenção do ICP OES. Os resultados encontrados apresentaram um erro negativo de aproximadamente 20% para as amostras micronizadas e 15% para as amostras nanonizadas. Além disso, observa-se um efeito de memória ao longo das determinações, que foi solucionado em

experimentos posteriores com a lavagem intercalada entre as amostras durante 4 min com solução de HCl 0,5 mol/L.

Portanto, como não houve variação significativa entre os resultados obtidos em diferentes comprimentos de ondas com a aplicação de uma potência de 1,2 kW, a potência utilizada para determinação de zinco no experimento seguinte utilizando-se curva analítica de calibração com suspensão foi de 1,2 kW.

6.1.2 – Calibração com suspensões

Após a determinação de zinco utilizando-se calibração com soluções aquosas e a obtenção de resultados inexatos, foi realizado o experimento utilizando-se curva analítica de calibração preparada a partir de diferentes diluições de uma das suspensões de interesse, identificada como 0809-3-0706-01, com o objetivo de reproduzir os processos de nebulização, atomização e excitação semelhantes aos das amostras de suspensões diluídas.

As soluções de calibração e as amostras foram preparadas à partir da diluição de 0,5 g da suspensão Zinco Super em 500 mL de solução de HCl 0,012 mol/L. Ambas foram submetidas à agitação magnética, conforme demonstrado na FIGURA 4.2.1, desde o início do experimento. Durante o transporte das suspensões pelo sistema de introdução de amostras, observou-se um movimento constante das partículas pelos tubos capilares sem que ocorresse deposição nas paredes da tubulação.

Os resultados apresentaram um erro positivo de 5 a 8% para a maioria das amostras em relação ao resultado esperado, que é de 43,6% de zinco. Os mesmos foram obtidos considerando-se a concentração exata de 42,75% de zinco contida na amostra 0809-3-0706-01 determinada pelo método oficial e que foi utilizada para as suspensões da curva da calibração.

Segundo estudos desenvolvidos em programas interlaboratoriais, um coeficiente de variação de 5% seria completamente aceitável, porém, acima disso, os erros são considerados significativos. Além do erro positivo, os efeitos de memória continuaram ocorrendo, conforme pode ser observado na TABELA 6.1.2.1. Esse efeito de memória foi resolvido posteriormente com a limpeza do sistema de introdução de amostras com solução de HCl 0,5 mol/L. Essa solução foi intercalada entre adições sucessivas de amostras.

TABELA 6.1.2.1. Teores de Zn determinados por análise direta de suspensões de fertilizantes em ICP OES com calibração usando suspensões (0 – 218 – 436 – 872 mg/L). Vazão de nebulização: 0,8 L/min. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW.

Amostra	$\lambda = 328,232 \text{ nm}$	$\lambda = 472,214 \text{ nm}$	$\lambda = 206,200 \text{ nm}$	$\lambda = 334,502 \text{ nm}$
	Média (%) \pm s	Média (%) \pm s	Média (%) \pm s	Média (%) \pm s
0801-3-0463-01	43,37 \pm 0,01	43,46 \pm 0,36	43,21 \pm 0,18	44,13 \pm 0,09
0803-3-0504-01	40,38 \pm 1,49	40,23 \pm 1,33	41,26 \pm 0,57	40,97 \pm 1,65
0809-3-0705-01	43,11 \pm 0,99	42,70 \pm 0,85	43,59 \pm 0,20	43,62 \pm 0,98
0809-3-0706-01	44,17 \pm 0,50	44,03 \pm 0,16	44,98 \pm 0,17	44,74 \pm 0,58
0809-3-0709-01	44,85 \pm 0,31	44,27 \pm 0,44	45,43 \pm 0,21	45,48 \pm 0,31
Mist. 706-1; 709-1	46,62 \pm 0,37	46,41 \pm 0,11	47,44 \pm 0,14	47,11 \pm 0,52
Zinco Nano 1 ^a h	45,49 \pm 1,22	45,28 \pm 0,59	46,65 \pm 0,91	46,01 \pm 1,12
Zinco Nano 2 ^a h	44,48 \pm 0,25	44,22 \pm 0,03	45,37 \pm 0,02	44,99 \pm 0,12
Zinco Nano 3 ^a h	47,24 \pm 1,28	47,30 \pm 1,17	48,43 \pm 0,96	47,93 \pm 1,35
Zinco Nano 4 ^a h	46,56 \pm 3,00	46,90 \pm 2,87	47,99 \pm 2,82	47,05 \pm 2,95
Zinco Nano 5 ^a h	47,25 \pm 0,64	47,34 \pm 0,32	48,50 \pm 0,51	47,63 \pm 0,34

s – desvio padrão (n = 2 determinações)

Uma possível causa para esse desvio poderia ser a estabilidade das suspensões, porém, com o emprego de agitação magnética, a homogeneização era visível e essa hipótese foi descartada.

A não similaridade dos processos de nebulização, atomização e excitação continuava ocorrendo e somente após a realização de vários experimentos empregando-se curva analítica de calibração com suspensões, é que se constatou um aspecto fundamental entre as suspensões preparadas para a calibração. Constatou-se que, em função dos fatores de diluição empregados para o preparo de cada suspensão para a calibração, 2 pontos da curva de calibração eram soluções verdadeiras e a partir do 3^o ponto tinham-se suspensões, cujos processos de transporte, atomização e excitação são distintos, o que implica que as intensidades

de sinais obtidas em cada meio não podem ser comparadas. Isso se deve fundamentalmente aos efeitos decorrentes de diferentes tamanhos de partículas, que causam alterações nos processos de nebulização, transporte e atomização-excitação.

A seguir, na TABELA 6.1.2.2 estão apresentados os resultados obtidos utilizando-se curvas de calibração com soluções e suspensões, evidenciando o que foi discutido anteriormente. Nas FIGURAS 6.1.2.1 e 6.1.2.2 se encontram as respectivas curvas analíticas de calibração.

TABELA 6.1.2.2. Teores de Zn determinados por análise direta de suspensões de fertilizantes em ICP OES com calibração usando soluções e suspensões. (0 – 218 – 436 – 872 mg/L). Vazão de nebulização: 0,8 L/min. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW.

Amostra	Calibração com soluções ^a	Calibração com suspensões ^b
	$\lambda = 206,200 \text{ nm}$ Média (%) $\pm s$	$\lambda = 206,200 \text{ nm}$ Média (%) $\pm s$
0801-3-0463-01	35,68 \pm 0,57	43,21 \pm 0,18
0803-3-0504-01	36,73 \pm 0,08	41,26 \pm 0,57
0809-3-0706-01	37,86 \pm 0,12	44,98 \pm 0,17
0809-3-0709-01	37,39 \pm 0,50	45,43 \pm 0,21
Mist. 706-1; 709-1	39,16 \pm 0,14	47,44 \pm 0,14
Zinco Nano 1 ^a h	38,80 \pm 1,11	46,65 \pm 0,91
Zinco Nano 2 ^a h	39,97 \pm 0,34	45,37 \pm 0,02
Zinco Nano 3 ^a h	40,06 \pm 1,23	48,43 \pm 0,96
Zinco Nano 4 ^a h	38,20 \pm 0,62	47,99 \pm 2,82
Zinco Nano 5 ^a h	37,76 \pm 0,81	48,50 \pm 0,51

^aCurva analítica de calibração (0 – 400 – 800 – 1200 – 1600 mg/L).

^bCurva analítica de calibração (0 – 218 – 436 – 872 mg/L).

s – desvio padrão (n = 2 determinações)

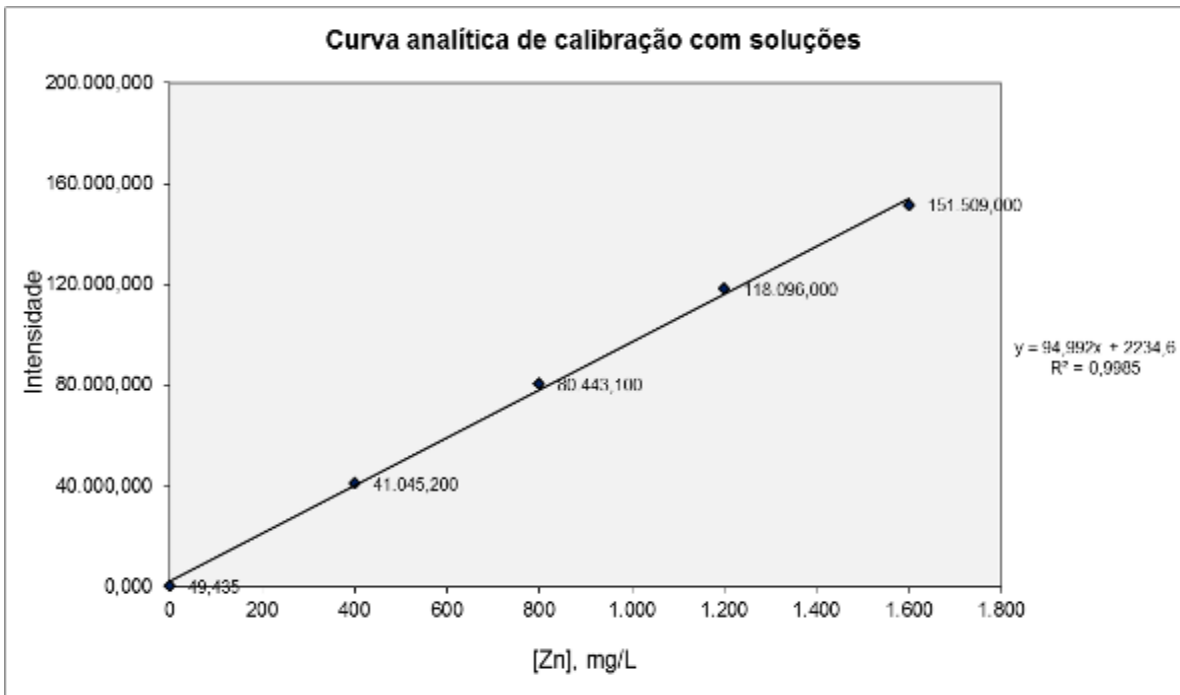


FIGURA 6.1.2.1. Curva analítica de calibração com soluções de zinco (0 – 400 – 800 – 1200 - 1600 mg/L) na linha de emissão mais intensa. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão do gás de nebulização: 0,8 L/min.

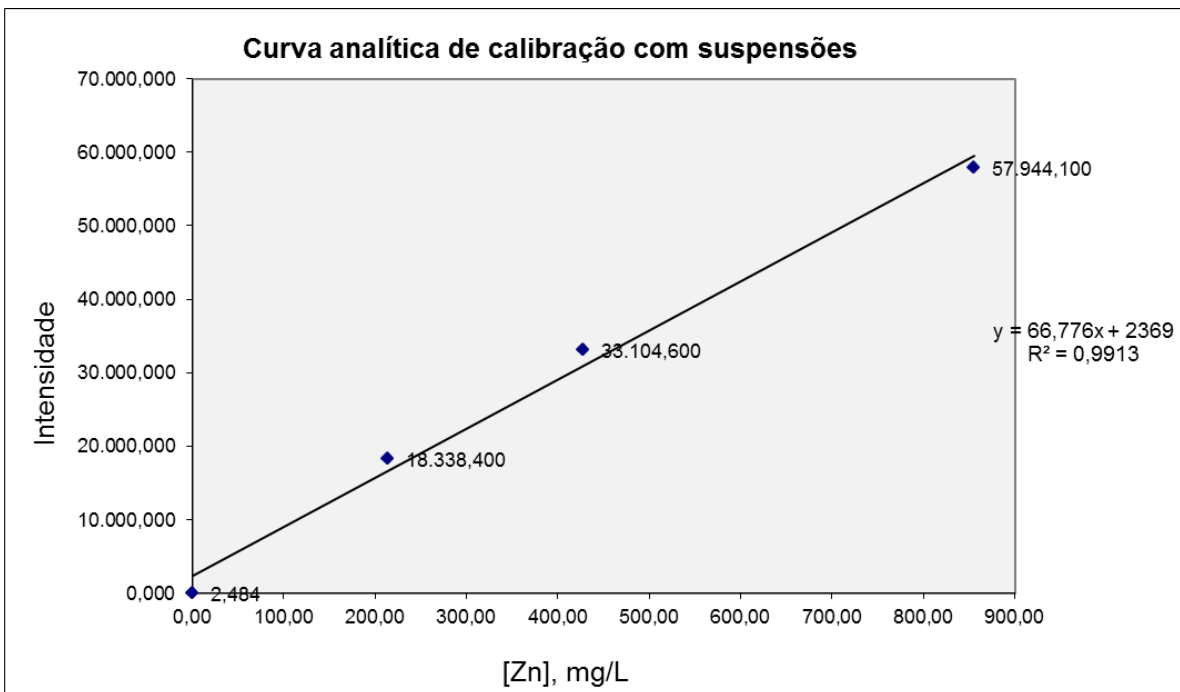


FIGURA 6.1.2.2. Curva analítica de calibração com suspensões de zinco (0 – 218 – 436 – 872 mg/L) na linha de emissão mais intensa (206,200 nm). Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão do gás de nebulização: 0,8 L/min.

Devido ao desconhecimento do ajuste da bomba pneumática para estabelecimento da vazão de introdução da amostra em 1 mL/min, a mesma foi mantida em 2 mL/min e checada no início, durante e ao final do experimento. Após a visita do técnico para manutenção preventiva do ICP OES, que ocorreu ao término dos experimentos com zinco, a operação do comando da bomba peristáltica que controla a vazão de introdução de amostra foi compreendida e os experimentos com cálcio puderam ser realizados sob vazão de 1 mL/min.

A verificação da diferença entre os aspectos físicos dos pontos da curva de calibração com suspensões só foi percebida após a realização do experimento a seguir, que consistiu em verificar a estabilidade das amostras e das curvas analíticas de calibração após um determinado período de tempo, em relação a uma possível aglomeração de partículas, que em função de não haver dispersante no meio em que foram diluídas, poderiam ter o potencial zeta alterado e, conseqüentemente, a diferença de potencial gerada pelos íons presentes na superfície da partícula seria nula, ocasionando uma aglomeração.

A repetibilidade dos resultados foi verificada empregando-se 3 curvas analíticas de calibração. A primeira foi preparada juntamente com as amostras que foram analisadas em seguida, sendo denominada como 1ª semana. Após uma semana, a segunda curva foi preparada e as mesmas amostras foram analisadas utilizando-se a primeira e a segunda curvas. Na semana seguinte, uma terceira curva foi preparada e repetiu-se o procedimento da semana anterior para as três curvas. As suspensões a serem analisadas foram preparadas a partir da diluição 0,5 g de suspensão em balão volumétrico de 500 mL cujo volume foi completado com solução de HCl 0,012 mol/L.

A partir desse experimento, foi possível observar que ao se utilizar soluções de calibração recém preparadas e amostras já preparadas não houve aglomeração de partículas das amostras e essas se mantiveram estáveis durante o período de 3 semanas para os comprimentos de onda 328,232, 472,214 e 334, 502 nm. Os dados obtidos para todos os comprimentos de onda foram iguais, por isso, estão representados na FIGURA 6.1.2.3 somente os dados referentes ao comprimento de onda 472,214 nm.

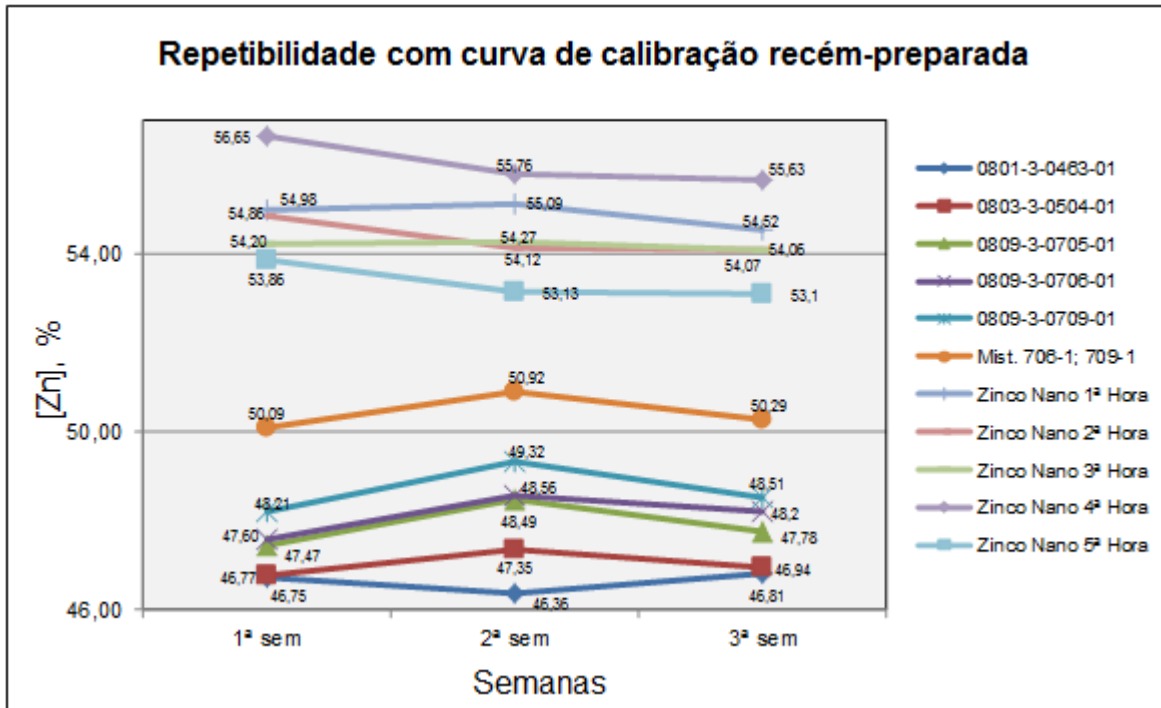


FIGURA 6.1.2.3. Resultados de zinco obtidos empregando-se curvas de calibração com soluções e suspensões recém-preparadas (0 – 218 – 436 – 872 mg/L) em diferentes intervalos de tempos para o comprimento de onda 472,214 nm. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão do gás de nebulização: 0,8 L/min.

Caso tivessem ocorrido aglomerações das partículas, os processos de transporte, atomização e excitação possivelmente teriam sido afetados, comprometendo a repetibilidade dos resultados, entretanto, isso não foi observado conforme dados apresentados na FIGURA 6.1.2.3. Na verdade, essa não aglomeração das partículas se deve ao fato das amostras preparadas à partir da diluição de suspensões serem soluções, ficando completamente solúveis no meio utilizado (solução de HCl 0,012 mol/L) e na proporção em que foram diluídas, cujo fator de diluição empregado foi da ordem de 10^3 . Entretanto, os 2 primeiros pontos das curvas utilizadas continuavam sendo soluções e o terceiro ponto, uma suspensão. Isso só foi corrigido após esse experimento, quando foram utilizadas somente soluções para a curva analítica de calibração e será discutido posteriormente.

Além da avaliação da estabilidade das amostras, foi avaliada a estabilidade das soluções de calibração que até o momento eram chamadas de suspensões, sendo assim as soluções e suspensões de calibração e as amostras

foram preparadas uma única vez e utilizadas para as 3 determinações realizadas em tempos diferentes, de acordo com dados apresentados na FIGURA 6.1.2.4.

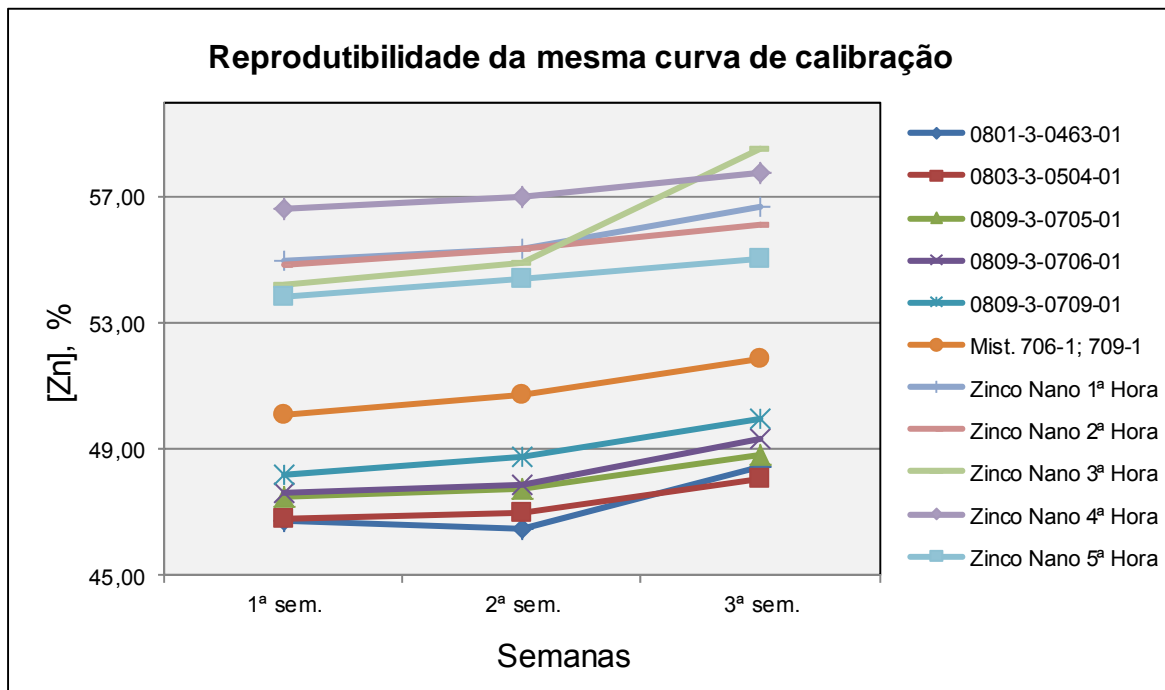


FIGURA 6.1.2.4. Teores de zinco determinados empregando-se a mesma curva de calibração com soluções e suspensões (0 – 218 – 436 – 872 mg/L) após diferentes intervalos de tempos para o comprimento de onda 472,214 nm. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão do gás de nebulização: 0,8 L/min.

Os resultados obtidos com o experimento acima demonstram que não há estabilidade da curva de calibração após a segunda determinação, evidenciando uma provável aglomeração das partículas no terceiro ponto da curva, cuja concentração é de 872 mg/L e é uma suspensão. Conseqüentemente, mais energia seria requerida do plasma para os processos de troca térmica dessa partícula maior. Para isso seria necessária a aplicação de uma potência de rádio-frequência maior para aumentar a robustez do plasma, a fim de que ele se torne menos susceptível à variações como essa e sejam obtidos melhores coeficientes de correlação.

O possível aumento do tamanho de partícula na suspensão através da aglomeração não foi checado devido à limitação do medidor de tamanho de partícula para essa concentração, que não atinge o índice de obscuração necessário para a determinação.

Em ambos experimentos observou-se um desvio da linearidade após o segundo ponto da curva de calibração que representa uma solução de 436 mg/L de zinco, de acordo com a FIGURA 6.1.2.5. Isso ocorre porque a partir dessa concentração a solução começa a saturar e se torna uma suspensão, ao passo que concentrações inferiores são soluções verdadeiras. Isso implica que os processos de nebulização, atomização e excitação são diferentes e, portanto, os resultados obtidos são inexatos.

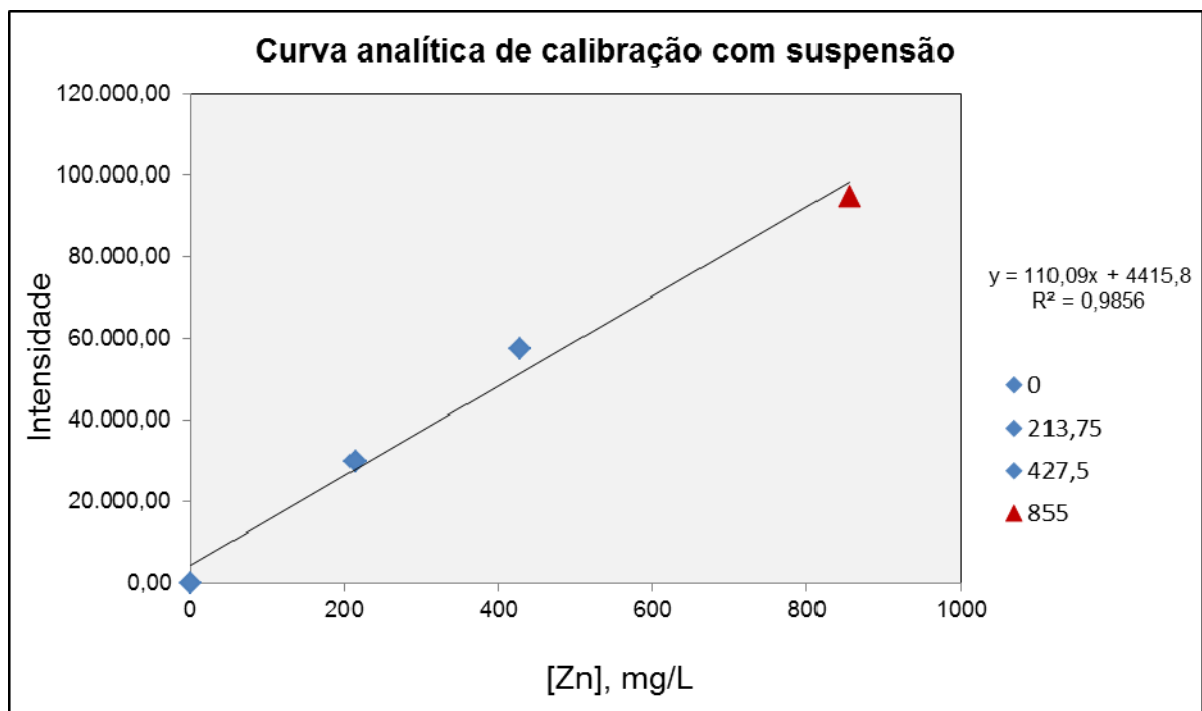


FIGURA 6.1.2.5. Curva analítica de calibração preparada com soluções e suspensões micronizadas de zinco na primeira semana. Curva (0 – 218 – 436 – 872 mg/L). Comprimento de onda: 472,214 nm. ◆ : Solução. ▲ : Suspensão.

Para solucionar tal problema, foi realizado o experimento empregando-se apenas soluções para a curva de calibração.

6.1.3 –Calibração com soluções à partir de suspensões

Este estudo foi realizado devido ao desvio de linearidade das suspensões com concentração acima de 436 mg/L de zinco preparadas a partir da diluição de 0,25 g de suspensões contendo 42,75% (m/m) de zinco em solução HCl

0,012 mol/L. Os experimentos foram feitos para as suspensões micrométricas e nanométricas de zinco.

No primeiro experimento, as soluções de calibração foram preparadas a partir da suspensão micrométrica de zinco até a concentração de 436 mg/L, pois abaixo dessa concentração o coeficiente de solubilidade não é atingido e soluções são obtidas.

Segundo revisão do grupo de trabalho de nanomateriais fabricados, a solubilidade do óxido de zinco em água é de 1,6 a 5,0 mg/L. Essa baixa solubilidade pode ser aumentada com a adição de ácidos, como por exemplo, o ácido clorídrico, solubilizando o Zn(OH)_2 formado e mantendo o Zn^{2+} em solução. Solução de HCl 0,5 mol/L foi introduzida entre as amostras para eliminar efeitos de memória.

A potência de rádio-frequência aplicada foi aumentada para 1,4 kW a fim de tornar o plasma mais resistente às alterações do meio, como efeitos matriciais, por exemplo.

Dessa maneira, todas as soluções de calibração preparadas em meio ácido (solução de HCl 0,012 mol/L) a partir de suspensões se tornavam soluções, assim como as amostras. Com isso os processos de transporte, atomização e nebulização das soluções da curva analítica de calibração se comportam da mesma forma como nas amostras e as intensidades relativas podem ser comparadas.

Os resultados obtidos encontram-se na TABELA 6.1.3.1 e a curva analítica de calibração para um dos comprimentos de onda está apresentada na FIGURA 6.1.3.1.

TABELA 6.1.3.1. Teores de Zn determinados por análise direta de soluções de fertilizantes em ICP OES com calibração com soluções preparadas à partir de suspensões (0 – 218 – 436 mg/L). Vazão de nebulização: 0,8 L/min. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,4 kW.

Amostra	$\lambda = 328,232 \text{ nm}$	$\lambda = 472,214 \text{ nm}$
	Média (%) $\pm s$	Média (%) $\pm s$
0801-3-0463-01	41,87 \pm 0,01	41,81 \pm 0,00
0803-3-0504-01	41,96 \pm 0,46	41,59 \pm 0,07
0809-3-0705-01	42,10 \pm 0,16	42,15 \pm 0,44
0809-3-0706-01	42,22 \pm 0,38	42,14 \pm 0,11
0809-3-0709-01	43,20 \pm 0,24	42,92 \pm 0,26
Mist. 706-1;709-1	44,04 \pm 0,30	43,85 \pm 0,25

s – desvio padrão (n = 2 determinações)

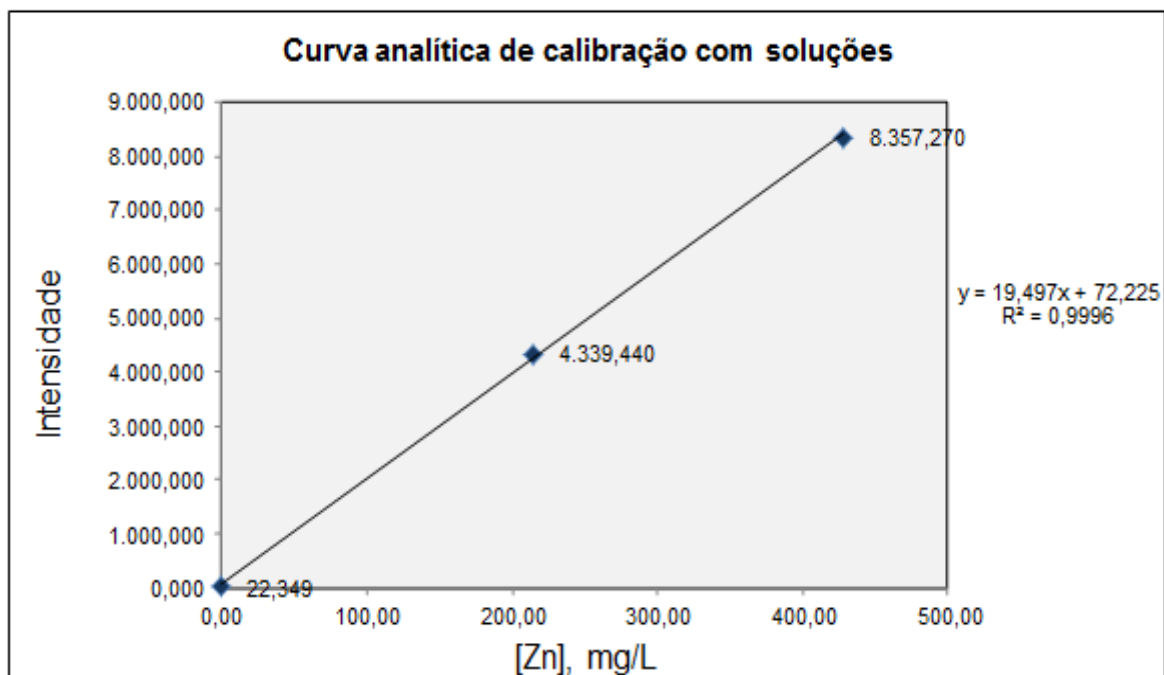


FIGURA 6.1.3.1. Curva analítica de calibração com soluções (0 – 218 – 436 mg/L) preparadas a partir de suspensões micrométricas de zinco. Comprimento de onda: 328,232 nm. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,4 kW.

Para avaliar se os dois comprimentos de onda geraram resultados iguais, aplicou-se o teste t de Student para um intervalo de confiança de 95%. O t_{calc}

foi -0,06 e o $t_{11;0,95}$ foi 1,796. Considerando a hipótese nula (H_0) de que não há diferença entre os comprimentos de onda, a hipótese nula não deve ser rejeitada, pois $t_{\text{calc}} < t_{\text{critico}}$, evidenciando que os ambos geraram resultados que podem ser considerados iguais para esse nível de confiança testado.

Portanto, como os resultados obtidos neste experimento aproximam-se do teor esperado, os mesmos serão comparados posteriormente aos resultados obtidos pelo método oficial, a fim de se verificar a viabilidade do procedimento estudado.

O segundo experimento, relativo às amostras das suspensões nanométricas de zinco foi realizado empregando-se soluções de calibração aquosas preparadas à partir da diluição de soluções estoque contendo 1000 mg/L de Zn em solução de HCl 0,012 mol/L.

Devido ao tamanho de partícula das suspensões nanométricas, i.e. partículas menores que 0,49 μm , a calibração foi realizada com soluções aquosas, pois segundo MARJANOVIC, para tamanhos de partículas menores que 10 μm é possível se obter precisão, exatidão e recuperação semelhantes à obtida com o emprego de soluções.

Entretanto, devido a esse tamanho de partículas as suspensões se tornam soluções ao serem diluídas em solução de HCl 0,012 mol/L. O fator de diluição empregado neste caso foi de 1000 vezes. Assim, os processos de nebulização, transporte e atomização-excitação das amostras diluídas (soluções) são semelhantes aos das soluções de calibração.

Esses experimentos foram efetuados fixando-se vazão de introdução de amostra em 1 mL/min.

Os resultados obtidos se encontram na TABELA 6.1.3.2.

TABELA 6.1.3.2. Teores de Zn nanométricos determinados por análise direta de soluções de fertilizantes em ICP OES usando calibração com soluções (0, 200, 400, 600 e 800 mg/L). Potência de rádio-frequência aplicada: 1,4 kW. Vazão de nebulização: 0,8 L/min. Vazão de introdução da amostra: 1 mL/min.

Amostra	$\lambda = 202,548 \text{ nm}$	$\lambda = 472,214 \text{ nm}$	$\lambda = 206,200 \text{ nm}$	$\lambda = 334,502 \text{ nm}$
	Média (%) \pm s	Média (%) \pm s	Média (%) \pm s	Média (%) \pm s
Zinco Nano 1 ^a h	45,00 \pm 0,37	43,08 \pm 0,60	43,80 \pm 0,35	42,96 \pm 0,58
Zinco Nano 2 ^a h	43,82 \pm 1,00	42,47 \pm 1,05	42,35 \pm 1,01	43,08 \pm 1,21
Zinco Nano 3 ^a h	44,32 \pm 0,76	43,13 \pm 1,17	42,85 \pm 0,82	43,66 \pm 1,01
Zinco Nano 4 ^a h	44,87 \pm 0,57	43,57 \pm 1,06	43,39 \pm 0,65	44,22 \pm 1,00
Zinco Nano 5 ^a h	44,03 \pm 1,50	42,78 \pm 1,37	42,57 \pm 1,58	43,38 \pm 1,34
Limites de Detecção:	0,006 mg/L	0,158 mg/L	0,020 mg/L	0,062 mg/L
s – desvio padrão (n = 2 determinações)				

Considerando-se o teor esperado de 43,60% de Zn, os melhores resultados foram obtidos com o comprimento de onda 334,502 nm, aplicando-se potência de 1,4 KW, vazão de nebulização de 0,8 L/min e vazão de introdução de amostra de 1,0 mL/min.

6.1.4 – Comparação com o método oficial

A exatidão do método proposto será avaliada por comparação com o método oficial, que será feita inicialmente para as suspensões micrométricas e, em seguida, para as nanométricas. Usualmente, são utilizados materiais de referência certificados (CRM) para verificar a validade de um método (MACKEY, *et al.*, 2007), porém, devido a inexistência de CRM para fertilizantes líquidos, optou-se pela comparação com um método oficial.

Após a constatação das divergências do aspecto físico das soluções de calibração com suspensões micrométricas, foi possível o entendimento dos resultados inexatos obtidos e a determinação do zinco em suspensão de fertilizantes empregando-se apenas soluções para a calibração.

As suspensões micrométricas utilizadas para a determinação de Zn pelo método proposto foram submetidas também à análise de Zn de acordo com o método oficial, cujos resultados obtidos foram considerados como valores exatos para a comparação entre os métodos, conforme dados apresentados na TABELA 6.1.4.1.

TABELA 6.1.4.1. Teores de zinco determinados com calibração com soluções preparadas a partir de suspensões micrométricas e o método oficial.

Amostra	Método proposto	Método oficial
	$\lambda = 328,232 \text{ nm}$	$\lambda = 213,857 \text{ nm}$
	Média (%) \pm s	Média (%) \pm s
0801-3-0463-01	41,87 \pm 0,01	42,15 \pm 0,23
0803-3-0504-01	41,96 \pm 0,46	40,59 \pm 0,29
0809-3-0705-01	42,10 \pm 0,16	40,53 \pm 0,60
0809-3-0706-01	42,22 \pm 0,38	42,73 \pm 0,31
0809-3-0709-01	43,20 \pm 0,24	43,79 \pm 0,69
Mist. 706-1; 709-1	44,04 \pm 0,30	45,15 \pm 0,36

s – desvio padrão (n = 2 determinações)

Para avaliar se o método desenvolvido e o método oficial geraram resultados iguais, aplicou-se o teste t de Student para um intervalo de confiança de 95%. O t_{calc} foi -0,0694 e o $t_{11;0,95}$ foi 1,796. Considerando a hipótese nula (H_0) de que não há diferença entre os métodos, a hipótese nula não deve ser rejeitada, pois $t_{\text{calc}} < t_{\text{critico}}$, evidenciando que os dois métodos geraram resultados que podem ser considerados iguais para esse nível de confiança testado.

Desta maneira, para que o método proposto seja confiável, é necessário que a calibração para suspensões micrométricas seja efetuada com soluções preparadas à partir da diluição de suspensões, a fim de que os processos de transporte, nebulização, atomização e excitação sejam os mesmos das soluções amostra. Assim, ambas estão no mesmo meio e com a mesma matriz.

Portanto, o método proposto para suspensões micrométricas se mostra adequado para o controle de qualidade de suspensões de fertilizantes, fornecendo resultados confiáveis e principalmente, aumento de produtividade do laboratório,

pois há uma redução significativa do tempo de preparo da amostra, que é a etapa mais longa dos procedimentos atualmente utilizados na área analítica (BARALKIEWICZ *et al.*, 2007) e geralmente faz uso de digestão com ácidos concentrados. No laboratório da Agrichem, esse tempo foi reduzido de 40 para 5 min., possibilitando o aproveitamento do tempo disponível para o desenvolvimento de outros métodos analíticos e conseqüente expansão da capacidade analítica do laboratório.

As suspensões nanométricas de zinco foram preparadas à partir da diluição de 0,5 g em 500 mL de solução de HCl 0,012 mol/L. Nessa proporção, as amostras são solúveis e devido ao tamanho de partícula (490 nm) foram utilizadas soluções aquosas para a calibração, preparadas através da diluição de solução estoque de 1000 mg/L de zinco em solução de HCl 0,012 mol/L.

Para verificar a exatidão do método, os resultados obtidos por esse método foram comparados àqueles obtidos pelo método oficial, conforme TABELA 6.1.4.2.

TABELA 6.1.4.2. Teores de zinco em suspensões nanométricas determinados com calibração com soluções e o método oficial.

Amostra	Método proposto	Método oficial
	$\lambda = 334,502 \text{ nm}$ Média (%) \pm s	$\lambda = 202,548 \text{ nm}$ Média (%) \pm s
Zinco Nano 1 ^a h	42,96 \pm 0,58	43,42 \pm 0,19
Zinco Nano 2 ^a h	43,08 \pm 1,21	43,77 \pm 0,06
Zinco Nano 3 ^a h	43,66 \pm 1,01	42,84 \pm 0,04
Zinco Nano 4 ^a h*	44,22 \pm 1,00	57,73 \pm 0,62
Zinco Nano 5 ^a h*	43,38 \pm 1,34	46,43 \pm 0,60

s – desvio padrão (n = 2 determinações)

As amostras 4 e 5 não são representativas, pois sofreram aquecimento acidental superior à 200 °C em estufa ocasionando aumento da concentração devido a perda de água. Portanto, não foram consideradas no teste estatístico.

O comprimento de onda utilizado no método proposto para comparação com o método oficial foi o 334,502 nm, cujos resultados obtidos foram mais próximos aos teores esperados.

Para avaliar se o método desenvolvido e o método oficial geraram resultados iguais, aplicou-se o teste t de Student para um intervalo de confiança de 95%. O t_{calc} foi 0,109 e o $t_{5;0,95} = 2,015$. Considerando a hipótese nula (H_0) de que não há diferença entre os métodos, a hipótese nula não deve ser rejeitada, pois $t_{\text{calc}} < t_{\text{critico}}$, evidenciando que os dois métodos geraram resultados que podem ser considerados iguais para esse nível de confiança testado.

De acordo com o teste estatístico, o método proposto para suspensões nanométricas se mostrou confiável utilizando-se soluções de calibração aquosas preparadas a partir da diluição de soluções estoque de Zn. Com isso, pode-se concluir que os processos de transporte, nebulização, atomização e excitação das soluções de calibração são os mesmos das soluções amostra, pois o tamanho de partícula das suspensões nanométricas não modificam o meio significativamente.

Portanto, o método proposto para suspensões nanométricas se mostra adequado para o controle de qualidade de suspensões de fertilizantes, fornecendo resultados confiáveis e, principalmente, a possibilidade de calibração com soluções aquosas, não havendo necessidade de essas soluções serem preparadas no mesmo meio que o das amostras, como para as suspensões micrométricas, pois o efeito do tamanho de partícula nesse caso não é pronunciado.

Entretanto, as suspensões nanométricas ainda estão em fase de experimentação e não são produtos comerciais.

6.2 – Cálcio

6.2.1 Calibração com soluções aquosas

Considerando-se que as suspensões de cálcio continham partículas sólidas de até 5 μm , esperava-se que não houvesse dificuldades para introdução de suspensões diluídas no ICP OES e que a calibração pudesse ser efetuada usando soluções preparadas em meio aquoso. Assim, os experimentos iniciais envolveram a avaliação do efeito da potência de rádio-frequência aplicada para manutenção do plasma sobre as intensidades dos sinais de emissão e, conseqüentemente, sobre os

teores de cálcio determinados nas amostras a partir de calibrações efetuadas com soluções aquosas preparadas em meio de ácido clorídrico diluído. Inicialmente foram aplicadas ao ICP OES dois valores de potência de rádio-frequência para verificação da influência sobre as intensidades de emissão de sinais em determinados comprimentos de onda. Os dados obtidos estão apresentados na FIGURA 6.2.1.1

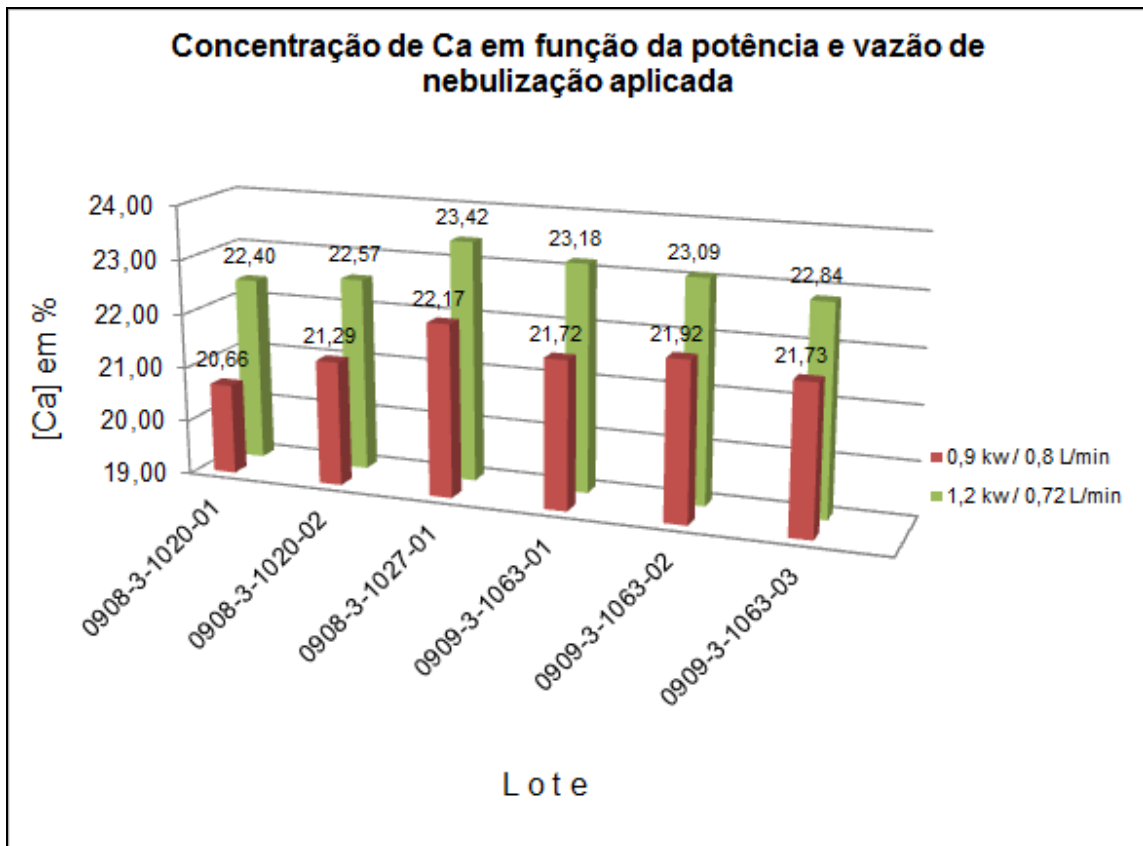


FIGURA 6.2.1.1. Teores de Ca determinados em suspensões usando diferentes potências de rádio-frequência aplicadas. Soluções de calibração: 0, 125, 250, 375 e 500 mg/L). Comprimento de onda: 307,605 nm. Vazão de introdução da amostra: 1 mL/min.

De acordo com a FIGURA 6.2.1.1, observou-se um aumento do teor de cálcio para a potência de rádio-frequência aplicada de 1,2 kW em 307,605 nm.

Para avaliar se as duas potências de rádio-frequência aplicadas ao mesmo comprimento de onda geraram resultados iguais, aplicou-se o teste t de Student para um intervalo de confiança de 95%. O t_{calc} foi 5,532 e o $t_{11;0,95}$ é 1,796 para o comprimento de onda 307,605 nm. Considerando a hipótese nula (H_0) de que não há diferença entre os resultados obtidos, a hipótese nula deve ser rejeitada, pois

$t_{\text{calc}} > t_{\text{critico}}$, evidenciando que as potências aplicadas de 0,9 e 1,2 kW geraram resultados diferentes para esse nível de confiança testado.

O experimento acima possibilitou uma averiguação inicial sobre o efeito da potência de rádio-frequência e vazão de nebulização aplicadas. Porém, conforme os resultados obtidos com o zinco empregando-se calibração com soluções preparadas a partir de suspensões, acreditava-se que o mesmo aconteceria com o cálcio, portanto, resolveu-se utilizar os parâmetros adotados para o zinco ao se efetuar a calibração do cálcio com soluções aquosas. Além dessa alteração, as suspensões de cálcio utilizadas para os experimentos posteriores foram substituídas por amostras de outros lotes comerciais. Nesse período houve a troca do fornecedor da matéria-prima carbonato de cálcio, cuja densidade aparente era maior do que a encontrada na matéria-prima utilizada anteriormente. Desta maneira, os produtos finais preparados com essas duas matérias-primas diferentes tinham a mesma densidade (1,65 kg/L), porém, na suspensão fabricada com carbonato de cálcio de maior densidade aparente, a mesma era diluída até a densidade desejada, causando a diminuição da concentração de cálcio.

Ao se determinar a concentração de cálcio nas suspensões acima pelo método oficial, os valores encontrados foram próximos de 22% (m/m), por isso, as amostras foram substituídas por lotes cuja densidade foi corrigida para 1,74 kg/L, fornecendo resultados próximos de 25% (m/m) ao se aplicar o método oficial.

Após essas constatações e alterações, o teor de cálcio foi determinado utilizando-se calibração com soluções aquosas preparadas através da diluição de solução estoque contendo 1000 mg/L de Ca em solução de HCl 0,012 mol/L. O preparo das amostras envolveu a diluição de 0,5 g de suspensão de cálcio em 500 mL no mesmo meio empregado para as soluções de calibração.

Na TABELA 6.2.1.1 estão apresentados os resultados obtidos usando calibração com soluções.

TABELA 6.2.1.1. Teores de Ca micrométricos determinados por análise direta de suspensões de fertilizantes em ICP OES usando calibração com soluções (0, 125, 250, 375 e 500 mg/L). Potência de rádio-frequência aplicada: 1,4 kW. Vazão de nebulização 0,8 L/min. Vazão de introdução da amostra: 1 mL/min.

Amostra	$\lambda = 317,932 \text{ nm}$	$\lambda = 422,672 \text{ nm}$
	Média (%) \pm s	Média (%) \pm s
0905-3-0936-01	22,74 \pm 0,44	22,48 \pm 0,56
0911-3-1130-03	23,37 \pm 0,58	22,91 \pm 0,44
0912-3-1166-01	23,59 \pm 0,11	22,74 \pm 0,21
1001-3-1188-01	23,60 \pm 0,43	22,95 \pm 0,29
1002-3-1214-02	24,09 \pm 0,46	23,45 \pm 0,13
1002-3-1215-01	24,57 \pm 0,46	23,87 \pm 0,47

s – desvio padrão (n = 2 determinações)

Estão apresentados somente os resultados obtidos em 2 comprimentos de onda, pois não foi possível se obter calibração nos comprimentos de onda 393,366 e 396,845 nm, devido alta intensidade relativa e elevadas concentrações de cálcio.

Os teores determinados utilizando-se curva analítica de calibração com soluções aquosas apresentaram um erro negativo de aproximadamente 8%. Isso se deve provavelmente ao distinto processo de nebulização e transporte até o plasma para as suspensões das amostras e para as soluções analíticas de calibração, o que implica que as intensidades de sinais obtidas em cada meio não podem ser comparadas. Isso se deve fundamentalmente aos efeitos decorrentes de diferentes tamanhos de partículas, que causam alterações nos processos de nebulização, transporte e atomização-excitação. Além disso, o efeito de memória também foi pronunciado nas determinações de cálcio em suspensões.

Portanto, o experimento inicial para determinação de cálcio em suspensões micrométricas utilizando-se curvas analíticas de calibração com soluções aquosas para introdução direta de suspensões de cálcio possibilitou concluir que, apesar dos reduzidos tamanhos de partícula nas suspensões (FIGURA 3.1.3), os processos de nebulização, atomização e excitação não geraram

resultados exatos, principalmente quando se aplicou uma menor potência para manutenção do ICP OES.

Na tentativa de solucionar tal problema, foi realizado o experimento a seguir, empregando-se calibração com suspensões.

6.2.2 – Calibração com suspensões

Para checar a concentração de cálcio na amostra que foi utilizada para preparo das suspensões de calibração, o teor de cálcio foi confirmado aplicando-se o método oficial.

A análise foi conduzida para seis alíquotas da mesma suspensão comercial e obteve-se um teor médio de 25,16% (m/m) de cálcio com um desvio padrão de 0,28 (m/m).

Esse valor foi utilizado para calcular as concentrações das suspensões preparadas para obtenção da curva analítica de calibração.

Considerando-se o erro negativo observado de aproximadamente 8%, optou-se por avaliar a calibração usando suspensões. Essas suspensões foram preparadas a partir da diluição de 0,5 g da amostra contendo 25,16% (m/m) de Ca. Os resultados obtidos estão apresentados na TABELA 6.2.2.1.

TABELA 6.2.2.1. Teores de Ca em suspensões micrométricas determinados por análise direta de suspensões de fertilizantes em ICP OES usando calibração com suspensões (0, 125, 250, 375 e 500 mg/L). Potência de rádio-frequência aplicada: 1,4 kW. Vazão de nebulização 0,8 L/min. Vazão de introdução da amostra: 1 mL/min.

Amostra	$\lambda = 317,932 \text{ nm}$	$\lambda = 422,672 \text{ nm}$
	Média (%) \pm s	Média (%) \pm s
0905-3-0936-01	25,84 + 0,37	25,92 + 0,63
0911-3-1130-03	26,44 + 0,58	26,59 + 0,59
0912-3-1166-01	26,69 + 0,23	26,47 + 0,16
1001-3-1188-01	26,64 + 0,58	26,73 + 0,73
1002-3-1214-02	27,26 + 0,55	27,37 + 0,64
1002-3-1215-01	27,86 + 0,45	27,54 + 0,78

s – desvio padrão (n = 2 determinações)

Assim como na calibração com soluções, não foi possível se obter calibração nos comprimentos de onda 393,366 e 39,845 nm, por isso estão apresentados somente os resultados obtidos em dois outros comprimentos de onda.

Entre as determinações foi realizada lavagem com solução de HCl 0,012 mol/L durante 2 min, porém tal estratégia não foi suficiente para eliminar completamente o efeito de memória.

Empregando-se a calibração com suspensões, observou-se um erro positivo de cerca de 8%.

Para avaliar se os resultados gerados pelos dois comprimentos de onda são iguais, aplicou-se o teste t de Student para um intervalo de confiança de 95%. O t_{calc} foi $-0,089$ e o $t_{11;0,95}$ é $1,796$. Considerando a hipótese nula (H_0) de que não há diferença entre os resultados obtidos, a hipótese nula não deve ser rejeitada, pois $t_{\text{calc}} < t_{\text{critico}}$, evidenciando que os comprimentos de onda 317,932 e 422,672 nm geraram resultados iguais para esse nível de confiança testado. Por isso, foi escolhido somente um comprimento de onda (317,932 nm) para comparação com os resultados obtidos com calibração aquosa.

Os resultados obtidos a partir da calibração com soluções aquosas e suspensões estão apresentados na TABELA 6.2.2.2.

TABELA 6.2.2.2. Comparativo entre os resultados obtidos com curva de calibração com soluções e suspensões (0 -125 – 250 – 375 – 500 mg/L). Potência de rádio-frequência aplicada: 1,4 kW. Vazão de nebulização 0,8 L/min. Vazão de introdução da amostra: 1 mL/min.

Amostra	Calibração com soluções	Calibração com suspensões
	$\lambda = 317,932 \text{ nm}$ Média (%) $\pm s$	$\lambda = 317,932 \text{ nm}$ Média (%) $\pm s$
0905-3-0936-01	22,74 \pm 0,44	25,84 \pm 0,37
0911-3-1130-03	23,37 \pm 0,58	26,44 \pm 0,58
0912-3-1166-01	23,59 \pm 0,11	26,69 \pm 0,23
1001-3-1188-01	23,60 \pm 0,43	26,64 \pm 0,58
1002-3-1214-02	24,09 \pm 0,46	27,26 \pm 0,55
1002-3-1215-01	24,57 \pm 0,46	27,86 \pm 0,45

s – desvio padrão (n = 2 determinações)

A avaliação dos resultados gerados pelos dois métodos foi feita aplicando-se o teste t de Student para um intervalo de confiança de 95%. O t_{calc} foi 28,81 e o $t_{11;0,95}$ é 1,796. Considerando a hipótese nula (H_0) de que não há diferença entre os resultados obtidos, a hipótese nula deve ser rejeitada, pois $t_{\text{calc}} > t_{\text{critico}}$, evidenciando que os dois métodos geraram resultados diferentes para esse nível de confiança testado.

Assim como observado para zinco, constatou-se que, em função dos fatores de diluição empregados para o preparo de cada suspensão para a calibração, 2 pontos da curva de calibração eram soluções verdadeiras e a partir do 3º ponto tinham-se suspensões, cujos processos de transporte, atomização e excitação são distintos, o que implica que as intensidades de sinais obtidas em cada meio não podem ser comparadas. Isso se deve fundamentalmente aos efeitos decorrentes de diferentes tamanhos de partículas, que causam alterações nos processos de nebulização, transporte e atomização-excitação.

Após essa verificação, foi realizado o experimento a seguir com soluções de calibração preparadas a partir das suspensões até a concentração de 250 mg/L de Ca.

6.2.3 – Calibração com soluções a partir de suspensões

Este estudo foi realizado devido ao desvio de linearidade das suspensões com concentração acima de 250 mg/L de cálcio preparadas a partir diluição 0,5 g de suspensões de cálcio (25,16% (m/m)) em solução HCl 0,012 mol/L.

O cálcio apresentou o mesmo comportamento que o zinco. Abaixo da concentração de 250 mg/L, o coeficiente de solubilidade não foi atingido, apresentando-se como soluções e não como suspensões.

As soluções de calibração foram preparadas a partir da diluição de diferentes massas de suspensão de cálcio em 500 mL de solução de HCl 0,012 mol/L e as amostras preparadas pela diluição de 0,25 g em 500 mL do mesmo meio.

Desta maneira, todas as soluções de calibração preparadas em meio ácido a partir de suspensões foram convertidas em soluções. Consequentemente, os processos de transporte, atomização e nebulização das soluções da curva analítica de calibração se comportam da mesma maneira como nas amostras, pois a influência do tamanho da partícula é eliminada.

O fator de diluição de 2000 vezes também contribui para a solubilização do produto nesse meio, pois a diminuição da razão soluto/solvente contribui para isso. Apesar do alto fator de diluição, esse ainda é menor do que aquele utilizado ao se aplicar o método oficial, que é da ordem de 62500 vezes. De acordo com os desvios padrão apresentados na TABELA 6.2.3.1, podemos concluir que esse fator de diluição de 2000 vezes não altera a exatidão dos resultados, uma vez que esses são próximos aos resultados esperados (25,0% (m/m)).

Na TABELA 6.2.3.1 estão os resultados obtidos com calibração com soluções preparadas a partir da diluição de suspensões.

TABELA 6.2.3.1. Teores de Ca em suspensões micrométricas determinados por análise direta de suspensões de fertilizantes em ICP OES usando calibração com soluções preparadas a partir de suspensões (0 – 62,5 – 125 – 187,5 – 250 mg/L). Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão de nebulização 0,72 L/min. Vazão de introdução da amostra: 1 mL/min.

Amostra	$\lambda = 317.932 \text{ nm}$	$\lambda = 422.672 \text{ nm}$
	Média (%) $\pm s$	Média (%) $\pm s$
0905-3-0936-01	24,06 \pm 0,02	23,30 \pm 0,20
0911-3-1130-03	24,92 \pm 0,08	24,32 \pm 0,08
0912-3-1166-01	25,19 \pm 0,18	24,76 \pm 0,15
1001-3-1188-01	25,07 \pm 0,11	24,23 \pm 0,16
1002-3-1214-02	25,95 \pm 0,07	25,50 \pm 0,12
1002-3-1215-01	25,92 \pm 0,01	25,33 \pm 0,21

s – desvio padrão (n = 2 determinações)

O efeito de memória foi eliminado com a lavagem com solução de HCl 0,5 mol/L durante 4 min entre cada amostra.

Para avaliar se os resultados gerados pelos dois comprimentos de onda são iguais, aplicou-se o teste t de Student para um intervalo de confiança de 95%. O t_{calc} foi $-3,155$ e o $t_{11;0,95}$ é $1,796$. Considerando a hipótese nula (H_0) de que não há diferença entre os resultados obtidos, a hipótese nula não deve ser rejeitada, pois $t_{\text{calc}} < t_{\text{critico}}$, evidenciando que os comprimentos de onda 317,932 e 422,672 nm geraram resultados iguais para esse nível de confiança testado. Porém, como os resultados obtidos pelo comprimento de onda 422,672 nm são mais próximos do resultado esperado, esse comprimento foi escolhido para comparação com os resultados obtidos pelo método oficial.

A curva analítica de calibração apresentou adequado coeficiente de correlação linear conforme FIGURA 6.2.3.1.

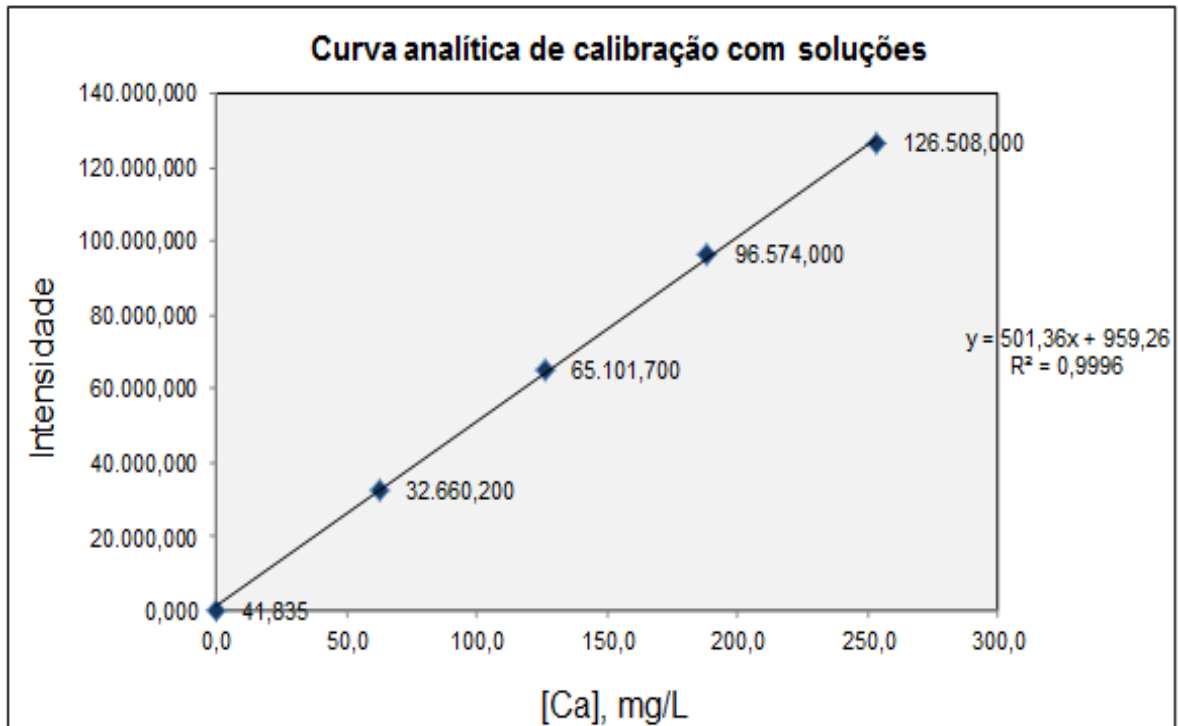


FIGURA 6.2.3.1. Curva analítica de calibração preparada com soluções a partir de suspensões micrométricas de cálcio. Curva (0 – 62,5 – 125 – 187,5 – 250 mg/L). Comprimento de onda: 317,932 nm. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão de nebulização 0,72 L/min. Vazão de introdução da amostra: 1 mL/min.

6.2.4 – Comparação com o método oficial

A exatidão dos métodos foi verificada por comparação com o método oficial, devido a inexistência de CRM para fertilizantes líquidos.

Após a constatação das divergências do aspecto físico das soluções de calibração com suspensões micrométricas, foi possível o entendimento dos resultados inexatos obtidos e, assim, a determinação do cálcio em suspensões de fertilizantes foi possível empregando-se apenas soluções para a calibração.

As suspensões micrométricas utilizadas para a determinação de Ca pelo método proposto também foram analisadas usando o método oficial, cujos resultados obtidos foram considerados como valores exatos para a comparação entre os métodos, conforme dados apresentados na TABELA 6.2.4.1.

TABELA 6.2.4.1. Teores de cálcio determinados pelo método desenvolvido e pelo método oficial.

Amostra	Método proposto	Método oficial
	$\lambda = 422.672 \text{ nm}$	$\lambda = 317.932 \text{ nm}$
	Média (%) \pm s	Média (%) \pm s
0905-3-0936-01	23,30 \pm 0,20	23,29 \pm 0,02
0911-3-1130-03	24,32 \pm 0,08	24,12 \pm 0,01
0912-3-1166-01	24,76 \pm 0,15	24,22 \pm 0,13
1001-3-1188-01	24,23 \pm 0,16	24,23 \pm 0,25
1002-3-1214-02	25,50 \pm 0,12	25,02 \pm 0,23
1002-3-1215-01	25,33 \pm 0,21	25,15 \pm 0,35

s – desvio padrão (n = 2 determinações)

Para avaliar se o método desenvolvido e o método oficial geraram resultados iguais, aplicou-se o test t de Student para um intervalo de confiança de 95%. O t_{calc} foi -0,942 e o $t_{11;0,95} = 1,796$. Considerando a hipótese nula (H_0) de que não há diferença entre os métodos, a hipótese nula não deve ser rejeitada, pois $t_{\text{calc}} < t_{\text{critico}}$, evidenciando que os dois métodos geraram resultados que podem ser considerados iguais para esse nível de confiança testado.

O LOD e LOQ determinados para esse comprimento de onda foram 0,014 e 0,046 mg/L, demonstrando a boa sensibilidade do método desenvolvido.

Desta maneira, para que o método proposto seja confiável, é necessário que a calibração para suspensões micrométricas de cálcio seja efetuada com soluções preparadas à partir da diluição dessas suspensões, a fim de que os processos de transporte, nebulização, atomização e excitação sejam os mesmos das soluções amostra. Assim, ambas estão no mesmo meio e com a mesma matriz.

Portanto, assim como para zinco, o método proposto para suspensões micrométricas de cálcio se mostra adequado para o controle de qualidade de suspensões de fertilizantes, fornecendo resultados confiáveis e, principalmente, aumento de produtividade do laboratório, pois há uma redução significativa do tempo de preparo da amostra, que é a etapa mais longa dos procedimentos atualmente utilizados (BARALKIEWICZ *et al.*, 2007) e geralmente requer a digestão com ácidos

concentrados. Com a redução do tempo de preparo da amostra de 40 para 5 min, é possível o aproveitamento do tempo disponível para a implantação de novas metodologias no laboratório e também uma redução de custos de análise.

6.3. – Cartas controle

Como objetivo secundário deste trabalho, foram desenvolvidas cartas controle para 3 nutrientes (Cu, Mo e Zn) constituintes de uma suspensão denominada comercialmente de Broadacre CMZ. As determinações foram feitas para a mesma amostra em intervalos de 1 semana, durante 17 semanas a fim de se verificar os desvios encontrados nos teores, especificamente em relação ao teor de Zn. O método empregado para a determinação desses elementos foi o método oficial, o qual é utilizado na rotina do laboratório. Os parâmetros de operação do ICP foram apresentados na TABELA 4.1.3.

Os teores de Cu, Mo e Zn são 12,7, 3,2 e 25,4%, respectivamente, e a densidade do produto tal como comercializado é 1,94 kg/L.

A amostra de 250 mL de Broadacre CMZ foi submetida à vigorosa agitação para homogeneização do produto antes da etapa de preparo da amostra.

Acreditava-se que devido à alta concentração dos nutrientes e da densidade do produto, a distribuição das partículas na suspensão não estaria homogênea, prejudicando a reprodutibilidade dos resultados.

Entretanto, conforme observado nas FIGURAS 6.3.1, 6.3.2 e 6.3.3, a maior parte dos desvios padrão para as determinações efetuadas se encontram dentro da faixa aceitável considerando um intervalo de 95% e $X = x_{\text{médio}} \pm 2s$. Segundo RAMOS, para um intervalo de confiança de 95%, a incerteza aceitável é dada como duas vezes o desvio padrão.

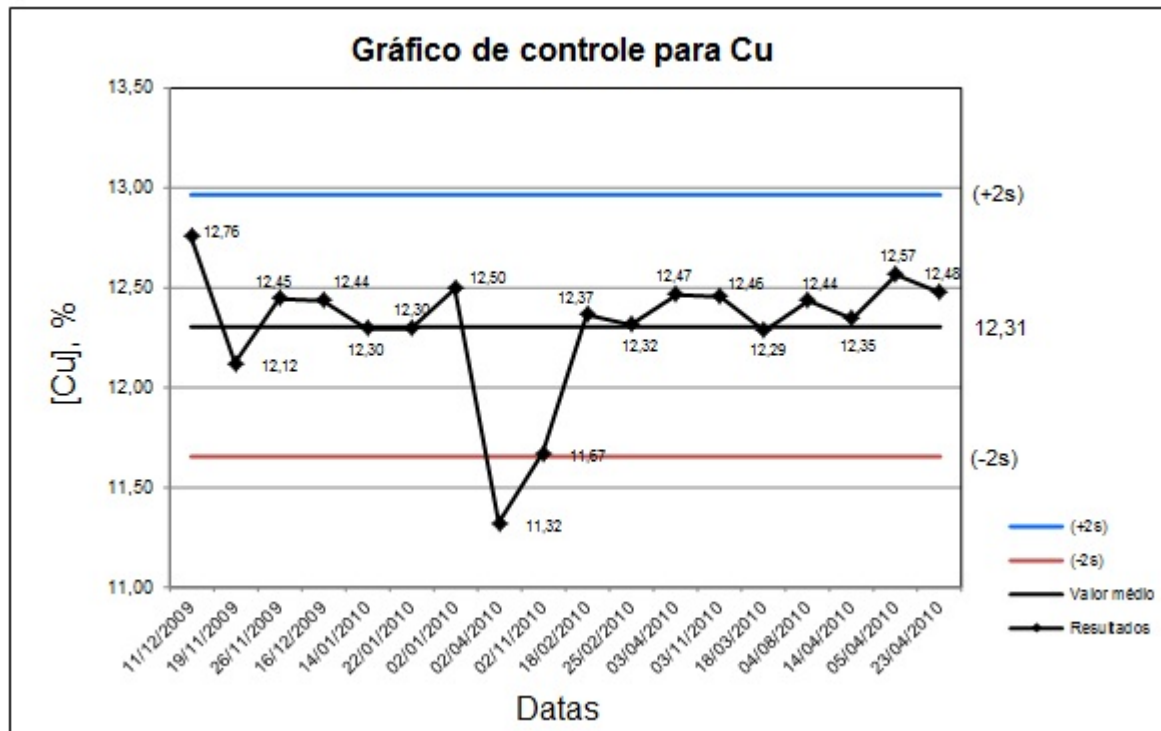


FIGURA 6.3.1. Gráfico de controle para Cu em suspensão micrométrica. Curva (0 – 62,5 – 125 – 187,5 – 250 mg/L). Comprimento de onda: 327,396 nm. Potência de rádio frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão de nebulização: 0,72 L/min. Vazão de introdução da amostra: 2 mL/min. Desvio padrão (s): 0,3315 (m/m).

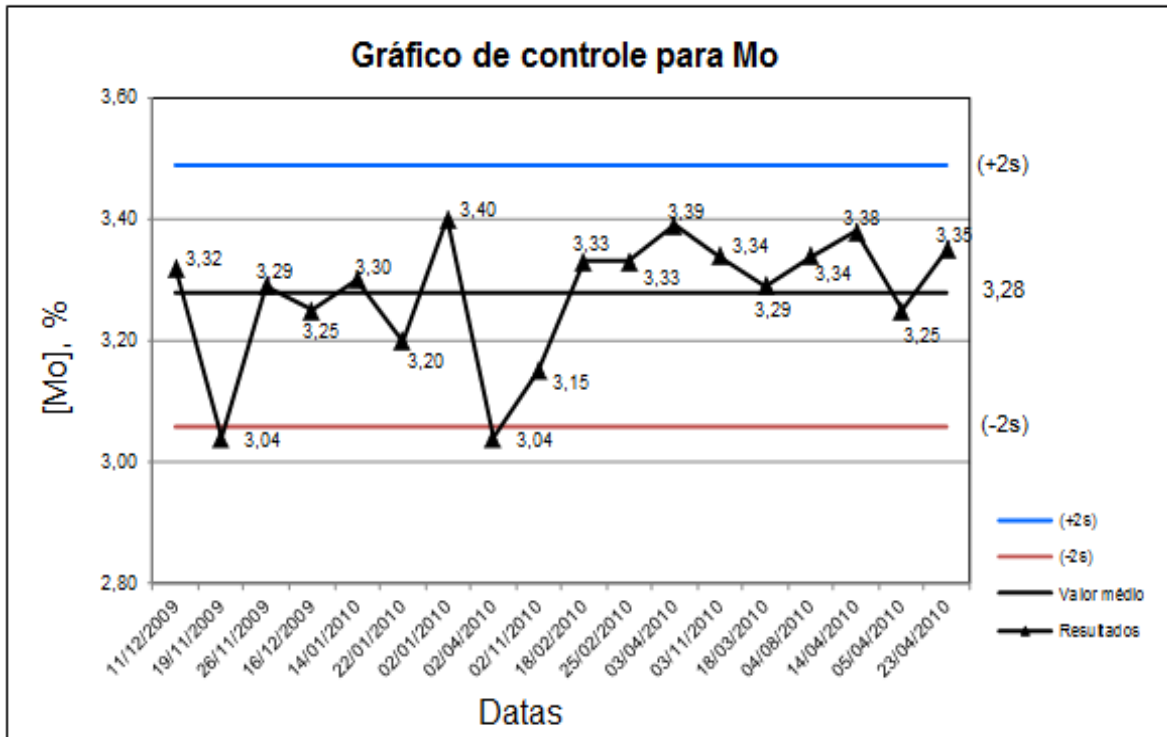


FIGURA 6.3.2. Gráfico de controle para Mo em suspensão micrométrica. Curva (0 – 62,5 – 125 – 187,5 – 250 mg/L). Comprimento de onda: 202,032 nm. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão de nebulização: 0,72 L/min. Vazão de introdução da amostra: 2 mL/min. Desvio padrão (s): 0,1074 (m/m).

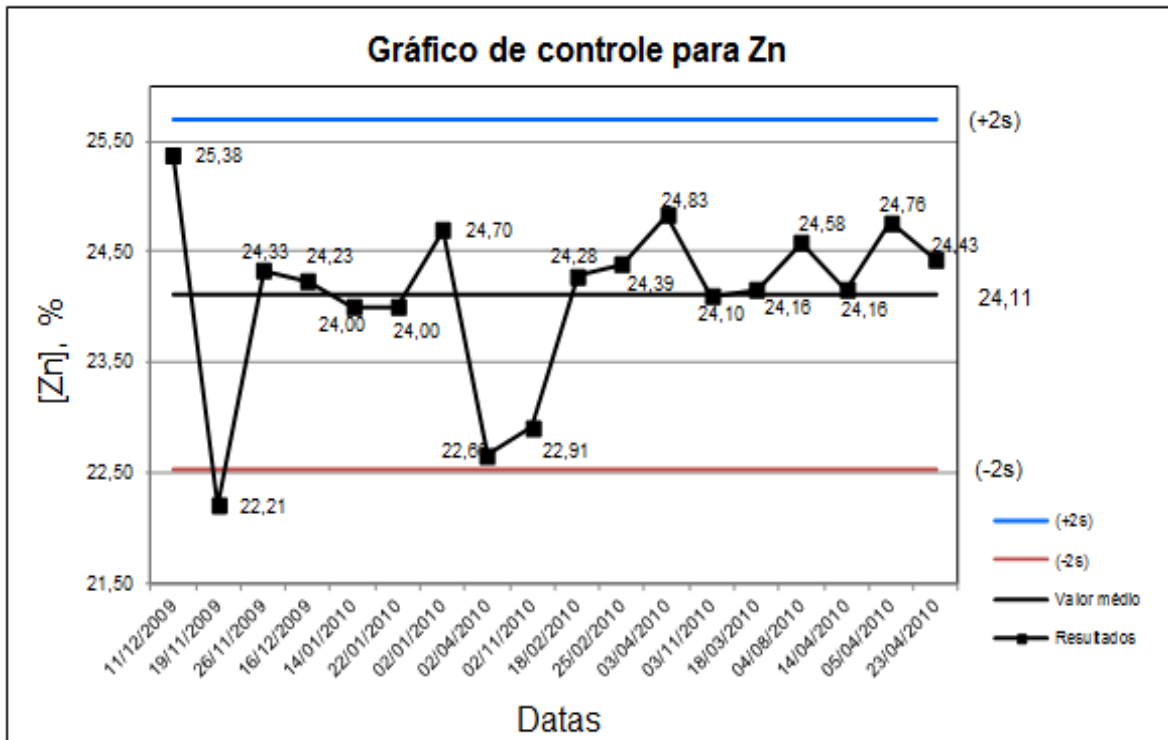


FIGURA 6.3.3. Gráfico de controle para Zn em suspensão micrométrica. Curva (0 – 62,5 – 125 – 187,5 – 250 mg/L). Comprimento de onda: 206,200 nm. Potência de rádio-frequência aplicada: 1,2 kW. Vazão de nebulização: 0,72 L/min. Vazão de introdução da amostra: 2 mL/min. Desvio padrão (s): 0,7889 (m/m).

De acordo com os gráficos acima apenas uma determinação em cada um dos elementos apresentou desvio acima de 2s, porém, não foi necessária nenhuma ação corretiva, pois a maioria dos resultados se encontra dentro dos limites de variação aceitáveis definidos para o intervalo de confiança de 95%, demonstrando que os resultados obtidos são confiáveis e que não houve variação significativa.

Além disso, o plasma se mostrou estável nas condições empregadas durante todo o período de medições.

A estabilidade do ICP OES também pode se avaliada através dos resultados do Programa Interlaboratorial ABISOLO, do qual o laboratório da Agrichem participa e têm obtido proficiência em 100% dos ensaios realizados.

Dessa maneira, pode-se concluir que as cartas de controle são uma excelente ferramenta para verificar a conformidade do processo, a confiabilidade do método e dos dados gerados e avaliar a estabilidade do equipamento em determinadas condições.

Capítulo 7

Conclusões

7 – Conclusões

O método desenvolvido neste trabalho para o controle de qualidade de fertilizantes é simples, rápido, de fácil aplicação e entendimento, pois consiste apenas na diluição das suspensões e o uso de soluções aquosas para calibração. Com isso, a eliminação da etapa de digestão, a diminuição do risco de contaminação e etapas de manipulação, o menor consumo de reagentes e o uso de equipamentos disponíveis, estão entre vantagens obtidas com a aplicação desse método em relação ao método oficial.

Além disso, se mostrou bastante adequado, uma vez que houve concordância estatística entre os resultados obtidos e os resultados esperados.

Embora a calibração com suspensões de tamanhos de partículas inferiores a 10 μm seja possível para alguns materiais, conforme estudos realizados por alguns autores, um aspecto fundamental observado na calibração com suspensões foi de que 2 pontos da curva de calibração eram soluções verdadeiras e a partir do 3º ponto tinham-se suspensões, cujos processos de transporte, atomização e excitação são distintos, o que implica que as intensidades de sinais obtidas em cada meio não podem ser comparadas. Isso se deve fundamentalmente aos efeitos decorrentes de diferentes tamanhos de partículas, que causam alterações nos processos de nebulização, transporte e atomização-excitação, ocasionando um erro positivo em relação ao resultado esperado.

A calibração com soluções preparadas à partir de suspensões possibilitou a compatibilização de matriz e a eliminação dos efeitos matriciais nos processos de nebulização, transporte, atomização e excitação.

O emprego de calibração com soluções proporciona melhores coeficientes de correlação, requer menor quantidade de energia para as trocas térmicas do plasma e possibilita a obtenção de maior sensibilidade com baixos valores de LOD_s e LOQ_s.

A implantação do método na rotina de trabalho do laboratório garantiu inúmeros benefícios à empresa, dentre eles, aumento da produtividade, menor consumo de reagentes, redução de resíduos gerados, familiarização com a técnica, resolução de dificuldades analíticas e, sobretudo, crescimento profissional. Considerando-se o valor da hora/homem em torno de R\$ 41,00, a realização de 15 análises de suspensões ao dia e uma redução de 40 para 5 min do tempo de

análise, pode-se estimar que haverá uma economia de R\$ 37.791,00/ano, em relação ao valor da hora/homem empregada para o preparo de amostra.

O uso das cartas controle demonstrou que há conformidade no processo de fabricação do produto, pois não houve variação significativa dos resultados e os mesmos podem ser considerados confiáveis para o intervalo de confiança de 95%. Além disso, é possível concluir que o plasma se manteve estável nas condições estudadas. Portanto, as cartas de controle são uma excelente ferramenta para verificar a conformidade do processo, a confiabilidade do método e dos dados gerados e avaliar a estabilidade do equipamento em determinadas condições.

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

8 - Referências Bibliográficas

AGRIBOOK, Agrichem do Brasil Ltda., 2010.

ALLOWAY, B. J. *Zinc in soils and crop nutrition*. 2ª Ed., Bruxelas e Paris: IZA e IFA, 2008, 135 p.

AMARAL, F. C.S.; PEREIRA, N.R.; CARVALHO JUNIOR, W. Principais Limitações dos Solos Brasileiros. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA Solos, 1999.

AMARANTE, C. V. T.; CHAVES, D. V. & ERNANI, P. R. “Composição mineral e severidade de "bitter pit" em maçãs 'catarina'. *Rev. Bras. Frutic.*, **28 (1)**: 51-54, 2006.

ANTHEMIDIS, A. N. & PLIATSIKA, V. G. “On-line slurry formation and nebulization for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Multi-element analysis of cocoa and coffee powder samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**: 1280-1286, 2005.

ARAUJO, R. G. O.; DIAS, F. S.; MACEDO, S. M.; SANTOS, W. N. L. & FERREIRA, S. L. C. “Method development for the determination of manganese in wheat flour by slurry sampling flame atomic absorption spectrometry.” *Food Chem.*, 101: 397-400, 2007.

BARALKIEWIEZ, D.; KANECKA-HANC, A. & GRAMOWSKA, H. “ICP slurry introduction for simple and rapid determination of Pb, Mg and Ca in plant roots”. *CEJC*, **5(4)**: 1148-1157, 2007.

BLOOM, A. J. “Nutrição mineral”. IN: *Fisiologia Vegetal*. TAIZ, L. & ZEIGER, E. ; trad. LÚCIA REBELLO DILLENBURG. 3ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2004, p. 102-103.

BOSS, C. B. & FREDEE, K. J. *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. 2ª Ed., USA, Perkin-Elmer, 1997, 125 p.

BRADY, J. E. & SENESE, F. *Chemistry: Matter and Its Changes*, John Wiley, 4ª Ed., 2004, 1256 p.

BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO. Decreto 4954, Anexo (Regulamento da Lei 6894), 16/12/1980.

BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO. Instrução Normativa nº 10, Capítulo V, Seção II, 06/05/2004.

BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO. Instrução Normativa nº 27, Anexo I, 09/06/2006.

BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO. Instrução Normativa nº 5, Anexo I, 23/02/2007.

BROWNER, R. F. & BOORN, A. W. “Sample introduction.” *Anal. Chem.*, **56**: 786A-798A, 1984.

CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R. & MOUTA, E. R. “Zinc adsorption in highly weathered soils”. *Pesq. Agropec. Bras.*, **43 (1)**: 131-139, 2008.

EBDON L.; FOULKES, M. & SUTTON, K. Slurry nebulization in plasmas, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 213-229, 1997.

ESTEFÂNIO, V. A. de. *Síntese e Caracterização do Carbonato de Cálcio Precipitado*. Vassouras, Bacharelado em Química Industrial – Universidade Severino Coimbra, 2006. Trabalho de conclusão de curso, 56 p.

FAQUIN, V. *Nutrição Mineral de Plantas*, Lavras, UFLA/FAEPE, 2005, 183 p.

FERREIRA, H. S.; DOS SANTOS, W. N.L.; FIÚZA, R. P.; NÓBREGA, J. A. & FERREIRA, S. L.C. “Determination of zinc and copper in human hair by slurry sampling employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry”. *Microchem. J.*, **87**: 128-131, 2007.

FONSECA, H. F. A.; MACIEIRA, G. A. A.; NOGUEIRA, R. H. S. & YURI, J. E. “Produtividade de repolho em função de fontes de zinco aplicado via foliar”. *Hortic. Bras.*, **26 (2)**: S716-S719, 2008.

FULLER, C. W.; HUTTON, R. C. & PRESTON, B. “Comparison of flame, electrothermal and inductively coupled plasma atomization techniques for the direct analysis of slurries”. *The Analyst*, **106**: 913-920, 1981.

<http://www.iza.com/Documents/Communications/Publications/12page%20Fertilizer%20Brochure%20July%202009.pdf> - IZA - INTERNATIONAL ZINC ASSOCIATION, acesso em 02/02/2011.

http://www.iza.com/Documents/Communications/Publications/zinc_in_fertilizers.pdf - IZA - INTERNATIONAL ZINC ASSOCIATION, acesso em 02/02/2011.

http://www.nanotechia-prospect.org/managed_assets/files/prospect_nano-zno_literature_review.pdf, acesso em 07/09/2011.

http://www.solubilityofthings.com/water/ions_solubility/ksp_chart.php - acesso em 07/09/2011.

http://www.zinccrops.org/library_general_zni_publications.html - IZA - INTERNATIONAL ZINC ASSOCIATION, acesso em 31/01/2011.

http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide - acesso em 07/09/2011.

HUA, K. M.; KAY, M. K. & INDYK, H. E. “Nutricional element analysis in infant formulas by direct dispersion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry”. *Food Chem.*, **68**: 463-470, 2000.

KAMAGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. A.; COSTA, L. M.; GARCIA, E. E. & NÓBREGA, J. A. “A new strategy for preparation of hair slurries using cryogenic grinding and water-soluble tertiary-amines medium”. *Spectrochim. Acta Part B*, **56**: 1973-1980, 2001.

KREJCOVÁ, A.; KAHOUN, D.; CERNOHORSKÝ, T. & POUZAR, M. “Determination of macro and trace elements in multivitamins preparations by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with slurry sample introduction”. *Food Chem.*, **98**: 171-178, 2006.

LIMA, D. C.; DOS SANTOS, A. M. P.; ARAÚJO, R. G. O.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. & FERREIRA, S. L. C. “Principal component analysis and hierarchical cluster analysis for homogeneity evaluation during the preparation of a wheat flour laboratory reference material for inorganic analysis”. *Microchem. J.*, **95**: 226-226, 2010.

LOPES, A. S. “Micronutrientes - filosofias de aplicação e eficiência agrônômica”. BT 08. ANDA, 1999.

MACKEY, E. A.; CRONISE, M. P.; FALES, C. N.; GREENBERG, R. R.; LEIGH, S. D.; LONG, S. E.; MARLOW, A. F.; MURPHY, K. E.; OFLAZ, R.; SIEBER, J. R.; REARICK, M. S.; WOOD, L. J.; YU, L. L.; WILSON, S. A.; BRIGGS, P. H.; BROWN, Z. A.; BUDAHN, J.; KANE, P. F. & HALL JR, W. L. "Development and certifications of the new SRM 695 trace elements in multi-nutrient fertilizer". *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**: 2401-2409, 2007.

MAGALHÃES, C. E. C & ARRUDA, M. A. Z. "Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras". *Quím. Nova*, **21 (4)**: 459-466, 1998.

MALAVOLTA, E. *Elementos de Nutrição Mineral de Plantas*. São Paulo, Agronômica Ceres, 1980, 251 p.

MARJANOVIC, L.; MCCRINDLE, R. I.; BOTHA, B. M. & POTGIETER, H. J. "Use of a simplified generalized standard additions method for the analysis of cement, gypsum and basic slag by slurry nebulization ICP-OES". *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**: 104-107, 2004.

MARJANOVIC, L.; MCCRINDLE, R. I.; BOTHA, B. M. & POTGIETER, J. H. "Analysis of cement by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization". *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**: 983-985, 2000.

MARSCHER, H. "*Mineral nutrition of higher plants*". 2^a ed. San Diego: Elsevier Academic Press, 2002, p. 361-362.

MARTIN, R. B.; WHITE, P. J.; HAMMOND, J. P.; ZELKO, I. & LUX, A. "Tansley review – Zinc in plants". *New Phytologist*, **173**: 677-702, 2007.

MCKINSTRY, P. J.; INDYK, H. E. & KIM, N. D. "The determination of major and minor elements in milk and infant formula by slurry nebulisation and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP OES)". *Food Chem.*, **65**: 245-252, 1999.

MOKGALAKA, N. S.; MCCRINDLE, R. I. & BOTHA, B. M. "Multielement analysis of tea leaves by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization." *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**: 1375-1378, 2004.

MUJURU, M.; MCCRINDLE, R. I. & PANICHEU, N. "Characterisation of coal slurries for introduction into ICP OES for multi-element determinations". *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**: 494-501, 2009.

MUJURU, M.; MCCRINDLE, R. I.; BOTHA, B. M. & NDIBEWU, P. P. "Multi-element determinations of N,N-dimethylformamide (DMF) coal slurries using ICP-OES". *Fuel*, **88**: 719-724, 2009.

NÖLTE, J. *ICP Emission Spectrometry – A Practical Guide*, 1^aed. Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002, 267 p.

NICOLELLA, A. C.; DRAGONE, D. S & BACHA, C. J. C. "Determinantes da demanda de fertilizantes no Brasil no período de 1970 a 2002". *Rev. Econ. Sociol. Rural*, **43 (1)**: 81-100, 2005.

RAMOS, A. W. *CEP para processos contínuos e em bateladas*, 1^a ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2000, 130 p.

REIS, H. B.; COMPRI, H. D. M. & YURI, J. E. "Produção de alface lisa em função de adubação foliar com Ca e níveis de calagem". *Hortic. Bras.*, **26 (2)**: S3687-3690, 2008.

ROSSBACH, M.; OSTAPCZUCK, P. & EMONS, H. "Microhomogeneity of candidate references materials: Comparison of solid sampling Zeeman-AAS with INAA". *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, **360**: 380-383, 1998.

SANTOS, H.G. Latossolos do Brasil. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA Solos, 1999.

SANTOS, M. C. & NÓBREGA, J. A. "Slurry nebulization in plasmas for analysis of inorganic materials". *Appl. Spectrosc. Rev.*, **41**: 427-448, 2006.

SILVA, C. S.; BLANCO T. & NÓBREGA, J. A.; "Analysis of cement by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing". *Spectrochim. Acta Part B*, **57**: 29-33, 2002.

SILVA, C. S.; NÓBREGA, J. A. "Análise de suspensões de argilas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido com configuração axial". *Quím. Nova*, **25**, Nº. 6B: 1194-1196, 2002.

SILVA, F. V.; TREVIZAN, L. C.; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations". *Spectrochim. Acta Part B*, **57**: 1905-1913, 2002.

TORRI, S. I.; URRICARIET, S. & LAVADO, R. S. "Micronutrients y otros elementos traza". IN: *Fertilidad de Suelos e Fertilización de Cultivos*. ECHEVERRIA, H. E & GARCIA, F. O. (Eds.). Balcarce: Ediciones INTA, 2006, p. 197-198.

WANG, Z.; QIU, D.; NI, Z.; TAO, G & YANG, P. "Direct determination of impurities in high purity silicon carbide by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization technique". *Anal. Chim. Acta.*, **577**: 288-294, 2006.

WESTGARD, J. O.; BARRY, P. L. & HUNT, M. R. "A Multi-Rule Shewhart Chart for Quality Control in Clinical Chemistry". *Am. Assoc. Clin. Chem.*, **27 (3)**: 493-501, 1981.

ZACHARIADIS, G. A. & OLYMPIOU, A. F. "Use of slurry suspension sample introduction technique in fast multielement analysis of mutimineral and multivitamin formulations by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Pharm. Biom. Anal.*, **47**: 541-546, 2008.