

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALEXANDRE DE FARIA LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA O PREPARO DE AMOSTRAS
DE FERTILIZANTES VISANDO À DETERMINAÇÃO DE COBRE, CÁDMIO E
CHUMBO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM
CHAMA.**

UBERLÂNDIA, MG

2010

ALEXANDRE DE FARIA LIMA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA O PREPARO DE AMOSTRAS DE
FERTILIZANTES VISANDO À DETERMINAÇÃO DE COBRE, CÁDMIO E
CHUMBO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA.

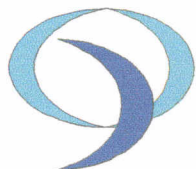
Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em
Química da Universidade Federal de Uberlândia, como
requisito parcial para obtenção do título de mestre em
Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Uberlândia, MG

2010



ALUNO(A): ALEXANDRE DE FARIA LIMA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 100307

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Desenvolvimento de métodos para o preparo de amostras de fertilizantes visando à determinação de cobre, cádmio e chumbo por espectrometria de absorção atômica com chama”

ORIENTADOR(A):

PROF. DR. RODRIGO ALEJANDRO ABARZA MUÑOZ

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na Sala 200 do Bloco 5O, no Campus Santa Mônica, no dia 4 de fevereiro de 2011, às 14h00 horas, tendo como Banca Examinadora:

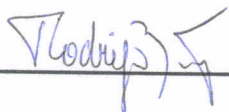
NOME:

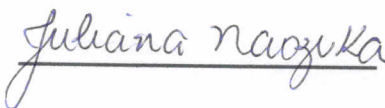
Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz
(IQUFU)

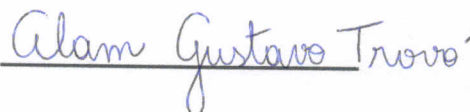
Prof^a Dra. Juliana Naozuka
(UNIFESP)

Prof. Dr. Alam Gustavo Trovo
(IQUFU)

ASSINATURA:







AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e oportunidades de crescimento espiritual que me proporcionou frente às dificuldades que superei.

Ao meu filho, Pedro Antônio S. Lima, que sempre será minha fonte de inspiração principal para viver e lutar pelos meus sonhos.

Aos meus pais, Antonio P. Lima e M. Romilda de F. Lima, pelo amor incondicional e apoio constante em todos os meus projetos e aos meus irmãos, Fernando F. Lima e Gabriela F. Lima.

A minha esposa Fernanda Ferraz Lima, pela compreensão nos momentos em que estive ausente trabalhando, no entanto sempre me apoiando.

Ao meu orientador Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, pela sabedoria e conhecimento compartilhado, colaborando diretamente para minha formação, além da paciência e compreensão frente às minhas limitações.

À Labfert Análises LTDA, pelo apoio e espaço cedido para a execução dos trabalhos analíticos executados.

Aos professores e amigos; Sebastião F. da Cruz, Geandre de C. Oliveira, Natal Junio Pires, Anderson dos S. Moraes, Rafael Mosquetta e Rayane Vale, pelo auxílio na execução do meu trabalho e amizade contínua.

Em especial ao professor e amigo Natal Junio Pires, que me auxiliou diretamente nos trabalhos do Planejamento Composto Central (PCC).

À professora Nívia M. M. Coelho, pelo apoio direto na minha pesquisa.

A todos os demais amigos e companheiros de estudos que me auxiliaram, direta ou indiretamente para execução do meu trabalho.

RESUMO

O fertilizante químico utilizado em lavouras, para suprir as deficiências nutricionais do solo e conseqüentemente aumentar a sua fertilidade e a produtividade, pode ser um dos principais responsáveis por contaminar o solo com metais pesados. Dessa forma, este trabalho apresenta um estudo de otimização para extração de cobre, chumbo e cádmio em amostras de fertilizante mineral (inorgânico) empregando um banho de ultrassom para o preparo da amostra e determinação em espectrômetro de absorção atômica com chama, comparando os resultados obtidos no método proposto com o método oficial indicado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). No desenvolvimento do trabalho foram avaliados diferentes variáveis, como o tempo de sonicação, a massa de amostra empregada, composição e concentração da solução extratora, buscando a melhor condição analítica para extração e determinação dos metais. Após a definição de algumas variáveis foram realizados testes de comparação de extração empregando agitação em banho de ultrassom com agitação em vortex, a fim de verificar possíveis alterações na eficiência de extração. Um planejamento composto central (PCC) compondo um planejamento fatorial a dois níveis com três variáveis (2^3), acrescido de uma triplicata no ponto central e ainda seis experimentos nos pontos axiais ($\pm\alpha_1$), totalizando então 17 experimentos, foi executado na otimização do método empregando ultrassom, empregando uma amostra certificada da Agência Nacional de Difusão de Adubos (ANANDA). Outras 5 amostras, sendo duas amostras certificadas pela ANANDA, foram também analisadas empregando as condições otimizadas. As condições analíticas favoráveis foram 70 mg de amostra com 5 minutos de sonicação e solução extratora composta por HNO_3 50% (v/v), apresentando resultados com eficiência de extração superior a 80 % na maioria dos casos. O método de preparo de amostra proposto tem como principais vantagens a rapidez, versatilidade e a redução do volume de ácidos e amostra, diminuindo a geração de resíduos.

Palavra-chave: fertilizante, banho de ultrassom, vortex, metais, planejamento fatorial.

ABSTRACT

The chemical fertilizer used in crops to meet the nutritional deficiencies of soil and consequently increase its fertility and productivity, can be a major responsible for contaminating the soil with heavy metals. In this way, this work presents an optimization study to extract copper, lead and cadmium in samples of mineral fertilizer (inorganic) using an ultrasonic bath for the sample preparation and determination by a flame atomic absorption spectrometry, comparing the results obtained by the proposed method with the official method designated by the Brazilian Ministry of Agriculture (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA). For the development of this work, different parameters were evaluated, such as the sonication time, the sample mass, composition and concentration of the extracting solution, in order to obtain the best condition for extraction and analytical determination of metals. After defining some parameters, comparison tests were performed using extraction by vortex agitation with ultrasonic bath in order to assess possible changes in extraction efficiency. A central composite design (PCC) comprising a two-level factorial design with three variables (2^3), plus a central point in triplicate and even experiments in six axial points ($\pm \alpha_1$), totaling 17 experiments was then performed to optimize the method employing a sample certified by the National Agency of Promotion of Fertilizers (Agência Nacional de Difusão de Adubos, ANDA). Other five samples, two of them certified by ANDA, were also analyzed using the optimized conditions. The favorable analytical conditions were 70 mg of sample, 5 min sonication and 50% (v/v) HNO_3 as extractor solution, which provided efficiency extraction higher than 80% in most cases. The proposed method of sample preparation offers as main advantages the fastness, versatility and reduction of the volume of acids and sample, and then diminishes waste generation.

Keyword: fertilizer, ultrasonic bath, vortex, metals, factorial design.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Níveis codificados para o PCC.	33
Tabela 2	PCC com variáveis independentes codificadas, X1 = massa, X2 = tempo de sonicação e X3 = concentração da solução de HNO ₃ .	34
Tabela 3	Configuração operacional do espectrômetro de absorção atômica.	35
Tabela 4	Concentração de cobre, chumbo e cádmio obtidas pelo método oficial (n=3).	36
Tabela 5	Eficiência de extração de cobre na amostra 1 empregando 2,0 mL de HNO ₃ e HCl a 3% (v/v) em banho de ultrassom (n=3).	37
Tabela 6	Eficiência de extração de cobre na amostra certificada 13A empregando 2,0 mL de HNO ₃ e HCl a 3% (v/v) em banho de ultrassom (n=3).	38
Tabela 7	Eficiência de extração de cobre na amostra certificada 13A empregando 2,0 mL de HNO ₃ e HCl a 1:1 (v/v) em banho de ultrassom (n=3).	39
Tabela 8	Eficiência de extração de cobre na amostra certificada 13A empregando 2,0 mL de HNO ₃ concentrado em banho de ultrassom (n=3).	39
Tabela 9	Concentração de cobre na amostra 1 variando massa, tempo de sonicação e soluções extratoras de concentração e composição química diferentes (n=3).	40

Tabela 10	Análise de variância (ANOVA) para diferentes massas da amostra 1.	40
Tabela 11	Concentração de cobre e percentual de extração do metal utilizando massa de 70 mg de fertilizante, empregando 5 min. de sonicação e 2,0 mL de solução ácida (n=3).	42
Tabela 12	Concentração de chumbo e percentual de extração do metal utilizando massa de 70 mg de fertilizante, empregando 5 min. de sonicação e 2,0 mL de solução ácida (n=3).	42
Tabela 13	Concentração de cádmio e percentual de extração do metal utilizando massa de 70 mg de fertilizante, empregando 5 min. de sonicação e 2,0 mL de solução ácida (n=3).	43
Tabela 14	Concentração de cobre e percentual de extração do metal utilizando massa de 70 mg de fertilizante, empregando 1 min. de agitação em vortex e 2,0 mL de solução ácida (n=3).	45
Tabela 15	Concentração de chumbo e percentual de extração do metal utilizando massa de 70 mg de fertilizante, empregando 1 min. de agitação em vortex e 2,0 mL de solução ácida (n=3).	45
Tabela 16	Concentração de cádmio e percentual de extração do metal utilizando massa de 70 mg de fertilizante, empregando 1 min. de agitação em vortex e 2,0 mL de solução ácida (n=3).	46
Tabela 17	Resultados do planejamento experimental.	50
Tabela 18	Correlação entre as variáveis codificadas e decodificadas.	53
Tabela 19	Concentrações de cobre, chumbo e cádmio empregando condições otimizadas (n=3).	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Ciclo de expansão e compressão das ondas de ultrassom.	18
Figura 2	Efeito de cavitação.	18
Figura 3	Efeito de cavitação – implosão da microbolha.	19
Figura 4	Representação gráfica do planejamento composto central, modelo quadrático: Define uma superfície \neq do plano ($\hat{y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$)	24
Figura 5	Sonda de coleta de fertilizante.	28
Figura 6	Quarteador de Jones.	28
Figura 7	Banho de ultrassom empregado para extrações.	30
Figura 8	Mapa de maior intensidade ultrassônica no banho de ultrassom.	31
Figura 9	Eficiência de extração de cobre, chumbo e cádmio nas amostras 1, 2, 3, 4* (amostra certificada ANDA - 13A ano 2009) e 5* (amostra certificada ANDA - 41A ano 2009), onde: US = banho de ultrassom (5 min. de sonicação); V = agitação em vortex (1 min.); massa da amostra = 70 mg; volume da solução extratora ácida = 2,0 mL.	48
Figura 10	Gráfico de Pareto, para análise de significância das variáveis do planejamento experimental, no estudo de eficiência de extração de cobre, chumbo e cádmio na amostra certificada da ANDA 14A ano 2010.	51
Figura 11	Gráfico de superfície de resposta para eficiência de extração de cobre, chumbo e cádmio na amostra certificada da ANDA 14A ano 2010, fixando a variável massa no ponto central.	52

LISTA DE ABREVIATURAS

ANDA – Agência Nacional para Difusão de Adubos

CNA – Citrato Neutro de Amônio (Solução empregada em análise de fertilizantes)

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

DAP – *DiAmmonium Phosphate* (Fosfato Duplo de Amônio) – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

FAAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria de absorção atômica com chama)

HCL – *Hollow Cathode Lamp* (Lâmpada de Cátodo Oco)

MAP – *MonoAmmonium Phosphate* (Fosfato Mono-Amônio) – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

NPK – Nitrogênio, Fósforo e Potássio

PCC – Planejamento Composto Central

SSP – *Simple Super Phosphate* (Fosfato Super Simples) - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

TSP – *Triple Super Phosphate* (Fosfato Super Triplo) - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
1.1 Fertilizantes	01
1.1.1 Fertilizantes inorgânicos	03
1.1.2 Fertilizantes orgânicos	04
1.2 Fitotoxicidade de metais em solos	05
1.3 Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA	09
1.3.1 Agência Nacional para Difusão de Adubos – ANDA	10
1.4 Contaminantes	11
1.4.1 Chumbo	11
1.4.2 Cádmiio	12
1.4.3 Cobre	13
1.5 Métodos de preparo de amostras sólidas para determinações analíticas de metais	14
1.6 Planejamento experimental	20
1.6.1 Conceitos gerais de experimentação	21
1.6.2 Planejamento Composto Central – PCC	23
2. OBJETIVOS	25
2.1 Objetivos específicos	25
3. METODOLOGIA	26
3.1 Instrumentação e acessórios	26
3.2 Reagentes	26
3.3 Amostras de fertilizantes	27
3.4 Coleta e quarteação das amostras de fertilizantes	27
3.5 Método oficial para extração de metais em fertilizantes	29

3.6 Estudo para extração de metais empregando banho de ultrassom_____	30
3.6.1 Estudo das variações de massa de fertilizante, composição química e concentração das soluções extratoras e tempo de sonicação no processo de extração por ultrassom_____	31
3.7 Estudo para extração de metais empregando agitação em vortex_____	32
3.8 Planejamento experimental – PCC_____	32
3.9 Determinação de cobre, chumbo e cádmio nos extratos por espectrometria de absorção atômica em chama_____	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO_____	36
4.1 Extração de metais em fertilizantes pelo método oficial_____	36
4.2 Extração de metais em fertilizantes empregando banho de ultrassom_____	36
4.2.1 Avaliação das variáveis do processo de extração por ultrassom_____	37
4.2.2 Extração de cobre, chumbo e cádmio empregando banho de ultrassom_____	41
4.3 Extração de cobre, chumbo e cádmio empregando vortex_____	44
4.4 Comparação da extração de cobre, chumbo e cádmio usando agitação em vortex e banho de ultrassom_____	47
4.5 Planejamento Experimental – PCC_____	49
5. CONCLUSÕES_____	55
6. REFERÊNCIAS_____	57

1. Introdução

1.1 Fertilizantes

A demanda crescente em relação à produção de alimentos tem levado o homem à busca incessante de produtos orgânicos e inorgânicos que possam de alguma forma, aumentar a produtividade agrícola. Esses produtos, que influenciam diretamente no balanço de nutrientes do solo, podem ser chamados de fertilizantes, ou ainda, adubos.

Segundo o regulamento da lei Nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, Art. 2º,¹ podemos ressaltar algumas definições técnicas importantes sobre fertilizantes.

O fertilizante é considerado um produto mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes para plantas, podendo ser subdividido em:

- Fertilizante mineral é um produto de natureza fundamentalmente mineral, natural ou sintético, obtido por processo físico, químico ou físico-químico;
- Fertilizante orgânico é um produto de natureza fundamentalmente orgânica, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecido ou não de nutrientes minerais;
- Fertilizante organomineral é um produto resultante da mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos;
- Biofertilizante é um produto que contém princípio ativo ou agente orgânico, isento de substâncias agrotóxicas, capaz de atuar, direta ou indiretamente, sobre o todo ou parte das plantas cultivadas, elevando a sua produtividade, sem ter em conta o seu valor hormonal ou estimulante.

Os fertilizantes são destinados, único e exclusivamente, para suprir as deficiências nutricionais do solo, para que as mais diferentes classes de vegetações possam se desenvolver em condições adequadas. Os fertilizantes, ou ainda chamado de adubos, podem ser aplicados diretamente ao solo, ou ainda via foliar, mediante pulverização manual ou mecanizada, conhecido como adubação foliar, ou fertirrigação.

¹ Está publicado no site oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) a legislação completa sobre fertilizantes, juntamente com as devidas instruções normativas, e pode ser acessado pelo link descrito a seguir:
<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=5473>

Alguns fatores proporcionam a utilização crescente de fertilizantes em diversas culturas no Brasil e no mundo, porém o principal dentre eles é certamente o aumento da fertilidade do solo, que conseqüentemente aumenta a produtividade e a lucratividade, atendendo a demanda do mercado e as necessidades financeiras do produtor rural, desde que empregado o manejo correto no solo.

Podemos dividir os fertilizantes, quanto à sua constituição mineral em macronutrientes primários e secundários e micronutrientes, necessariamente essenciais ao solo e às plantas. O termo nutriente também é definido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), como sendo elemento essencial ou benéfico para o crescimento e produção dos vegetais

Os macronutrientes primários são constituídos por fontes nitrogenadas expressos na forma percentual de nitrogênio (N), fosfatados expressos na forma percentual de pentóxido de fósforo (P_2O_5) e o potássicos expressos na forma percentual de óxido de potássio (K_2O). São definidos como macronutrientes secundários o cálcio, representado como (CaO), magnésio (MgO) e enxofre (S).

Os micronutrientes são constituídos por boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), zinco (Zn), cobalto (Co), silício (Si) e outros elementos que a pesquisa científica vier a definir, expressos nas suas formas elementares.

O emprego correto de fertilizantes no solo demanda de alguns procedimentos básicos que devem ser seguidos sob a orientação de um engenheiro agrônomo. Antes de fazer uso do mesmo em culturas diversas, deve-se fazer inicialmente a análise do solo para conhecer as reais deficiências do solo. Em posse do resultado da análise de fertilidade do solo, o engenheiro agrônomo tem a capacidade de fazer a recomendação, indicando o fertilizante mais adequado a ser utilizado, com a quantidade necessária dos nutrientes para suprir as deficiências.

Os nutrientes mais importantes para a nutrição vegetal são os macronutrientes primários. O nitrogênio é um importante componente das proteínas e da clorofila, sendo o fator primordial no aumento da produtividade agrícola. O fósforo é responsável pelos processos vitais das plantas, pelo armazenamento e utilização de energia, promove o crescimento das raízes e a melhora da qualidade dos grãos, além de acelerar o amadurecimento dos frutos. O potássio é responsável pelo equilíbrio de cargas no interior das células vegetais, inclusive pelo controle da hidratação e das doenças da planta [1].

Do ponto de vista físico, os fertilizantes podem ser sólidos ou fluidos. Os primeiros são os mais comuns e são comercializados na forma de grânulos ou pó. Do ponto de vista químico, os fertilizantes podem ser orgânicos, organo-minerais, minerais ou inorgânicos [2].

1.1.1 Fertilizantes inorgânicos

Os fertilizantes inorgânicos possuem basicamente a constituição mineral, podendo ser classificado de acordo com a quantidade de nutrientes existentes no produto, desde mononutrientes a polinutrientes.

Vários tipos de rochas e minerais extraídos de minas, que podem ser posteriormente processados industrialmente ou não, são utilizados na constituição dos fertilizantes inorgânicos. Com base na constituição química é possível classificá-los de uma maneira geral, em nitrogenados, fosfatados e/ou potássicos. A seguir quais são apresentadas as principais matérias-primas de cada tipo de fertilizante.

As principais fontes de nitrogênio empregadas em fertilizante inorgânico são:

- Nitrato de amônia – NH_4NO_3 ;
- Salitre do Chile - NaNO_3 ;
- Sulfato de Amônia – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- Uréia – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Nos fertilizantes mistos (fósforo e nitrogênio) são:

- Fosfato monoamônio (MAP) – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
- Fosfato duplo de amônio (DAP) – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Nos fertilizantes fosfatados, as principais fontes são:

- Apatita (Rocha Fosfática);
- Fosfato Super Simples (SSP) - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$;
- Super Fosfato Triplo (TSP) - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$;

As fontes de potássio apresentam a maior dificuldade e maior custo na produção dos fertilizantes potássicos, devido a escassez de minas com fontes de potássio. A silvinita é o principal minério de potássio, além do salitre de potássio. O Brasil possui apenas algumas minas de extração de silvinita na região norte e nordeste do país, ou seja, o país não é autossuficiente em potássio, tendo que importar a maior parte do

potássio utilizado na agricultura do país, elevando consideravelmente os custos de produção e conseqüentemente, de vendas.

As matérias-primas podem ser obtidas por meio da indústria petrolífera (nitrogenados) ou de atividades de extração mineral (fosfatados e potássicos). As fontes destes elementos químicos são obtidas na natureza e posteriormente processadas industrialmente em meio ácido gerando uma ampla variedade de produtos, dentre eles, produtos que contenham nitrogênio, fósforo e potássio, que fornecem as quantidades necessárias de cada elemento para compor diferentes formulações de fertilizantes [1].

Os fertilizantes inorgânicos mais comercializados são constituídos de nitrogênio, fósforo e potássio e conhecidos simplesmente como NPK, constituídos de uma mistura de grânulos, podendo ser enriquecido com a adição de micronutrientes, incorporado diretamente nos grânulos de algum dos macronutrientes, ou ainda, adicionado separadamente na forma de grânulos. Os NPKs são uma composição dos três elementos químicos, na proporção a qual vai depender da destinação e das condições físico-químicas do solo a ser adubado. A fórmula NPK indica o conteúdo percentual de nitrogênio (N), fósforo (P_2O_5) e potássio (K_2O) presente no mesmo.

A indústria de fertilizantes pode ser dividida em três atividades distintas: produção de matérias-primas básicas e intermediárias, de fertilizantes básicos e misturas. Na primeira atividade, as empresas produzem as matérias primas básicas como, o gás natural, a rocha fosfática e o enxofre; e as matérias primas intermediárias como, o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e o ácido nítrico. Já na segunda atividade, fabrica-se os fertilizantes básicos nitrogenados, como a uréia, o nitrato de amônio e o sulfato de amônio, fosfatados como, SSP, TSP, MAP, DAP e fosfato natural acidulado, além dos potássicos como o cloreto de potássio e sulfato de potássio. Por fim, na terceira atividade, a de misturas, as empresas atuam como misturadoras que compram as matérias-primas e os fertilizantes básicos e elaboram suas próprias formulações de NPK nas dosagens adequadas ao tipo de solo ou cultura agrícola [3].

1.1.2 Fertilizantes orgânicos

Os fertilizantes orgânicos pertencem certamente à classe de fertilizantes mais vastos e diferentes entre si. Algumas características básicas são semelhantes com os fertilizantes minerais ou inorgânicos, do ponto de vista nutricional, segundo a própria definição técnica sobre fertilizantes apresentada pelo MAPA.

Apesar de existir inúmeras fontes de fertilizantes orgânicos, basicamente a constituição físico-química entre todos eles é semelhante, podendo ser definida de uma forma geral como produto obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matéria-prima de origem industrial, urbana ou rural, animal ou vegetal, isoladas ou misturadas, podendo ser enriquecido de nutrientes minerais, princípio ativo ou agente capaz de melhorar suas características físicas, químicas ou biológicas [1].

Dos fertilizantes orgânicos empregados na agricultura atual, se destacam a vinhaça e a torta de filtro, subprodutos da produção de etanol e açúcar. Outros exemplos de fertilizantes orgânicos são: cama de frango, farinha de osso, palha de arroz, esterco bovino, fertilizantes compostados a partir de restos de alimentos, lodos derivados de laticínios e de estações de tratamento de esgotos entre outros [1].

O uso de fertilizantes orgânicos favorece o desenvolvimento radicular direta ou indiretamente, estimulando a produção de raízes finas [4-7], as quais são a principais responsáveis pela absorção de nutrientes. Indiretamente, os adubos orgânicos podem melhorar as propriedades físicas do solo, como o estado de agregamento das partículas, evitando os efeitos da erosão e conseqüentemente sua densidade aparente, através de um efeito floculante próprio da matéria orgânica, melhorando o efeito de retenção de água, privilegiando a mobilidade dos nutrientes no solo, o que permite incrementar o crescimento e a penetração de raízes no solo. Os fertilizantes orgânicos também podem aumentar a capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos, pois devido à capacidade complexante deste tipo de produto, ocorre um aumento de sítios reativos, os quais proporcionam uma maior interação entre as raízes das plantas com os analitos. Com o aumento dos ácidos orgânicos na aplicação de fertilizantes orgânicos, a solubilidade de minerais também é afetada e com o elevado percentual de matéria orgânica favorece-se a proliferação de microorganismos benéficos [7-9].

1.2 Fitotoxicidade de metais em solos

O Brasil atualmente tem local de destaque no setor agropecuário mundial devido à grande extensão territorial e o clima tropical que prevalece em grande parte do país, sendo possível cultivar diferentes tipos de plantações em nossos solos.

O mercado interno é expressivo e o mercado internacional tem apresentado acentuado crescimento do consumo. Países superpopulosos vêm apresentando

dificuldades em atender às demandas por causa do esgotamento de suas áreas agricultáveis. As dificuldades de reposição de estoques mundiais, o acentuado aumento do consumo, especialmente de grãos como milho, soja e trigo, e o processo de urbanização em curso favorecem países como o Brasil, que têm grande potencial de produção e tecnologia disponível, destacar-se no cenário internacional como grande exportador de produtos como café, suco de laranja, grão, farelo e óleo de soja, açúcar, etanol, papel e celulose, carnes bovina, suína e de aves².

O nosso país apresenta grande potencial de crescimento na produção agrícola, pois:

- 1) Conta com clima favorável que possibilita duas ou mais safras por ano;
- 2) Possui grandes extensões de áreas agricultáveis ainda não aproveitadas;
- 3) Possui disponibilidade de água;
- 4) Os produtores e agroindústrias apresentam bom nível tecnológico;
- 5) A demanda mundial por alimentos é crescente;
- 6) Acima de tudo, um grande potencial de aumento no consumo interno.

Com essa demanda em ascensão, produtores rurais buscam aperfeiçoamentos a cada safra, investindo em técnicas e produtos que aumentem a produtividade a cada ano. Dessa forma, é aplicado estudo ao desenvolvimento e melhoramento de produtos que aumentem a fertilidade de solos e plantas, a resistência a pragas, além de técnicas que reduzam os efeitos dos fatores climáticos que prejudicam o desenvolvimento das lavouras.

O fato é que esses estudos voltados ao aumento da fertilidade do solo e consequentemente da produtividade, não priorizam os impactos causados. Os estudos relativos ao monitoramento dos metais pesados nos ecossistemas têm indicado concentrações elevadas desses elementos em muitas áreas próximas a complexos industriais urbanos e também, nas áreas agricultáveis que utilizam técnicas modernas de produção. O aumento anormal das concentrações dessa classe de metais pesados nos solos resulta da deposição atmosférica e da aplicação das principais fontes de nutrição, que podem ser fertilizantes, corretivos, agrotóxicos [10], água de irrigação [11], resíduos orgânicos [12, 13] e inorgânicos [14], podendo ser consideravelmente prejudiciais ao ambiente e todas as formas de vida que dependem do mesmo.

² O MAPA, realiza pesquisas referente a produção e comercialização de todos os produtos que devem ser fiscalizados pelo ministério e posteriormente as publica no site: www.agricultura.gov.br

Os metais essenciais são importantes para o perfeito desenvolvimento das plantas, quando disponibilizados nos teores adequados. Na função nutricional do solo, os elementos essenciais podem ser divididos em dois grupos, sendo os macronutrientes e os micronutrientes. Os macronutrientes essenciais são o nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, potássio, sódio e enxofre, enquanto que os micronutrientes essenciais são o cobre, zinco, ferro, manganês, boro, molibdênio e cobalto. O aumento significativo dos níveis de alguns desses metais nos solos não oferecem riscos consideráveis à saúde de seres humanos e animais, que dependem da vegetação cultivada nesses locais, no entanto compromete diretamente a índice produtividade das lavouras, devido ao excesso desses determinados elementos, intoxicando a planta e inibindo a capacidade de absorção de outros nutrientes importantes existentes no solo.

O zinco, por exemplo, em níveis elevados no solo, pode afetar o crescimento e metabolismo normal de espécies vegetais caracterizado especificamente pela redução no crescimento e clorose de folhas [15], semelhantemente à deficiência de ferro [16]. O excesso de manganês no solo pode afetar no aparecimento de manchas escuras na parte inferior das folhas seguida por lesões necróticas e escurecimento das nervuras [17].

Outra classe de metais existentes nos solos são os elementos não essenciais e estes podem oferecer sérios danos ao meio ambiente e aos seres vivos. Esses elementos apresentam nível de toxicidade elevado, ou seja, plantas e seres vivos apresentam baixas tolerâncias desses metais no organismo. Os mais comuns citados nessa classe são o alumínio, chumbo, cádmio, mercúrio, crômio, arsênio, selênio, entre outros. O alumínio dentre eles, é o mais comum e encontrado em maiores níveis nos solos brasileiros.

Solos ácidos favorecem a presença do alumínio reativo, na forma Al^{3+} , sendo absorvido por plantas, comprometendo criticamente a produção anual de uma determinada lavoura, pois o metal absorvido pela planta inibe as funções metabólicas desenvolvidas pelas radículas³ de absorver elementos essenciais, como o fósforo. Algumas culturas são mais sensíveis à presença de alumínio, como a soja e o milho. Um manejo comum, para eliminar a presença de alumínio reativo no solo, é a aplicação de calcário, que por sua vez eleva o pH, fazendo com que o alumínio não seja absorvido pelas radículas das plantas, formando composto de baixa solubilidade, na forma de hidróxido.

³ Radículas são raízes mais finas das plantas, sendo as principais responsáveis pela absorção de água e nutrientes existentes no solo, localizadas logo abaixo do caule/colmo das plantas. As mesmas não ultrapassam mais que 15 cm de profundidade no solo.

Em contrapartida, os metais pesados apresentam teores relativamente muito baixos em solos. No entanto, em áreas agricultáveis, pode-se observar um aumento significativo nos níveis de concentração desses metais em função do uso de inúmeros produtos aplicados ao solo, buscando suprir a necessidade de metais essenciais, e não se atentando quanto à contaminação com esses metais não essenciais.

Existe a possibilidade de os metais pesados serem lixiviados em solos onde foram aplicadas altas doses de resíduos [18]. Assim é necessária a destinação correta desses resíduos, para evitar poluição e contaminação ambiental, analisando o comportamento desses metais no solo, tendo-se como preocupação mais freqüente a solubilidade e conseqüentemente maior bioacessibilidade para plantas. No entanto, a redistribuição de metais no solo, que passam das formas mais lábeis para as mais estáveis, depende da espécie do metal, das propriedades do solo (pH, CTC e matéria orgânica), do teor de metal e do tempo de incubação [19]. Entre os atributos químicos do solo, a elevação do pH favorece a adsorção dos metais pesados, interfere diretamente no deslocamento desses elementos no perfil do solo e, conseqüentemente, na absorção pela planta [20].

As alterações metabólicas apresentam efeitos visuais da fitotoxicidade de metais pesados nas plantas. Estes efeitos são variáveis, dependendo do tipo de metal, do tempo de exposição, da fase de crescimento em que a planta se encontra, entre outros [21]. De um modo geral, os efeitos visuais manifestam-se por uma redução do crescimento radicular e da parte aérea e um crescimento atrofiado da planta acompanhada de sintomas foliares específicos resultantes do efeito tóxico do metal.

Nas rochas fosfatadas como a apatita, por exemplo, ocorre a presença de cádmio, o qual está presente como contaminante. Além do cádmio, tais fertilizantes constituem-se, ainda, em fontes potenciais de urânio e chumbo, [22], e de outros elementos radioativos aos quais os agricultores ficam expostos, normalmente por inalação ou por contato direto com a pele, quando há aplicação manual.

Em muitos países, o cádmio foi identificado como um dos metais pesados mais tóxicos, atingindo a cadeia alimentar através de sua captação pelas culturas e indiretamente através da transferência de animal [23], por apresentar maior mobilidade e solubilidade no solo.

Há evidências suficientes em seres humanos para a carcinogenicidade do cádmio e compostos derivados. Tradicionalmente os biossólidos, conhecido também como lodo

de esgoto, são vistos como uma das principais fontes de acumulação de metais pesados no solo [24].

Mesmo em solos com altos teores totais de elementos tóxicos, sua absorção pelas plantas é, muitas vezes, pouco afetada, devido ao poder tamponante do solo, formando quelatos com matéria orgânica e ácidos húmicos. Essa propriedade do solo, porém, é variável nos inúmeros tipos de solo, sendo maior em solos mais ricos em oxihidróxidos de ferro e de alumínio e em matéria orgânica, e menor em solos arenosos, os quais liberam mais facilmente o que lhes é adicionado [25].

Dessa forma, os fertilizantes podem ser considerados contaminantes, por causarem desvios na composição normal do meio ambiente, quando fornecem quantidades variáveis de elementos traços [26], muitos deles reconhecidos como metais pesados.

Neste contexto, é importante desenvolver métodos rápidos, simples e eficientes para a determinação desses metais em fertilizantes a fim de monitorar sua qualidade, uma vez que são aplicados em grande quantidade para suprir a demanda comercial de produtos.

1.3 Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA)

Insumos são fundamentais para a produção agrícola nacional e considerando a relevante participação dos mesmos no custo de produção, a fiscalização sobre a produção, importação e comércio de fertilizantes, corretivos e inoculantes se faz necessária para garantir a conformidade dos insumos agrícolas colocados à disposição dos produtores rurais.

O MAPA possui a atribuição legal de fiscalizar a produção e o comércio de fertilizantes, corretivos e inoculantes, conforme está descrito na Lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, regulamentada pelo Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Os estabelecimentos que produzam, importem, exportem e comercializem estes insumos ficam obrigados a se registrarem no MAPA, assim como os produtos por eles fabricados ou importados.

Com as atenções voltadas para o cenário ambiental o MAPA no âmbito de suas atribuições passou a fiscalizar os níveis de contaminantes presentes em insumos agrícolas, propondo os procedimentos analíticos citados na instrução normativa SDA Nº

24, de 20 de julho de 2007, visto que o aumento nos níveis de metais pesados em solos está relacionado ao aumento da aplicação de fertilizantes minerais e orgânicos.

A IN nº 27 de 05 de Junho de 2006 apresenta os limites máximos estabelecidos nos anexos I, II, III, IV e V em fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, que são produzidos, importados ou comercializados, que deverão atender às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas⁴.

Independentemente do controle e da fiscalização do Poder Público, observado o disposto neste Regulamento e em atos administrativos próprios, rege no ART. 57, seção III da Lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, que os estabelecimentos produtores e importadores de produtos a granel deverão executar o controle de qualidade das matérias primas e dos produtos fabricados ou importados, bem como das operações de produção.

Dessa forma, os fiscais do MAPA procuram evidenciar os laudos analíticos que comprovem que os lotes comercializados pelos produtores de fertilizantes foram submetidos ao controle de qualidade, por laboratórios devidamente registrados e certificados.

1.3.1 Agência Nacional para Difusão de Adubos (ANDA)

A ANDA foi fundada em 13 de abril de 1967, em base cooperativistas tendo como associados empresas do segmento de produção de insumos agrícolas. Com o intuito de atuar através de estratégias e ações que visem à difusão e promoção de fertilizantes em todas as etapas de seu processo produtivo e zelar pela evolução da percepção dos produtos e serviços prestados pelo setor de fertilizantes, buscando sempre a valorização do profissional participante do setor de fertilizantes, bem como dos agentes que com ele interagem e atuam no agronegócio, a ANDA criou o programa interlaboratorial para avaliar o controle de qualidade dos laboratórios de empresas e associadas e de prestadores de serviços, enviando amostras certificadas periodicamente aos laboratórios, para que os mesmos por sua vez, realizem as análises dessas amostras e posteriormente seja discutido a precisão dos resultados obtidos.

⁴ <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16951>

Acessado em 15/11/2010

A iniciativa de mais de 4 décadas resultou em muitos benefícios para os produtores rurais, visto que nenhuma empresa pode comercializar seus insumos, sem passar antes por um controle de qualidade criterioso e que por sua vez, os laboratórios responsáveis por esse controle de qualidade, obrigatoriamente devem estar devidamente registrados na ANDA e certificados a realizarem essas análises.

1.4 Contaminantes

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais. Existem vários elementos considerados tóxicos para seres humanos dependendo da exposição e da quantidade absorvida pelo organismo, dentre eles, mercúrio - Hg, cádmio - Cd, chumbo - Pb, arsênio - As, crômio - Cr (VI), níquel - Ni, selênio - Se, antimônio - Sb, estanho - Sn, tungstênio - W e o vanádio - V.

Tais elementos reagem com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas [27]. Este comportamento provoca sua bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, apresentando distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. A bioacumulação e a biomagnificação são responsáveis pela transformação de concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e também para o ser humano [28]. As principais fontes antropogênicas de elementos metálicos, como Cd e Pb, no ambiente são fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada, queima de biomassa na zona rural, combustão de carvão e óleo, emissões de veículos, incineração de resíduos urbanos e industriais, mineração e fundição [29, 30].

1.4.1 Chumbo

O chumbo (Pb) é um metal considerado pesado, com densidade $11,3 \text{ g.cm}^{-3}$, número atômico 82 e massa atômica 207,2 u. Trata-se de um metal tóxico, macio, maleável e mau condutor de eletricidade.

São diversas as aplicações de Pb em processos industriais, na fabricação de catalisadores, tintas anticrustantes e inibidores da corrosão do aço, agentes biocidas, cerâmica, cabos, tubulações, equipamentos para proteção radiológica e munições. Destaca-se ainda, o uso de chumbo tetra etílico (alquil-Pb) como aditivo na gasolina em

muitos países. No Brasil desde 1978 este aditivo deixou de ser usado como antidetonante [31].

A agricultura também constitui uma atividade potencialmente emissora de Pb para o ecossistema, devido ao uso de fertilizantes, corretivos e inseticidas com elevadas concentrações deste elemento [32, 33].

O chumbo raramente é encontrado no seu estado elementar. O mineral de chumbo mais comum é o sulfeto denominado de galena (com 86,6% deste metal). Outros minerais de importância comercial são o carbonato (cerusita) e o sulfato (anglesita), que são mais raros. Geralmente é encontrado com minerais de zinco, prata e em maior abundância, de cobre, na calcopirita e a calcosita [34].

No século XVI, Georgius Agricola, em “De Re Metallica”, descreveu o chumbo como um metal “mortal e nocivo”. Em 400 a.C., Hipócrates descreveu uma doença a qual chamou de saturnismo, com sintomas que iam de cólica a paralisia, que foi contraído por homens que trabalhavam com chumbo. Mesmo em baixas concentrações pode comprometer o sistema nervoso, o sangue e os rins. Especificamente, o chumbo tem a capacidade de substituir o ferro da hemoglobina e o cálcio dos ossos, trazendo sérios problemas ao organismo [35].

Durante os últimos anos, fontes de contaminação ambiental por chumbo têm diminuído tanto pela abolição de chumbo na gasolina como também pelo fato de serem banidas as soldas em embalagens de alimentos e bebidas [36].

A maior parte do chumbo utilizado pela indústria vem da exploração de minérios ou da reciclagem de fragmentos de metal ou baterias. As atividades humanas têm espalhado chumbo por todo o ambiente. Atualmente, as maiores fontes ambientais de chumbo e seus sais, que contribuem para a ingestão diária, são ar, poeira, alimentos, bebidas e tintas. Outras fontes também podem aumentar o total de chumbo ingerido por dia, tais como brinquedos pintados, cosméticos faciais, tintura de cabelo, impressão colorida, água de tubulação com solda de chumbo e os remédios populares [37].

1.4.2 Cádmi

O cádmio (Cd) é um metal considerado pesado, com densidade $12,5 \text{ g.cm}^{-3}$, número atômico 48 e massa atômica 112,4 u. Trata-se de um metal tóxico, dúctil e maleável. É encontrado combinado ao minério de calamite, rico em carbonato de zinco,

termo derivado de cadmia, por isso o seu descobridor o professor alemão Friedrich Strohmeyer em 1817 o chamou de cádmio.

Tornou-se um dos metais mais pesquisados devido à sua lenta excreção e longa meia-vida (décadas) no organismo humano. Verificou-se também que como resultado da ingestão de alimentos contaminados pelo referido metal, poderia haver danos renais e distúrbios no metabolismo do cálcio [29].

O metal puro é usado em diversos processos industriais tais como componente de coberturas anticorrosivas, ligas metálicas, pigmentos e estabilizantes e ainda na manufatura de PVC e em baterias. O cádmio ainda pode ser encontrado em fertilizantes agrícolas à base de fosfato, resíduos de fabricação de cimentos e em esgotos industriais. As principais formas de exposição ao cádmio são ar, água e alimentos [38].

O cádmio já foi descrito como um dos elementos mais perigosos para o homem mesmo em baixas concentrações [35]. Os riscos para a saúde são maiores quando há inalação desta espécie a partir de fontes ocupacionais e esta resulta diretamente em lesão pulmonar. Assumindo uma inalação diária de 20 m³ de ar e que a concentração é similar em ambientes fechados e abertos, a quantidade média de cádmio inalado por dia por um ser humano na zona rural, urbana ou industrializada não deve exceder a 0,01, 0,2 e 0,4 µg, respectivamente. A deposição do cádmio inalado nos pulmões varia de 10% a 50 % dependendo do tamanho das partículas no ar. A absorção do cádmio nos pulmões também vai depender da natureza química da partícula depositada. O tabagismo pode representar uma fonte adicional de cádmio que pode ser igual ou maior que a da dieta [39]. A ingestão de cádmio pode causar fibrose e edema pulmonar, enfisema pulmonar, doenças renais como proteinúria e glicosúria, hipertensão arterial sistêmica, diminuição da produção de anticorpos, anemia e diminuição da testosterona [40].

1.4.3 Cobre

O cobre é um metal de transição que possui número atômico 29 e massa atômica 63,55 u. É um metal dúctil e maleável e bom condutor elétrico e térmico, utilizado na indústria em cabos de condução de energia, revestimento de canos entre outros fins.

Ao contrário do chumbo e cádmio, o cobre não é considerado um contaminante, faz parte dos nutrientes essenciais a plantas e a seres humanos e os efeitos adversos à

saúde são esperados quando esse elemento encontra-se em deficiência ou em excesso no organismo [41].

No Brasil, o cobre nativo tem sido encontrado, esporadicamente, em rochas basálticas. Nos basaltos de Grajaú o cobre apresenta-se sob a forma de óxidos e sulfetos. No município de Viçosa do Ceará, na encosta da serra de Ibiapaba, ocorrem manchas de malaquita associada aos minerais cuprita, covelita e cobre metálico [42]. Os principais minérios explorados para obtenção de cobre são a cuprita, calcosita e a calcopirita.

O cobre é amplamente empregado na agricultura como um micronutriente essencial para planta, introduzido diretamente nos solos através de fertilizantes enriquecidos com esse metal, ou ainda, na forma de fertilizante líquido, que pode ser aplicado via foliar ou por fertirrigação.

Várias proteínas e enzimas contendo cobre desempenham papel fundamental em processos tais como fotossíntese, respiração e lignificação. Quando há deficiência de cobre, as atividades de todas essas proteína e enzimas ficam drasticamente reduzidas, levando ao acúmulo de fenóis e à diminuição da lignificação e de substâncias melanóticas. O papel deste metal indica uma função importante do elemento em conferir à planta resistência a doenças. A formação da lignina, por exemplo, confere a planta uma barreira mecânica contra a entrada de organismos assim como a produção de substâncias melanóticas que também aumenta a resistência, pois alguns desses compostos são ativos como fitoalexinas, as quais inibem a germinação de esporos e o crescimento fúngico. O cobre é absorvido na forma Cu^{2+} e Cu-quelato e a concentração do mesmo nas plantas é baixa, geralmente entre 2 a 20 mg/kg matéria seca [43].

1.5 Métodos de preparo de amostras sólidas para determinação de metais

A eficiência de uma análise química depende de todos os procedimentos que estão correlacionados, direta ou indiretamente com a análise. Pode-se resumir de uma forma simples, que o processo analítico é composto por coleta, preparo e homogeneização da amostra, extração do analito de interesse, quantificação (método instrumental ou clássico) e análise crítica dos resultados finais. Obviamente, uma falha em qualquer uma dessas etapas, implicará negativamente no resultado obtido ao final da análise.

A prioridade de laboratórios e conseqüentemente de seus respectivos analistas é em relação à obtenção da concentração real do analito em amostras. Alguns pontos

críticos se destacam no processo analítico, como o pré-tratamento da amostra para extração do analito e a sensibilidade analítica do instrumento de medição ou método de quantificação. Esse último pode ser resolvido empregando métodos analíticos de alta sensibilidade, mas que apresentam, em geral, alto custo. Quando não se dispõe destes equipamentos e a concentração dos analitos a ser determinada é muito baixa, as técnicas de pré-concentração se tornam imprescindíveis.

No entanto, o pré-tratamento da amostra representa com certeza a parte que exige maior atenção e critério dos analistas, pois é nesta etapa que ocorre a maior possibilidade de se cometer erros e contaminações, além de ser a etapa que consome maior tempo e custo no processo analítico. Esta etapa pode ser considerada a de maior dificuldade na quantificação do analito, considerando principalmente a análise de matrizes complexas.

Um exemplo comum que pode ser citado é o método oficial para análise de fertilizantes químicos inorgânicos. O método permite avaliar a solubilidade do fósforo presente nas amostras, empregando diferentes tipos de soluções extratoras, como a água, citrato neutro de amônio (CNA), ácido cítrico e solução de água régia empregando aquecimento em chapa quente. Dessa forma, observa-se claramente que o emprego da solução extratora está correlacionado ao estudo de bioacessibilidade deste analito ao meio em que será empregado. Outro exemplo é em amostras de solos, nas quais os quatro elementos trocáveis de maior importância são o cálcio, magnésio e potássio, por serem macronutrientes, e sódio, por ser parte importante da suspensão coloidal de solos salinos e alcalinos. Para a extração desses cátions, utilizou-se por muito tempo solução de ácido nítrico $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, em chapa de aquecimento superior a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ [44]. Entretanto, com o uso constante de calcário nas terras, notou-se que esse extrator dissolvia parte do corretivo, dando resultados muito elevados de cálcio e magnésio em terras reconhecidamente pobres nesses elementos, como as areias quartzosas. Assim, a partir de 1981, optou-se por uma solução extratora de acetato de amônio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 7,0 [45].

A decomposição de amostras sólidas, como, por exemplo, sedimentos, solos e rochas, é um dos passos mais importantes na determinação de um elemento. Como o analito pode estar sujeito à interferência de outros elementos presentes na matriz que não são de interesse analítico, a qualidade do resultado pode ser comprometida. Dessa forma, os analistas trabalham intensamente para simplificar os procedimentos de pré-tratamento de amostras, a fim de minimizar a interferência desses componentes [46].

Métodos analíticos clássicos reportam a utilização de chapa de aquecimento, com temperaturas variando entre 150 a 400 °C, no tratamento de diferentes classes amostrais, desde sedimentos, fertilizantes, solos, com constituição basicamente mineral, até amostras de tecidos vegetais e líquidas. Para dissolução completa de amostras sólidas pode ser empregada a fusão alcalina e misturas de ácidos à quente como nítrico, clorídrico, perclórico e fluorídrico [47, 48]. A escolha dos ácidos baseia-se na composição físico-química da matriz e dos elementos a serem determinados.

Porém, métodos clássicos de digestão de amostras, sejam por via úmida com ácidos ou via seca apresentam desvantagens, por exemplo, em relação à quantidade de produtos químicos consumidos, massa de amostra elevada, procedimento dispendioso de extração e principalmente perdas de elementos voláteis [49 - 53]. Uma forma de propor uma solução para esses problemas é o desenvolvimento de novas metodologias de preparo de amostras. Por estas razões, há um crescente interesse em implementar processos analíticos que tenham como objetivo a simplificação das análises, principalmente no que diz respeito à diminuição de custos e minimização das etapas de preparo das amostras.

Técnicas mais recentes oferecem condições analíticas favoráveis para extração de um determinado analito, diminuindo custo, resíduos gerados e principalmente o tempo analítico envolvido na etapa de pré-tratamento. Algumas dessas técnicas envolvem o pré-tratamento das amostras aplicando microondas, agitação mecânica e energia ultrassônica [54 – 56].

O uso de sistemas de digestão ácida, por exemplo, empregando energia de microondas como fonte de aquecimento, foi descrito pela primeira vez em 1975, oferecendo melhores condições analíticas, como redução no tempo de análise, menor quantidade de resíduos gerados e a possibilidade de determinação de elementos voláteis, pois o aquecimento brando pode ser realizado em recipientes fechados. No entanto, um número limitado de amostras pode ser tratado ao mesmo tempo [54]. A extração de boro em amostras de solos é realizada empregando apenas uma solução eletrolítica de cloreto de bário com aquecimento em forno microondas [55]. Amostras de tecido vegetal, constituintes da dieta humana, também podem ser tratadas com aquecimento em forno microondas. Tais amostras foram tratadas com aquecimento em microondas com ajuste de pressão, e posterior determinação de magnésio, manganês e zinco empregando espectrometria de absorção atômica com chama [56].

O emprego de fornos microondas em procedimentos analíticos apresenta-se como uma tecnologia avançada e com excelente desempenho no pré-tratamento de amostras de origem orgânica e inorgânica. Podem ser destacados ainda, sistemas que exploram microondas focalizadas em frascos fechados, mas à pressão atmosférica, e com possível introdução de reagentes e amostra em fluxo contínuo [57].

Além de técnicas descrevendo a energia de microondas, temos ainda o emprego da energia ultrassônica para preparo de amostras. Essa técnica vem sendo utilizada no tratamento de diferentes tipos de amostras como solos e sedimentos [58-61], biológicas, ambientais [62, 63], alimentícias [64, 65], de óleos derivados de petróleo [66, 67] e tecido vegetal [56, 68-71]. Seu amplo uso deve-se ao baixo custo analítico, facilidade operacional, eficiência significativa na extração de metais e tempo relativamente pequeno no pré-tratamento da amostra. Como é possível observar a energia ultrassônica é muito versátil, sendo possível realizar pré-tratamento em amostras com diferentes constituições químicas, desde orgânicos a inorgânicos, de fluídos a sólidos.

Energia ultrassônica são ondas mecânicas que se propagam com frequência maior que 20 kHz, através de qualquer meio material. Existe uma divisão de faixas: a dos ultrassons de baixa frequência que variam de 20 kHz até 1 MHz, e o de alta frequência, maior que 1 MHz. Ondas ultrassônicas de baixas frequências apresentam alta potência, enquanto que as ondas ultrassônicas de alta frequência têm baixa potência [72].

As principais fontes de irradiação de energia ultrassônica são a sonda e o banho de ultrassom. A sonda de ultrassom opera em menor frequência, conseqüentemente apresenta maior potência, apresentando maior eficiência, pois nesse caso a sonda é introduzida no fluído de interesse a ser irradiada e a energia ultrassônica é focalizada diretamente no ponto em que se deseja promover o efeito de cavitação. Contudo, existem algumas desvantagens, quanto ao emprego da sonda, pois é possível tratar apenas uma amostra por vez, além do risco de contaminação ser maior já que a sonda é inserida diretamente na amostra. Para o preparo de amostras, no entanto, é mais comum o emprego dos banhos de ultrassom, que apesar de apresentar uma potência menor se comparado a sondas, permite o tratamento de várias amostras ao mesmo tempo e o risco de contaminação da amostra é muito pequeno [73].

Os banhos de ultrassom de baixa frequência são comumente empregados em laboratórios de química e de biologia, seja para a limpeza de materiais, seja para o rompimento das paredes celulares [72]. Estes banhos são produzidos e comercializados

por grande variedade de empresas, sendo que estes equipamentos são fabricados pelo acoplamento de um ou mais cristais piezelétricos na parte inferior de um vaso metálico, preferencialmente construído em aço. Aplicada uma dada diferença de potencial nas faces laterais de um transdutor piezelétrico, serão provocadas vibrações nas faces perpendiculares do dispositivo e esta vibrará a uma frequência pré-determinada [68].

Com a ação de propagação das ondas, geradas pelo sistema piezelétrico do ultrassom, ciclos sucessivos de compressão e expansão são formados no meio material, sendo que, a expansão movimentada as moléculas do meio de forma a separá-las, enquanto que a compressão as empurra, voltando a juntá-las, conforme pode ser representado pela figura a seguir [73, 74].

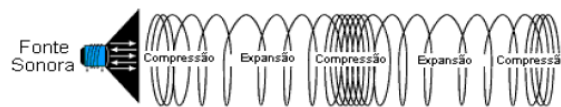


Figura 1: Ciclo de expansão e compressão das ondas de ultrassom [74].

Devido ao ciclo de expansão e compressão das ondas, ocorre um efeito conhecido como cavitação, na qual a depressão gerada pelo ciclo propicia a formação de bolhas ou cavidades. A bolha durante o seu crescimento absorve, eficientemente, a energia ultrassônica, até uma determinada condição crítica em que a bolha deixa de conseguir fazê-lo e implode devido ao ciclo de compressão. A seguir a figura ilustra a implosão de uma microbolha.

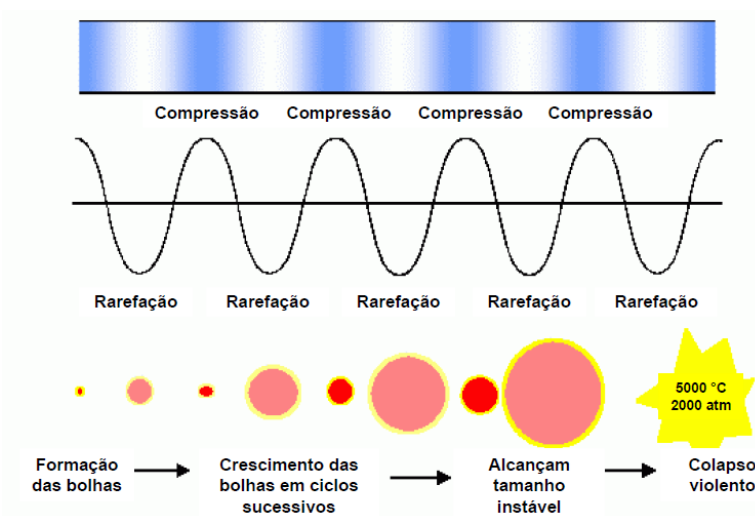


Figura 2: Efeito de cavitação [75].

A seguir é apresentada outra imagem obtida com um microscópio de varredura eletrônica, que registra o momento da implosão da bolha, sobre a superfície de um material.

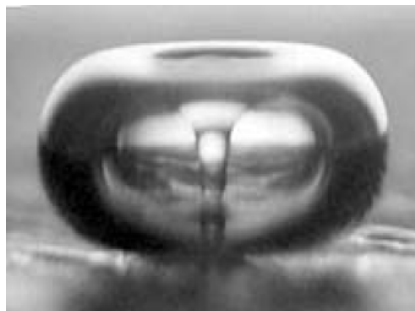


Figura 3: Efeito de cavitação – implosão da microbolha [75].

A rápida compressão adiabática dos gases e vapores nas bolhas produz pressões e temperaturas extremamente elevadas na ordem de 2000 atm e 5000 °C respectivamente. Devido à grande diferença de densidade entre as bolhas e o líquido total, o calor produzido é rapidamente dissipado sem haver mudanças apreciáveis nas condições do meio. A cavitação providencia uma interação única entre a energia e a matéria. As altas temperaturas e pressões produzidas levam à formação de radicais livres e outros componentes. Em líquidos puros a cavidade mantém a sua forma esférica durante o colapso, mas quando o efeito ocorre perto de uma superfície sólida, o colapso da cavidade é assimétrico e produz microbolhas. Ondas ultrassônicas de frequência de 20 kHz e intensidade de 1 W.cm^{-2} ao se propagarem pela água (velocidade do som de $\sim 1500 \text{ m.s}^{-1}$ e densidade = 1 g.cm^{-3}), levam um corpúsculo a um deslocamento aproximado de 0,93 mm, em torno de um ponto central, com velocidade máxima de $11,7 \text{ m.s}^{-1}$, o que pode conduzir a sérios danos na zona de impacto da superfície sólida e produzir novas superfícies altamente reativas [69, 74].

Grande parte dos artigos que relatam a utilização do banho de ultrassom na extração de metais em amostras empregou técnicas espectrométricas para a quantificação do analito. Não foram encontrados muitos trabalhos relatando o emprego do banho de ultrassom em preparação de amostras de fertilizantes inorgânicos, no entanto, vários trabalhos destacam o uso da técnica para extração de metais em solos e sedimentos [46, 58, 59, 76], realizando inclusive testes para avaliar a bioacessibilidade de metais traços [77], que apresentam constituição físico-química mineral semelhante a

constituição dos fertilizantes, demonstrando que o banho de ultrassom contribui significativamente na aceleração do processo de extração de metais em amostras sólidas [68].

1.6 Planejamento experimental

Em uma investigação científica, é necessário realizar experimentos para validar teorias e para levantar novas hipóteses sobre um mundo desconhecido. Mas foi a partir da década de 20, que se passou a ter uma metodologia confiável para planejar experimentos e analisar os seus dados [78].

Quando se deseja estudar a influência de uma ou mais variáveis em um determinado processo, como $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, mudando-se cada variável independente (x), *uma de cada vez*, consegue-se compreender claramente a influência dessa variável no processo, entretanto, se o objetivo é determinar a influência simultânea ou as interações entre essas variáveis independentes, faz-se necessário um grande número de ensaios e conseqüentemente a realização de um planejamento de experimentos em que se devem estudar os fatores, ou variáveis e as respostas de interesse para o sistema [78].

As técnicas de planejamento e análise de experimentos (*Design of Experiment – DOE*) são utilizadas para melhorar as características da qualidade dos processos de estudo, reduzir o número de testes e otimizar o uso de recursos do experimento (material, tempo, disponibilidade de equipamentos, entre outros) [79]. Alguns dos problemas encontrados ao realizar os ensaios é a necessidade de estudar simultaneamente o efeito dos fatores com diferentes níveis de regulagens. Nesse caso, observa-se que o número de testes requerido para a experimentação tende a crescer à medida que a quantidade de fatores aumenta. Isso torna os experimentos inviáveis economicamente, visto que os custos e o tempo de execução são elevados [80].

As técnicas de planejamento de experimentos podem ser utilizadas nas etapas de projeto preliminar e na etapa de avaliação e melhoria. Nessas fases, muitas vezes, torna-se necessário analisar a influência de um ou mais fatores. Quando for avaliado apenas o efeito de um fator nas respostas do produto ou processo, recomenda-se utilizar a técnica de planejamento de experimentos completamente aleatorizados ou técnica de planejamento de experimentos em blocos aleatorizados [80, 81].

A utilização do planejamento de experimentos pode contribuir com o desenvolvimento industrial, pela otimização das grandezas de interesse, da determinação dos fatores influentes sobre essas grandezas, eventualmente das suas interações e pela minimização dos efeitos da variabilidade sobre o desempenho de um processo ou de um produto. Este planejamento permite ao experimentador melhorar as performances dos produtos e processos, atenuarem as sensibilidade de seus elementos e fatores que não podem ser controlados e reduzir os custos de desenvolvimento e de fabricação [81].

O planejamento de experimentos consiste no estudo dos métodos da amostragem e dos problemas correlatos que surgem. Seu princípio básico permite variar de uma só vez todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas (chamadas de fatores), a cada experiência, de maneira programada e racional. O planejamento de experimentos permite o estudo de numerosos fatores, mantendo-se o número de ensaios em níveis razoáveis, pois uma de suas aplicações principais está na procura dos fatores influentes [81].

Por outro lado, quando se torna importante investigar o efeito provocado nas respostas dos experimentos por dois ou mais fatores de controle e cada um deles com dois ou mais níveis de regulagens, recomenda-se o uso de técnicas clássicas de planejamento, como por exemplo: técnica de planejamento fatorial completo, fatorial fracionado ou experimentos com pontos centrais [80].

1.6.1 Conceitos gerais de experimentação

A seguir são apresentados alguns conceitos e termos fundamentais que são utilizados nas técnicas de planejamento e análise de experimentos citadas em algumas bibliografias [78, 81, 82].

Variáveis de Respostas: são as variáveis dependentes que sofrem algum efeito nos testes, quando estímulos são introduzidos propositalmente nos fatores que regulam ou ajustam os processos de fabricação. Nos experimentos, podem existir uma ou mais variáveis de resposta (y) que são importantes de se avaliar.

Fatores de Controle: estes são os fatores deliberadamente no experimento. O objetivo principal de introduzir estímulos nos fatores de controle é avaliar o efeito produzido nas variáveis de resposta e com isso poder determinar os principais fatores do processo.

Fatores de Ruído: são os fatores, conhecidos ou não, que influenciam nas variáveis de resposta do experimento. Cuidados especiais devem ser tomados na hora de realizar os testes com esses fatores, pois, é importante evitar que os efeitos produzidos pelos fatores de controle, fiquem misturados ou mascarados com os efeitos provocados pelos fatores de ruído.

Níveis dos Fatores: são as condições de operação dos fatores de controle investigados nos experimentos. Os níveis são identificados por nível baixo (-1), nível intermediário (0) e nível alto (+1).

Tratamentos: é a combinação dos níveis de fatores de controle, isto significa que cada uma das corridas dos experimentos representará um tratamento.

Efeito Principal: é a diferença média observada nas respostas quando se muda o nível do fator de controle investigado.

Efeito de Interação: é a metade da diferença entre os efeitos principais de um fator nos níveis de outro fator.

Matriz de Experimentos: é o plano formal construído para conduzir os experimentos. Nesta matriz são incluídos os fatores de controle, os níveis e tratamento do experimento.

Aleatorização: é o processo de definir a ordem dos tratamentos da matriz experimental, através de sorteios ou por limitações específicas dos testes. Esse conceito também se refere ao processo de alocação do material e equipamento às diferentes condições de experimentação. A aleatorização nos experimentos é realizada para balancear os efeitos produzidos pelos fatores não controláveis nas respostas analisadas e para se atender aos requisitos dos métodos estatísticos, os quais exigem que os componentes do erro experimental sejam variáveis aleatórias independentes.

Repetição: é o processo de repetir cada uma das combinações (linhas) da matriz experimental sob as mesmas condições de experimentação. Este conceito permite encontrar uma estimativa do erro experimental, que é utilizado para determinar se as diferenças observadas entre os dados são estatisticamente significativas.

Blocos: é a técnica utilizada para controlar e avaliar a variabilidade produzida pelos fatores perturbadores (controláveis ou não controláveis) dos experimentos. Com esta técnica procura-se criar um experimento (grupo ou unidades experimentais balanceadas) mais homogêneo e aumentar a precisão das respostas que são analisadas.

1.6.2 Planejamento Composto Central

Experimentos devem ser planejados com base em uma matriz experimental e nesta etapa do projeto experimental, diversas técnicas de planejamento e análise de experimentos podem ser utilizadas [78, 81]. Os planejamentos compostos centrais (PCC) foram apresentados como uma evolução dos planejamentos 3^3 , que necessitavam de muitos experimentos para um pequeno número de fatores, mesmo para planejamentos fracionários. Outras vantagens, como rotabilidade e blocagem ortogonal, além do pequeno número de ensaios [82].

Um planejamento experimental para o modelo de segunda ordem deve conter pelo menos três (3) níveis para cada fator [78]. Neste caso, a série de experimentos que podem ser utilizados no planejamento da superfície de resposta de segunda ordem são os planejamentos rotáveis (*rotatable second design*) [83]. Um experimento é rotável se a variância da resposta estimada, para algum ponto x_i , é em função da distância do ponto ao centro e não em função da direção [79].

A classe planejamento rotável mais usado para ajustar o modelo de segunda ordem é o planejamento composto central. Este planejamento consiste de um 2^k fatorial ou fatorial fracionado 2^{k-p} mais $2k$ pontos axiais e nc pontos centrais [82]. Os $2k$ pontos axiais são localizados em $(\pm\alpha_1, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha_1, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \pm\alpha_1, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, 0, \dots, \pm\alpha_1)$. Sendo que $\pm\alpha_1$ é dado pela equação

$$\alpha_1 = (2^k)^{1/4}$$

O ponto axial no planejamento é utilizado para garantir que o experimento seja rotável. Com esse ponto é possível estimar os coeficientes da superfície em todas as direções possíveis. Ainda, o valor de α_1 depende do número de pontos na porção fatorial do planejamento. A configuração do experimento fatorial composto central com dois fatores é apresentada na figura a seguir, sendo que o quadrado com círculos sólidos nas arestas representa o fatorial 2^2 , o círculo no centro representa o ponto central nc e o losango com quadrados nas arestas representa os pontos axiais do experimento fatorial composto central [79, 82].

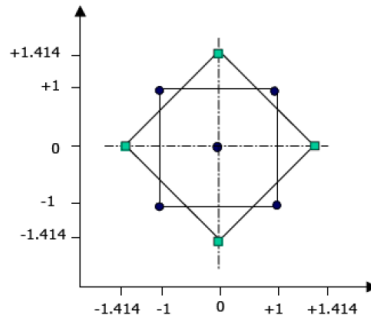


Figura 4: Representação gráfica do planejamento composto central, modelo quadrático: $(\hat{y} = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1\mathbf{X}_1 + \mathbf{b}_2\mathbf{X}_2 + \mathbf{b}_{11}\mathbf{X}_1^2 + \mathbf{b}_{22}\mathbf{X}_2^2 + \mathbf{b}_{12}\mathbf{X}_1\mathbf{X}_2)$ [78].

Nota-se que outra propriedade do planejamento composto central é que pode ser controlado pela escolha do número de pontos centrais nc , ou seja, com um número apropriado de pontos centrais o planejamento é ortogonal e pode ser de precisão uniforme. Nesse caso, a variância da resposta estimada na origem é igual para as distâncias unitárias desde a origem [84]. O número de variáveis a serem estudadas aliadas à necessidade de obter uma estimativa de parâmetros de uma superfície de segunda ordem e ainda a redução do esforço experimental levou então a utilização do PCC, que são planejamentos fatoriais de 1º ordem, aumentado por pontos adicionais para permitir a estimação dos parâmetros de uma superfície de 2º ordem. Como exemplo, é apresentado no esquema a seguir o PCC para um planejamento fatorial a dois níveis com três variáveis, acrescido de uma triplicata no ponto central e ainda seis experimentos nos pontos axiais ($\pm\alpha_1$), totalizando 17 experimentos.

X1	X2	X3	
-1	-1	-1	Planejamento Fatorial 2^k
-1	-1	+1	
-1	+1	-1	
-1	+1	+1	
+1	-1	-1	
+1	-1	+1	
+1	+1	-1	
+1	+1	+1	
- α	0	0	Pontos Axiais 2.K
+ α	0	0	
0	- α	0	
0	+ α	0	
0	0	- α	
0	0	+ α	
0	0	0	Pontos Centrais
0	0	0	
0	0	0	

Esquema do Planejamento Composto Central [78]

2. Objetivos

Desenvolvimento e avaliação de diferentes estratégias de preparo de amostras de fertilizantes inorgânicos visando à determinação de cobre, cádmio e chumbo por espectrometria de absorção atômica com chama.

2.1 Objetivos específicos

- Desenvolver procedimento para extração quantitativa de metais em amostras de fertilizantes inorgânicos empregando banho de ultrassom avaliando os parâmetros: tempo de sonicação, massa da amostra e composição química da solução extratora;
- Obtenção da condição ótima de extração de cobre, chumbo e cádmio em amostras de fertilizante empregando banho de ultrassom utilizando planejamento fatorial;
- Comparar a eficiência de extração dos metais aplicando banho de ultrassom com procedimento empregando a agitação por vortex;
- Comparação dos métodos propostos com o método oficial de análise de fertilizantes.

3. Metodologia

3.1 Instrumentação e acessórios

Para o preparo dos extratos, foi empregado o banho de ultrassom Unique Ultrasonic Cleaner Thornton, modelo T50220 operando em frequência de 40 kHz e potência de 200 W, para extração de Cu, Pb e Cd.

Nos testes de extração dos metais aplicando agitação mecânica, foi utilizado um agitador do tipo vortex modelo Phoenix AP56 – agitação contínua e periódica, bivolt, com potência de 180W, com motor programado para 3800 rpm.

Para a quantificação de Cu, Pb e Cd nos extratos foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama modelo GBC 932AA.

A água empregada no preparo de soluções e limpeza de materiais foi proveniente do tratamento de desionização em aparelho de osmose reversa GEHAKA, modelo OS 20LX, bivolt com potência de 15W, apresentando condutividade próxima a $0,18 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

As medições das massas das amostras foram realizadas em balança analítica GEHAKA, modelo BG400.

As extrações dos metais contidos nas amostras foram realizadas em tubos de vidro de 15 mL.

Após as extrações e devida diluição dos extratos, os mesmos foram submetidos a um processo de centrifugação, durante 1 min. para a separação dos particulados remanescentes nos extratos, utilizando uma centrífuga FANEM, modelo 211 com adaptação própria realizada para capacidade de 4 tubos.

Toda vidraria utilizada no processo analítico foi submetida ao processo de sonicação durante 30 min. em solução sulfonítrica, posteriormente enxaguadas com água desionizada.

3.2 Reagentes

Todas as soluções utilizadas no estudo de extração dos metais em fertilizantes foram preparadas com água desionizada proveniente do tratamento por osmose reversa.

Para o preparo das soluções ácidas extratoras foram utilizados os seguintes reagentes:

- HCl concentrado (37% m/m) P.A. ACS ISO Ph. Européia – VETEC, Rio de Janeiro.

- HNO₃ concentrado (69% m/m) P.A. ACS ISO Ph. Européia – VETEC, Rio de Janeiro.

As soluções analíticas de referência dos metais de Cu, Pb e Cd, utilizadas na curva de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica, foram preparadas a partir de soluções estoques 1000 mg.LI⁻¹ (Merck e Carlo Erba) em HNO₃ 0,3 mol.LI⁻¹.

3.3 Amostras de fertilizantes

Para a execução deste trabalho de pesquisa, foram selecionadas três amostras convencionais de fertilizantes químicos inorgânicos, sendo constituídas por nitrogênio na forma de nitrato, fósforo na forma de fosfato monoamônio (MAP) e potássio na forma de cloreto, além de micronutrientes, como o cobre e o manganês (NPK+Micros). Adicionalmente, três amostras certificadas do programa interlaboratorial da ANDA, sendo identificadas como 13A e 41A referentes ao ano 2009 e 14A do ano 2010. A terceira amostra certificada foi apenas empregada para as análises envolvendo o planejamento experimental por PCC.

Todas as amostras citadas neste trabalho foram cedidas gentilmente pela empresa Labfert Análises LTDA, situada em Uberaba, Minas Gerais, a qual foi responsável pela execução da coleta e quarteação das amostras de fertilizantes utilizadas neste trabalho. Os nomes das empresas que produziram os fertilizantes que deram origem as amostras coletadas foram resguardados pelo laboratório. A Labfert Análises é constituída por uma rede de laboratórios que executam análises físico-químicas em amostras de solos, tecido vegetal, fertilizantes e corretivos, sendo responsáveis ainda, pelo controle de qualidade de algumas empresas que produzem fertilizantes em diferentes regiões do país.

3.4 Coleta e quarteação das amostras de fertilizantes

Para a realização da coleta das amostras de fertilizantes devem-se seguir alguns procedimentos. O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA),

através da Instrução Normativa Nº 10 de 06 de maio de 2004, estabelece as normas para amostragem de fertilizantes sólidos e fluidos.

A coleta de amostras de fertilizantes sólidos deve ser feita com sonda dupla perfurada de ponte cônica que pode ser de PVC ou aço inox, tomando-se frações retiradas das embalagens dos mesmos, que serão reunidas, homogeneizadas e quarteadas.

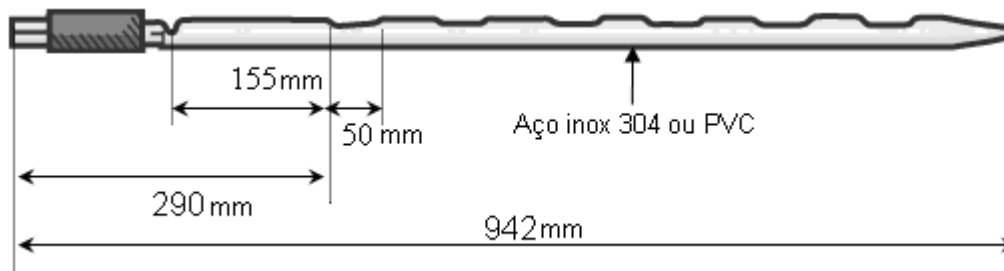


Figura 5: Sonda de coleta de fertilizante

As amostras coletadas foram submetidas ao processo de quarteação. O conteúdo total das amostras coletadas foi primeiramente homogeneizado e, em seguida, quarteado utilizando um quarteador tipo Jones, conforme apresentado na figura 5, de modo a se obter amostras iguais com massa em torno de 250 g. Para tal, o processo de quarteação foi conduzido desprezando o conteúdo de uma em cada duas bandejas, repetindo a operação de quarteação até que as amostras fossem reduzidas a uma quantidade de 250 g, subdividindo-as novamente entre as duas bandejas. Uma dessas partes foi pulverizada e posteriormente destinada às determinações dos metais.

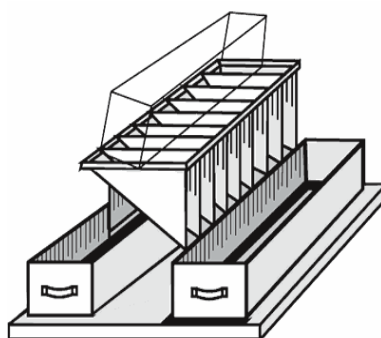


Figura 6: Quarteador de Jones.

O quarteador de Jones possui normalmente oito vãos de abertura, com largura mínima de 15 mm cada. Em processos analíticos comuns ao final da quarteação, o

conteúdo de uma das bandejas é destinado ao processo de pulverização, onde a amostra é encaminhada ao laboratório, para realização das análises. Do restante, quando necessário, faz-se análise granulométrica e posteriormente, a mesma é devidamente arquivada. Segundo a IN nº 10 de 06 de maio de 2004, amostras de fertilizantes com massa inferior a 100 g não devem ser consideradas para realização das análises, pois podem não ser representativas ao tamanho do lote e massas de amostras entre 100 e 200 g não passam por análises granulométricas, nesse caso a mesma deve ser pulverizada totalmente para análises dos analitos de interesse.

3.5 Método oficial para extração de metais em fertilizantes⁵

O método oficial sugerido pelo MAPA, usado para a extração de metais em fertilizantes químicos inorgânicos emprega uma massa de amostra que pode variar entre 0,5 e 2,0 g de amostras, dependendo da concentração do analito de interesse presente. Utiliza-se para este intervalo de massa, 10 mL de HCl concentrado e 2,5 mL de HNO₃ concentrado. Após a adição do ácido, a amostra é conduzida à chapa quente, deixando ferver a mistura até próximo à secura, sem deixar que o resíduo se queime. Ao final, adiciona-se mais 20 mL de uma solução de HCl 1:5 (v/v) e deixa-se ferver por alguns segundos. Caso necessário, filtra-se o extrato com papel de porosidade média, lava-se o recipiente onde foi realizada a extração com porções de água desionizada, recebe-se o filtrado em balão de 100 mL e ajusta-se o volume do recipiente com água desionizada, para posteriormente realizar a determinação dos analitos de interesse no espectrômetro de absorção atômica com chama. Em casos de amostras menos concentradas, aumenta-se a massa da amostra para extração, aumentando proporcionalmente o volume de ácido empregado.

Para a determinação de Cu, Pb e Cd nas amostras de fertilizantes pelo método oficial, foi utilizada uma massa de 1 g de cada amostra. Em seguida foram adicionados 10 mL de HCl concentrado e 2,5 mL de HNO₃ concentrado. A mistura foi levada à chapa aquecedora branda, sendo fervida até próximo ao ponto de secura. Este processo perdurou por aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, foram adicionados 10 mL da solução de HCl 1:5 (v/v), deixando ferver por mais alguns minutos.

⁵ O método oficial descrito nesse item está disponível no anexo do link abaixo:

<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=recuperarTextoAtoTematicaPortal&codigoTematica=1229261>

Acessado em 04/02/2011

Logo após o extrato foi diluído com água desionizada a um volume de 100 mL com auxílio de balão volumétrico, filtrando os particulados remanescentes. A seguir, os extratos foram analisados por espectrometria de absorção atômica com chama.

3.6 Estudo para extração de metais empregando banho de ultrassom

No intuito de definir as melhores condições de extração dos metais para diferentes amostras de fertilizantes, foram realizados testes que permitiram a definição dos parâmetros operacionais de extração de cobre, chumbo e cádmio.

A energia ultrassônica dos banhos não é distribuída uniformemente. Apenas algumas regiões do banho de ultrassom proporcionam os efeitos da cavitação. O perfil de intensidade ultrassônica nos banhos depende inteiramente da localização dos transdutores, ou seja, dos cristais piezoelétricos [85].

As regiões de maior intensidade ultrassônica foram mapeadas no banho, aplicando o método da folha de papel alumínio, no qual foi possível observar três regiões de maior efeito cavitação, possibilitando o tratamento de aproximadamente 30 amostras simultaneamente nas regiões de maior intensidade ultrassônica. Neste método, uma folha de papel alumínio foi colocada no fundo do banho de ultrassom, sendo posteriormente adicionada água desionizada. Em seguida, o banho foi ligado, e em poucos segundos, a folha de papel alumínio foi perfurada exatamente nas regiões de maior intensidade de sonicação. Caso não fosse observado este fenômeno em poucos segundos, podia-se concluir que o banho de ultrassom não estava em condições adequadas para este tipo de aplicação.

Os pontos de maior intensidade obtidos são apresentados na figura a seguir. Este banho apresenta capacidade total de 25 litros, sendo que para o tratamento das amostras foram colocados 13 litros de água.



Figura 7: Banho de ultrassom empregado para extrações

(Dimensões: 55cm x 30cm x 25cm – C x L x A).



Figura 8: Mapa de maior intensidade ultrassônica no banho de ultrassom.

3.6.1 Estudo das variações de massa de fertilizante, composição química e concentração das soluções extratoras e tempo de sonicação no processo de extração por ultrassom

A definição específica da massa a ser utilizada no processo de extração dos metais no fertilizante foi uma das etapas mais importantes do trabalho. Os fertilizantes inorgânicos apresentam uma constituição mineral muito variada e ao mesmo tempo complexa [1]. A sua constituição física, quase sempre granulada, exige uma atenção especial no momento da coleta para que a amostra coletada seja analiticamente representativa ao lote de origem. A execução criteriosa desta coleta permite a obtenção de uma amostra com homogeneização adequada, para que dessa forma possam ser empregados baixos valores de massa de amostras na extração e determinação de metais.

Após revisão de estudos realizados empregando banho de ultrassom no preparo de amostra, foi possível planejar um estudo de variação de massa para a extração de metais nas amostras de fertilizantes. Para as extrações foram variadas massas de amostras de 30 a 200 mg.

O estudo da composição química da solução extratora está intimamente correlacionado à constituição química da amostra. Na literatura, encontra-se o emprego de reagentes como ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido perclórico, peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, soluções concentradas de bases alcalinas, entre outras [47, 48].

Normalmente, cada um dos reagentes citados pode ser empregado para casos específicos em processos de digestão das amostras. As matrizes utilizadas em fertilizantes inorgânicos são derivadas de minérios e demais fontes inorgânicas, normalmente sem a presença de fontes de silicatos. Dessa forma, foram utilizados 2,0

mL de soluções de HCl e HNO₃, com exceção dos testes em que a massa das amostras empregadas foi de 200 mg; nesse caso o volume das soluções extratoras utilizadas foi de 4,0 mL. Foi considerado na etapa de extração dos metais o emprego das soluções ácidas com concentração de 3% (v/v) e 50% (v/v) e alguns testes realizados com HNO₃ concentrado.

Trabalhos apresentando a utilização do banho de ultrassom no processo de extração de metais em diferentes tipos de amostras [46, 76, 86] demonstraram efeito satisfatório na eficiência de extração desses metais. Apesar de trabalhos apresentarem até 4 horas de sonicação no tratamento da amostra [86], para a realização desse estudo, não foram considerados tempos elevados, variando entre 5, 10 e 30 minutos de sonicação.

3.7 Estudo para extração de metais empregando agitação em vortex

No decorrer dos trabalhos, foi proposto um estudo comparativo de extração dos metais, aplicando agitação mecânica por vortex. As condições analíticas para extração dos metais seguiu alguns parâmetros definidos no estudo aplicando banho de ultrassom. Dessa forma, a massa de amostra empregada foi de 70 mg, utilizando 2,0 mL das soluções extratoras de HCl e HNO₃ 1:1 (v/v), individualmente. O tempo de agitação aplicado foi fixado em apenas 1 min, uma vez que a etapa de agitação é um processo individual por amostra.

3.8 Planejamento experimental (PCC)

Empregando o banho de ultrassom no preparo das amostras de fertilizantes, verificou-se que as variáveis que mais influenciaram na eficiência de extração dos metais, aplicando um planejamento univariado, foram a massa da amostra, tempo de sonicação e concentração do HNO₃ empregado.

Para selecionar as melhores condições analíticas de extração de Cu, Pb e Cd em amostras de fertilizantes minerais, tendo como resposta a eficiência de extração dos metais, foi realizado um PCC, compreendendo um planejamento fatorial a dois níveis com três variáveis, acrescido de três réplicas no ponto central e ainda seis experimentos nos pontos axiais (α), totalizando dezessete experimentos, realizados com a amostra certificada 14A – ano 2010 da ANDA.

Os valores codificados para os pontos axiais ($\pm\alpha$), conforme apresentado a seguir:

$$\pm\alpha_1 = (2^k)^{1/4}$$

$$\pm\alpha_1 = (2^3)^{1/4}$$

$$\alpha_1 = \pm 1,682$$

A descodificação dos pontos axiais foi realizada empregando a equação:

$$X_i = \frac{\alpha_i - n_c}{\Delta X_i}$$

Onde:

$\Delta X_i \rightarrow$ é o valor da escala ou incremento na variável independente

$\alpha_i \rightarrow$ representa o nível da variável do processo

$n_c \rightarrow$ é o ponto central utilizado no experimento

Para realização do planejamento composto central foi definido quantitativamente os níveis dos fatores (-1, 0, +1) e seus pontos axiais, obtendo os valores correlacionados à variável codificada, apresentados na tabela a seguir.

Tabela 1: Níveis codificados para o PCC.

<i>Variáveis/Codificadas</i>	<i>- α</i>	<i>-1</i>	<i>0</i>	<i>+1</i>	<i>+ α</i>
Massa (mg) X1	15,9	50,0	100,0	150,0	184,1
Sonicação (min) X2	0,795	2,5	5,0	7,5	9,205
HNO₃ (% - v/v) X3	3,64	10,0	30,0	50,0	63,64

Empregando o modelo de experimento proposto [78], a organização do planejamento experimental ficou disposta conforme pode ser visualizado na tabela 2, posteriormente sendo executadas as análises, conforme proposto no PCC.

Tabela 2: PCC com variáveis independentes codificadas, X1 = massa, X2 = tempo de sonicação e X3 = concentração da solução de HNO₃.

<i>Experimento</i>	<i>X1 (mg)</i>	<i>X2 (min)</i>	<i>X3 (% v/v)</i>
1	-1 (50)	-1 (2,5)	-1 (10)
2	-1 (50)	-1 (2,5)	+1 (50)
3	-1 (50)	+1 (7,5)	-1 (10)
4	-1 (50)	+1 (7,5)	+1 (50)
5	+1 (150)	-1 (2,5)	-1 (10)
6	+1 (150)	-1 (2,5)	+1 (50)
7	+1 (150)	+1 (7,5)	-1 (10)
8	+1 (150)	+1 (7,5)	+1 (50)
9	-1,682 (15,9)	0 (5)	0 (30)
10	+1,682 (184,1)	0 (5)	0 (30)
11	0 (100)	-1,682 (0,795)	0 (30)
12	0 (100)	+1,682 (9,205)	0 (30)
13	0 (100)	0 (5)	-1,682 (3,64)
14	0 (100)	0 (5)	+1,682 (63,64)
15	0 (100)	0 (5)	0 (30)
16	0 (100)	0 (5)	0 (30)
17	0 (100)	0 (5)	0 (30)

3.9 Determinação de cobre, chumbo e cádmio nos extratos por espectrometria de absorção atômica em chama

Os extratos brutos obtidos no tratamento com 2,0 mL das soluções ácidas com banho de ultrassom e agitação por vortex foram diluídos com água desionizada obtendo um extrato final com volume de 10 mL. Devido às altas concentrações dos metais nas amostras certificadas 13A e 41A, foi necessário realizar uma nova diluição, da ordem de 1:10 com água desionizada.

Na quantificação dos metais nos extratos o espectrômetro de absorção atômica foi configurado para as condições operacionais descritas conforme tabela a seguir.

Tabela 3: Configuração operacional do espectrômetro de absorção atômica.

Parâmetros instrumentais			
	Cu	Pb	Cd
λ (nm)	327,4	217,0	228,8
Resolução espectral (nm)	0,5	1,0	0,5
I da lâmpada (mA)	8	6	3
Tempo de leitura (s)	1	1	1
Replicatas por leitura	3	3	3
Curva de Calibração (mg.L ⁻¹)	0,0 a 40,0	0,0 a 10,0	0,0 a 4,0
Tipo de Lâmpada	HCL*	HCL*	HCL*
Altura de Observação (mm)	7	7	7
Tipo da Chama	Ar-Acetileno	Ar-Acetileno	Ar-Acetileno
Fluxo de Acetileno (L.min ⁻¹)	2,00	2,00	2,00
Fluxo de Ar (L.min ⁻¹)	10,0	10,0	10,0

*HCL (Hollow Cathode Lamp) Lâmpada de cátodo oco.

O limite de detecção instrumental para os elementos cádmio, cobre e chumbo nas condições descritas acima 2,80, 4,50 e 13,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

4 Resultados e discussão

4.1 Extração de metais em fertilizantes pelo método oficial

A seguir são apresentadas as concentrações de cobre, chumbo e cádmio encontrados nas amostras analisadas empregando o método oficial de análise de fertilizantes, que envolve extração com ácidos concentrados em chapa aquecedora por mais de 30 minutos. As amostras 4, 5, 6 e 7 não foram analisadas pelo método oficial, pois são amostras certificadas e os valores apresentados na tabela correspondem às concentrações de Cu, Pb e Cd resultantes de análises interlaboratoriais empregando o método oficial (relatório ano 2009 e 2010 emitido pela ANDA).

Tabela 4: Concentrações de cobre, chumbo e cádmio obtidas pelo método oficial (n=3).

<i>Amostra</i>	<i>Cu (% m/m)</i>	<i>Pb (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Cd (mg.kg⁻¹)</i>
1	0,21 ± 0,02	321 ± 10	3,1 ± 0,2
2	0,36 ± 0,03	185 ± 4	31,0 ± 0,9
3	0,07 ± 0,02	119 ± 8	6,20 ± 0,04
4*	13,1 ± 0,4	2888 ± 139	7,7 ± 0,9
5*	15,2 ± 0,4	1738 ± 90	149 ± 11
6*	10,2 ± 0,3	2002 ± 102	41 ± 4
7*	9,4 ± 0,3	1841 ± 95	37 ± 3

* Amostra certificada da ANDA, respectivamente 13A e 41A – ano 2009, 14A e 14B – ano 2010.

Com os resultados de cobre, chumbo e cádmio obtidos quando empregado o método oficial, foi possível realizar os estudos de eficiência de extração desses metais empregando métodos alternativos de extração usando um banho de ultrassom e agitação em vortex, referenciando os resultados acima como sendo o percentual total de metal na amostra.

4.2 Extração de metais em fertilizantes empregando banho de ultrassom

Antes de iniciar os testes, alguns parâmetros analíticos foram pré-definidos, como a massa de amostra, a composição de solução extratora e o tempo de sonicação. Essas variáveis foram escolhidas em função de outros trabalhos que empregam a sonicação no processo de preparo de amostras sólidas visando à extração acelerada de metais [68, 76 e 77]. Os estudos iniciais foram voltados à extração de cobre, pois este

metal estava presente em concentração significativa em todas as amostras, sendo possível desta forma prever o comportamento físico-químico envolvido na extração do metal. Posteriormente os estudos foram estendidos aos elementos chumbo e cádmio.

4.2.1 Avaliação das variáveis do processo de extração por ultrassom

O estudo da massa da amostra utilizada na extração dos metais foi uma das etapas críticas para o desenvolvimento analítico. A massa de amostra utilizada para análise aplicando o método oficial se encontra ao redor de 1 a 2 g. Não foram encontrados trabalhos na literatura empregando a sonicação para o processo de extração de metais de fertilizantes. Por outro lado, são encontrados na literatura, alguns métodos analíticos que empregam banho de ultrassom para a extração de metais de solos (matriz com certa semelhança à matriz de uma amostra de fertilizante) [43]. Nestes trabalhos, a massa da amostra tratada variou de 20 a 500 mg, a solução extratora foi na maioria dos casos uma solução diluída de um ácido (HNO_3 ou HCl) e o tempo de sonicação variou de 10 a 60 minutos.

Considerando que as matrizes são derivadas de minérios e demais fontes inorgânicas, sem a presença de silicatos, os reagentes escolhidos para o preparo das amostras foram soluções de HCl e HNO_3 , estudando o comportamento de cada uma separadamente. Dessa maneira, para realização deste trabalho, foram iniciados os testes com a amostra 1, variando a massa da amostra em 30 e 70 mg, empregando as soluções diluídas a 3% (v/v) de HNO_3 e HCl com tempo de sonicação de 10 e 30 minutos para cada conjunto de triplicata, avaliando a eficiência de extração de cobre na amostra. Os resultados inicialmente podem ser observados na tabela a seguir.

Tabela 5: Eficiência de extração de cobre na amostra 1 empregando 2,0 mL de HNO_3 e HCl a 3% (v/v) em banho de ultrassom (n=3).

<i>Massa (mg)</i>	<i>Tempo de Sonicação (min)</i>	<i>HNO₃</i>		<i>HCl</i>	
		<i>Cu (% - m/m)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>	<i>Cu (% - m/m)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>
30	10	0,193 ± 0,006	92 ± 3	0,217 ± 0,003	103 ± 1
30	30	0,233 ± 0,004	111 ± 2	0,234 ± 0,010	111 ± 5
70	10	0,243 ± 0,002	116 ± 1	0,199 ± 0,004	95 ± 2
70	30	0,203 ± 0,002	97 ± 1	0,231 ± 0,001	110 ± 1

As eficiências de extração apresentada na tabela 5 são baseadas nos resultados no método comparativo com o método oficial. Com base nos resultados obtidos, avaliando a eficiência de extração de cobre na amostra 1, foi possível verificar que os testes iniciais ofereceram condições analíticas adequadas para realizar os estudos com as demais amostras. Os valores referentes ao percentual de eficiência de extração de cobre apresentado na tabela 1 foram obtidos com base no resultado de cobre encontrado na mesma amostra aplicando o método oficial de análise, considerando este valor como sendo a totalidade de cobre presente (100%).

Dessa forma, foi realizado um teste semelhante com a amostra certificada 13A, para verificar a eficiência de extração empregando ácidos diluídos em banho de ultrassom. Os parâmetros aplicados à amostra 1 foram mantidos para a amostra certificada, com exceção da massa, já que a concentração de cobre presente na amostra 13A é muito maior que na amostra 1, sendo utilizada uma massa de 30 mg. Os resultados obtidos estão descritos na tabela a seguir.

Tabela 6: Eficiência de extração de cobre na amostra certificada 13A empregando 2,0 mL de HNO₃ e HCl a 3% (v/v) em banho de ultrassom (n=3).

<i>Massa (mg)</i>	<i>Tempo de Sonicação (min)</i>	<i>HNO₃</i>		<i>HCl</i>	
		<i>Cu (% - m/m)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>	<i>Cu (% - m/m)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>
30	10	1,23 ± 0,04	9,4 ± 0,3	1,49 ± 0,07	11,4 ± 0,5
30	30	1,99 ± 0,02	15,2 ± 0,2	2,52 ± 0,04	19,2 ± 0,3

Foi observado com o teste em questão que não houve efetividade significativa na extração dos metais. A baixa eficiência de extração pode ser atribuída à constituição físico-química da matriz, que pode apresentar materiais mais resistentes ao ataque por soluções de ácidos diluídos.

Portanto, um novo teste foi realizado com a amostra 13A, semelhante ao descrito anteriormente, no entanto aumentando a concentração das soluções ácidas para 1:1 (v/v) com água desionizada, ou seja, 50% (v/v). Os resultados conforme são apresentados na tabela a seguir mostram uma diferença significativa na eficiência de extração de cobre na amostra 13A.

Tabela 7: Eficiência de extração de cobre na amostra certificada 13A empregando 2,0 mL de HNO₃ e HCl a 1:1 (v/v) em banho de ultrassom (n=3).

<i>Massa (mg)</i>	<i>Tempo de Sonicação (min)</i>	<i>HNO₃</i>		<i>HCl</i>	
		<i>Cu (% - m/m)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>	<i>Cu (% - m/m)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>
30	10	10,73 ± 0,09	82,0 ± 0,7	6,80 ± 0,04	51,9 ± 0,3
30	30	9,93 ± 0,05	75,9 ± 0,4	6,94 ± 0,02	53,0 ± 0,2

Analisando a eficiência de extração de cobre em cada caso, foi possível observar com clareza, que as soluções ácidas com concentração 1:1 (v/v) apresentaram melhor desempenho de extração de cobre na amostra 13A, quando comparada à extração empregando soluções ácidas com concentração de 3% (v/v). Buscando melhorar a eficiência de extração de cobre, foi realizado ainda outro teste, utilizando desta vez HNO₃ concentrado, pois o mesmo apresentou eficiência levemente superior quando comparado à solução de HCl.

Tabela 8: Eficiência de extração de cobre na amostra certificada 13A empregando 2,0 mL de HNO₃ concentrado em banho de ultrassom (n=3).

<i>Massa (mg)</i>	<i>Sonicação (minutos)</i>	<i>HNO₃</i>	
		<i>Cu (% - m/m)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>
30	10	10,256 ± 0,010	78,35 ± 0,08
30	30	10,7 ± 0,2	81,5 ± 1,2

Empregou-se nesse teste, apenas o uso de HNO₃ concentrado. O teste com HNO₃ concentrado não apresentou diferença significativa na eficiência de extração de cobre, quando comparado à solução 1:1 (v/v). Dessa forma, as soluções ácidas com concentração 1:1 (v/v) foram empregadas como condição adequada para a extração dos metais presentes nas amostras, desconsiderando a utilização de ácidos concentrados.

Outros parâmetros importantes a serem avaliados são a massa de fertilizante e tempo de sonicação. Para estudar melhor o comportamento destas variáveis, fez-se uma série de experimentos variando o tempo de sonicação, a massa da amostra e o tipo do ácido. Escolheu-se a amostra 1 para estes testes, e os resultados estão apresentados na tabela a seguir. Os valores de 30, 70, 100 e 200 mg de massa das amostras de

fertilizantes foram selecionados em função de trabalhos da literatura que empregam a sonicação para o preparo de amostras [70, 77].

Tabela 9: Concentração de cobre na amostra 1 variando massa, tempo de sonicação e soluções extratoras de concentração e composição química diferentes (n=3).

<i>Sonicação (min.)</i>	<i>Solução Extratora 1:1 (v/v)</i>	<i>30 mg</i>	<i>70 mg</i>	<i>100 mg</i>	<i>200 mg</i>
		--- Cu (% - m/m) ---			
5	HNO ₃	0,22 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,24 ± 0,02
	HCl	0,23 ± 0,01	0,24 ± 0,03	0,23 ± 0,01	0,22 ± 0,01
10	HNO ₃	0,19 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,25 ± 0,03	0,22 ± 0,02
	HCl	0,23 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,23 ± 0,01	0,22 ± 0,01
30	HNO ₃	0,25 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,25 ± 0,02	0,23 ± 0,01
	HCl	0,24 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,21 ± 0,01

Interpretando os resultados da tabela 9, foi possível observar que todas as massas apresentaram eficiência significativa de extração de cobre, com todos os resultados muito próximos entre si. Para a definição da melhor massa, foi realizada a análise de variância (ANOVA), relacionando as diferentes massas entre si, para cada ácido individualmente. Dessa forma, foram avaliados em conjunto os resultados das variâncias para cada conjunto de médias de cada massa e o respectivo valor de F_{calc} .

A tabela a seguir apresenta os resultados das variâncias e de F_{calc} para os conjuntos de médias da cada massa, analisados individualmente para cada ácido, considerando um nível de significância de 95%, $\alpha = 0,05$ e $F_{tab} = 5,99$.

Tabela 10: Análise de variância (ANOVA) para diferentes massas da amostra 1.

<i>Massa (mg)</i>	<i>HNO₃ 1:1 - v/v</i>		<i>HCl 1:1 - v/v</i>	
	F_{calc}	Variância	F_{calc}	Variância
30	4,24	$1,20 \cdot 10^{-4}$	5,83	$4,04 \cdot 10^{-6}$
70	1,11	$5,06 \cdot 10^{-5}$	2,07	$1,07 \cdot 10^{-4}$
100	6,35	$4,78 \cdot 10^{-4}$	4,52	$1,07 \cdot 10^{-3}$
200	3,70	$3,65 \cdot 10^{-4}$	4,60	$3,75 \cdot 10^{-5}$

Apesar de todos os valores de massa empregado apresentarem bons resultados na eficiência de extração de cobre na amostra 1, foi possível observar de acordo com a tabela 10, que a massa de 70 mg apresentou os menores valores para F_{calc} e quando empregada a solução extratora HNO_3 , a variância entre os resultados foi menor.

Desta maneira, optou-se por trabalhar com a massa de 70 mg, considerando que os fertilizantes inorgânicos apresentam uma composição química complexa e uma constituição física que pode não favorecer o trabalho com massas de amostras tão baixas (30 mg), mesmo sendo observado um bom resultado analítico.

Observou-se que apenas com 5 min de sonicação obteve-se eficiência de extração de cobre próximo a 100%. Os outros tempos também foram favoráveis para extração dos metais, no entanto, com o intuito de acelerar o processo analítico, o tempo de sonicação de 5 min. foi definido como tempo suficiente para preparação das amostras de fertilizante. Uma vez que os parâmetros analíticos estavam definidos, foi possível prosseguir o trabalho, inserindo as demais amostras de fertilizantes, e ainda, iniciar os testes de extração com os elementos, chumbo e cádmio.

4.2.2 Extração de cobre, chumbo e cádmio empregando banho de ultrassom

Definida a melhor condição de extração dos metais nas amostras de fertilizantes, a partir dos testes realizados com a amostra 1 e alguns testes realizados com a amostra certificada 13A, foram realizadas as análises com as demais amostras separadas para o estudo.

Os resultados de cobre, chumbo e cádmio, obtidos aplicando o método oficial, juntamente com os valores das amostras certificadas da ANDA, conforme apresentados na tabela 4, foram considerados como referência para obter o percentual da eficiência de extração dos metais nas amostras de fertilizantes. As tabelas a seguir, apresentam os resultados da concentração de cobre, chumbo e cádmio em cada amostra, quando empregado a preparação das amostras com banho de ultrassom.

Tabela 11: Concentração de cobre e percentual de extração do metal utilizando massa de 70 mg de fertilizante, empregando 5 min. de sonicação e 2,0 mL de solução ácida (n=3).

<i>Amostra</i>	<i>HNO₃ 1:1 (v/v)</i>		<i>HCl 1:1 (v/v)</i>	
	<i>Cu (% - m/m)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>	<i>Cu (% - m/m)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>
1	0,24 ± 0,01	112 ± 3	0,21 ± 0,01	100 ± 2
2	0,36 ± 0,04	100 ± 11	0,37 ± 0,02	103 ± 6
3	0,064 ± 0,002	89 ± 3	0,050 ± 0,002	71 ± 3
4*	10,7 ± 0,4	82 ± 3	8,0 ± 0,5	61 ± 4
5*	14,2 ± 0,6	93 ± 5	15,3 ± 0,3	100 ± 2

* Amostra certificada da ANDA, respectivamente 13A e 41A – ano 2009.

De forma geral os resultados de cobre obtidos apresentaram eficiência de extração superior a 80% empregando as duas soluções extratoras. Contudo, as amostras 3 e 4 apresentaram menor eficiência de extração quando foi empregada a solução de ácido clorídrico, conforme apresentado na tabela 11.

Tabela 12: Concentração de chumbo e percentual de extração do metal utilizando massa de 70 mg de fertilizante, empregando 5 min. de sonicação e 2,0 mL de solução ácida (n=3).

<i>Amostra</i>	<i>HNO₃ 1:1 (v/v)</i>		<i>HCl 1:1 (v/v)</i>	
	<i>Pb (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>	<i>Pb (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>
1	309 ± 11	96 ± 4	306 ± 13	95 ± 4
2	180 ± 11	97 ± 6	175 ± 4	95 ± 2
3	164 ± 4	138 ± 3	133 ± 9	112 ± 8
4*	2911 ± 35	101 ± 5	2652 ± 48	92 ± 2
5*	1331 ± 25	77 ± 5	1407 ± 54	81 ± 3

* Amostra certificada da ANDA, respectivamente 13A e 41A – ano 2009.

Os resultados de extração de chumbo apresentaram em sua totalidade eficiência de extração acima de 80% para todas as amostras. Conforme pode ser observado na tabela 12, a extração de Pb na amostra 3 apresentou uma eficiência de extração elevada, quando empregado solução extratora de HNO₃ (138%). Dessa forma, foi realizado teste

de adição e recuperação para este caso específico a fim de verificar se houve interferência de matriz ou algum tipo de contaminação.

Para isso, o extrato da amostra 3 foi analisado antes e após fortificação de 4 e 6 mg L⁻¹. O percentual de recuperação para a primeira adição foi de 97% e para a segunda adição foi 96%. Conforme se pode observar, o percentual de recuperação foi satisfatório, demonstrando que não existe um problema de interferência de matriz

Tabela 13: Concentração de cádmio e percentual de extração do metal utilizando massa de 70 mg de fertilizante, empregando 5 min. de sonicação e 2,0 mL de solução ácida (n=3).

<i>Amostra</i>	<i>HNO₃ 1:1 (v/v)</i>		<i>HCl 1:1 (v/v)</i>	
	<i>Cd (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>	<i>Cd (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>
1	3,9 ± 0,2	126 ± 6	2,8 ± 0,2	90 ± 6
2	30,9 ± 0,1	100 ± 1	29,0 ± 0,7	94 ± 2
3	6,1 ± 0,1	98 ± 1	4,4 ± 0,1	71 ± 2
4*	8,0 ± 0,2	104 ± 3	7,2 ± 0,4	94 ± 5
5*	121 ± 5	81 ± 3	121 ± 9	81 ± 6

* Amostra certificada da ANDA, respectivamente 13A e 41A – ano 2009.

Na determinação de cádmio, os resultados também foram satisfatórios, apresentando apenas para amostra 3 eficiência de extração menor que 80% quando empregado a solução de ácido clorídrico.

Semelhantemente ao o ocorrido com a determinação de Pb na amostra, como foi apresentado na tabela 12, a extração de Cd na amostra 1 também apresentou uma eficiência de extração elevada, quando empregado solução extratora de HNO₃ (126%). De maneira similar foi realizado teste de adição e recuperação para este caso específico a fim de verificar se houve novamente interferência de matriz ou contaminação.

Para isso, o extrato da amostra 1 foi analisado antes e após fortificação de 0,75 e 1,0 mg L⁻¹. O percentual de recuperação para a primeira adição foi de 100% e para a segunda adição foi 101%. Conforme se pode observar, o percentual de recuperação foi satisfatório, demonstrando que não existe um problema de interferência de matriz

De acordo com os resultados apresentados nas três tabelas foi possível constatar uma eficiência de extração significativa. Apenas em 3 casos, a eficiência de extração foi inferior a 80%, sendo todos quando empregada a solução de HCl 1:1 (v/v).

Foram realizados cálculos de comparação das médias entre os resultados de Cu, Pb e Cd empregando o método oficial e o método de extração com banho de ultrassom nas condições analíticas apresentadas nas tabelas 11, 12 e 13, realizando o estudo individualizado para cada ácido empregado. Para isso, foi utilizado o teste *t student* para comparação de médias, considerando o nível de confiança de 95%, $gl = 2$, $\alpha = 0,05$ e $t_{tab} = 4,303$ empregando a fórmula descrita a seguir.

$$t_{caic} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}$$

A extração de Cu pelo método de ultrassom, empregando as duas soluções extratoras (HNO₃ e HCl - 1:1 v/v) para amostra 4 (13A – ANDA), apresentou diferença significativa quando comparada ao resultado de Cu determinado pelo método oficial, ou seja, $t_{calc} > t_{tab}$. Na determinação de Pb na amostra 05 (41A – ANDA), também empregando as duas soluções extratoras, diferenças significativas foram verificadas. Além dessas duas amostras, foi observado também uma diferença significativa na amostra 3 para a determinação de Pb empregando solução de HNO₃ 1:1 e para a determinação de Cd empregando solução de HCl 1:1. As demais determinações e amostras, não apresentaram diferenças significativas para a comparação de médias, mostrando que o método proposto pode ser considerado para a determinação de metais em amostras de fertilizantes.

4.3 Extração de cobre, chumbo e cádmio empregando vortex

Para a realização do estudo de extração dos metais empregando agitação em vortex, foram considerados os testes empregando banho de ultrassom e a análise das variáveis, avaliando as mesmas soluções extratoras e massa de amostra a ser utilizada, exceto, a agitação em vortex que foi reduzida para apenas 1 min.

Tabela 14: Concentração de cobre e percentual de extração do metal utilizando massa de 70 mg de fertilizante, 1 min. de agitação em vortex e 2,0 mL de solução ácida (n=3).

<i>Amostra</i>	<i>HNO₃ 1:1 (v/v)</i>		<i>HCl 1:1 (v/v)</i>	
	<i>Cu (% - m/m)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>	<i>Cu (% - m/m)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>
1	0,22 ± 0,02	105 ± 14	0,22 ± 0,02	105 ± 14
2	0,39 ± 0,02	108 ± 6	0,39 ± 0,04	108 ± 11
3	0,054 ± 0,005	77 ± 7	0,066 ± 0,004	94 ± 6
4*	10,7 ± 0,3	82 ± 2	9,5 ± 0,8	73 ± 6
5*	15,0 ± 1,1	99 ± 8	15,6 ± 1,4	102 ± 9

* *Amostra certificada da ANDA, respectivamente 13A e 41A – ano 2009.*

Pode ser observado que o método de agitação em vortex apresentou eficiência de extração superior a 70% para todas as amostras analisadas. Semelhantemente aos resultados obtidos quando empregado o banho de ultrassom, não se observa uma diferença significativa na eficiência extração entre os dois métodos, apresentando bons resultados de recuperação.

Tabela 15: Resultado de chumbo e percentual de extração do metal utilizando massa de 70 mg de fertilizante, empregando 1 min. de agitação em vortex e 2,0 mL de solução ácida (n=3).

<i>Amostra</i>	<i>HNO₃ 1:1 (v/v)</i>		<i>HCl 1:1 (v/v)</i>	
	<i>Pb (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>	<i>Pb (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>
1	300 ± 2	94 ± 1	300 ± 32	94 ± 10
2	179 ± 18	97 ± 10	188 ± 13	102 ± 7
3	157 ± 12	132 ± 10	138 ± 6	116 ± 5
4*	2638 ± 86	91 ± 3	2552 ± 141	88 ± 5
5*	1409 ± 115	81 ± 7	1538 ± 97	88 ± 6

* *Amostra certificada da ANDA, respectivamente 13A e 41A – ano 2009.*

Todos os resultados de chumbo obtidos no tratamento descrito na tabela 15 apresentaram eficiência de extração acima de 80%. A amostra 3, como na preparação com banho de ultrassom (tabela 12), também apresentou eficiência de extração elevada. Dessa forma o mesmo teste de adição e recuperação foi executado com o tratamento de

agitação em vortex para a determinação de Pb na amostra 3, apresentando resultados de recuperação semelhante ao obtido no teste com o tratamento com banho de ultrassom. Esse efeito era esperado, por se tratar da mesma amostra.

Tabela 16: Concentração de cádmio e percentual de extração do metal utilizando massa de 70 mg de fertilizante, empregando 1 min. de agitação em vortex e 2,0 mL de solução ácida (n=3).

<i>Amostra</i>	<i>HNO₃ 1:1 (v/v)</i>		<i>HCl 1:1 (v/v)</i>	
	<i>Cd (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>	<i>Cd (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Eficiência de extração (%)</i>
1	3,8 ± 0,2	123 ± 6	2,86 ± 0,14	92 ± 4
2	30,2 ± 0,2	97 ± 1	29,3 ± 0,3	94 ± 1
3	5,6 ± 0,4	90 ± 6	4,1 ± 0,2	66 ± 3
4*	7,8 ± 0,2	101 ± 3	7,24 ± 0,08	94 ± 1
5*	121 ± 5	81 ± 4	118 ± 5	79 ± 3

* *Amostra certificada da ANDA, respectivamente 13A e 41A – ano 2009.*

Com exceção da amostra 3, em que foi obtida eficiência de extração de 66%, empregando solução de ácido clorídrico, todas as outras determinações de cádmio apresentaram eficiência de extração superior a 80%. O efeito ocorrido na amostra 1, quando empregado solução de HNO₃, foi visualizado de forma semelhante quando empregado o banho de ultrassom (tabela 13). Novamente outro teste de adição e recuperação foi realizado, da mesma maneira como executado para a determinação de Cd na amostra 01 empregando o tratamento de banho de ultrassom. As recuperações foram idênticas aos valores apresentados anteriormente na tabela 13. Foi possível verificar então, que não houve nenhum problema com interferência de matriz.

Por fim, foram realizados cálculos de comparação das médias entre os resultados de Cu, Pb e Cd obtidos pelo método oficial e pelo método de extração por agitação em vortex empregando o teste *t student* de comparação de médias, semelhante ao realizado para a extração empregando banho de ultrassom.

Assim como observado no método de ultrassom, a amostra 4 (13A – ANDA) também apresentou diferença significativa para os valores de Cu empregando as diferentes soluções extratoras. A amostra 3 também apresentou diferença significativa

dos valores de Pb empregando a solução extratora de HNO_3 1:1 e de Cd empregando solução de HCl 1:1. As demais amostras não apresentaram diferenças significativas.

4.4 Comparação da extração de cobre, chumbo e cádmio usando agitação em vortex e banho de ultrassom.

Após a apresentação dos resultados obtidos no processo de extração empregando agitação em vortex e banho de ultrassom é apresentado em detalhes para cada amostra separadamente, o estudo comparativo de extração dos metais.

Os gráficos apresentados na figura 9 apresentam a eficiência de extração de cobre, chumbo e cádmio, referenciando como 100% os resultados dos metais obtidos pelo método oficial de extração, comparando ainda a extração dos metais quando aplicado sonicação e agitação em vortex.

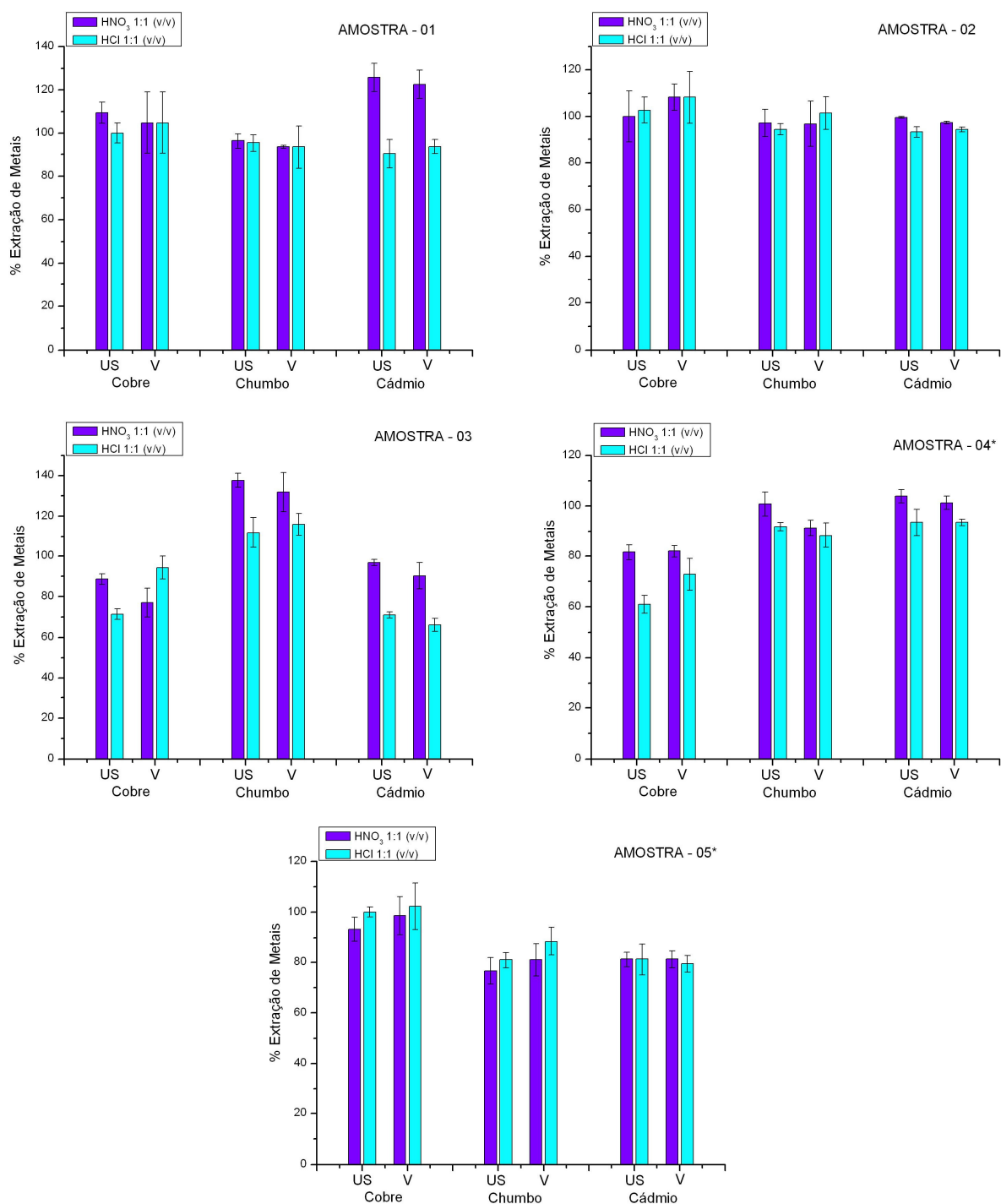


Figura 9: Eficiência de extração de cobre, chumbo e cádmio nas amostras 1, 2, 3, 4* (amostra certificada ANDA - 13A ano 2009) e 5* (amostra certificada ANDA - 41A ano 2009), onde: US = banho de ultrassom (5 minutos de sonicação); V = agitação em vortex (1 minuto); massa da amostra = 70 mg; volume da solução extratora ácida = 2,0 mL.

Analisando os resultados obtidos em cada processo de preparação das amostras, não é possível apontar qual dos métodos de extração (em ultrassom ou vortex) seria mais indicado se levado em conta os desvios relativos para cada amostra e extrator. Entretanto, foi empregado novamente o teste *t student* (95% de confiança) para comparação das médias de resultados obtidos empregando os diferentes procedimentos.

Quando empregada a solução de extratora de HNO₃ 1:1, a única diferença significativa observada foi para a determinação de Pb na amostra 4 (13A – ANDA). Os demais resultados não apresentaram diferença significativa, ou seja, $t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$. Já para o emprego da solução extratora HCl 1:1, a única diferença significativa entre os dois métodos foi para a determinação de Cu na amostra 3.

Observando os gráficos pode-se concluir de uma maneira geral que o emprego da solução de HNO₃ 1:1 (v/v) apresentou melhor efetividade de extração dos metais quando comparado à solução de HCl 1:1 (v/v).

4.5 Planejamento Experimental (PCC)

O resultados de Cu, Pb e Cd na amostra certificada 14A – ano 2010 da ANDA, analisada pelo programa interlaboratorial da ANDA empregando o método oficial de análise de fertilizantes, estão apresentados na tabela 04 e foram considerados ao realizar o cálculo de eficiência de extração dos metais quando empregado o tratamento com banho de ultrassom.

Com a execução do PCC, obteve-se então os resultados de Cu, Pb e Cd, após o tratamento da amostra certificada 14A – ano 2010 da ANDA, avaliando como variável de resposta a eficiência percentual de extração dos metais na amostra.

Tabela 17: Resultados do planejamento experimental.

<i>Exp.</i>	<i>Cu</i>		<i>Pb</i>		<i>Cd</i>	
	<i>%(m/m)</i>	<i>Eficiência extração (%)</i>	<i>mg.kg⁻¹</i>	<i>Eficiência extração (%)</i>	<i>mg.kg⁻¹</i>	<i>Eficiência extração (%)</i>
1	4,73	46,5	1800,80	90,0	35,49	87,2
2	8,60	84,5	1837,32	91,8	38,45	94,5
3	7,90	77,7	1825,15	91,2	37,71	92,7
4	9,28	91,2	2040,00	101,9	42,61	104,7
5	1,48	14,6	1622,36	81,0	30,01	73,7
6	7,24	71,2	1861,65	93,0	38,48	94,5
7	2,22	21,8	1610,19	80,4	31,15	76,5
8	8,59	84,5	1845,43	92,2	37,68	92,6
9	9,97	98,1	1913,16	95,6	44,76	110,0
10	6,83	67,2	1807,64	90,3	36,35	89,3
11	5,28	51,9	1812,98	90,6	36,65	90,0
12	9,02	88,6	1770,00	88,4	38,50	94,6
13	0,52	5,1	1326,28	66,2	25,56	62,8
14	9,41	92,5	1922,49	96,0	37,94	93,2
15	7,69	75,6	1898,16	94,8	38,22	93,9
16	7,83	77,0	1837,32	91,8	40,16	98,7
17	7,88	77,5	2025,92	101,2	38,73	95,2

Os resultados obtidos foram tratados empregando o software *STATISTICA 8.0*, obtendo os gráficos de Pareto (figura 10) e de superfície de resposta (figura 11), além da condição otimizada, que serão apresentados a seguir, para determinação de Cu, Pb e Cd em amostras de fertilizantes minerais.

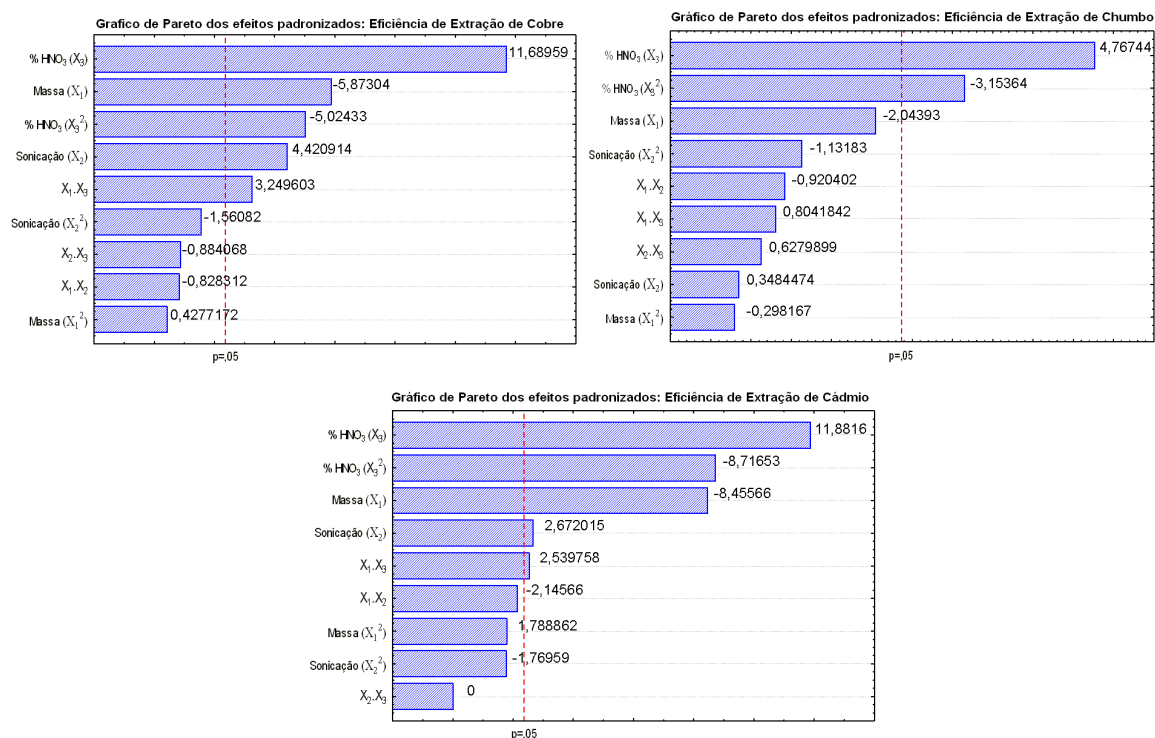
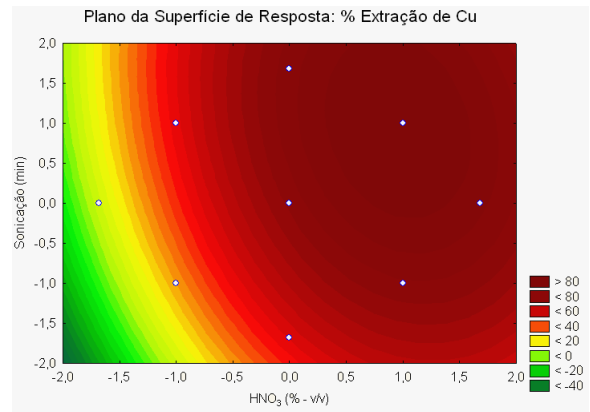
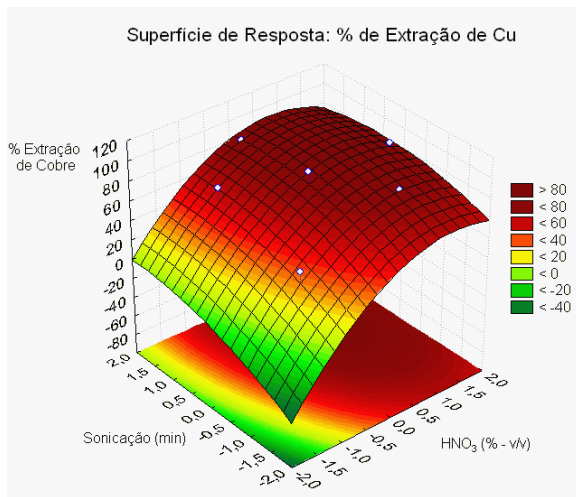


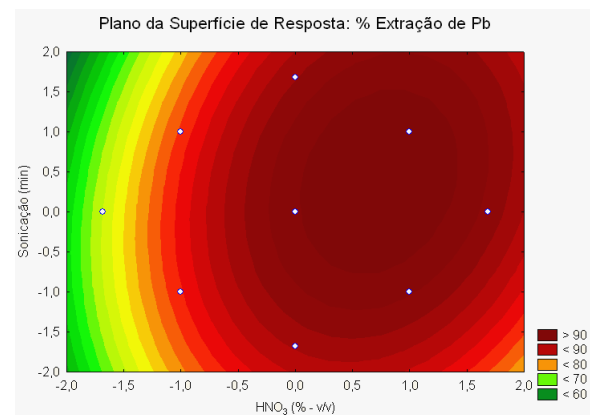
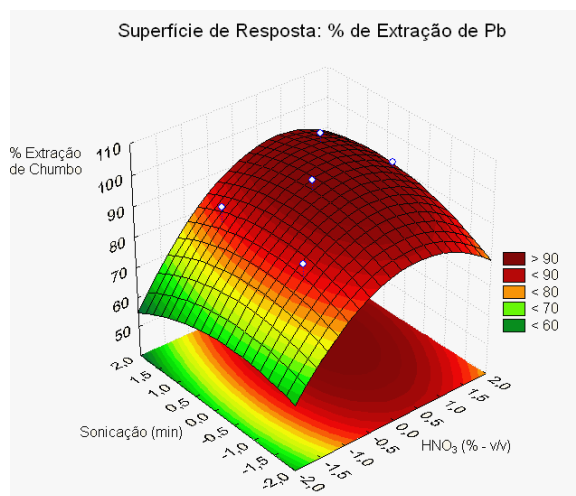
Figura 10: Gráfico de Pareto, para análise de significância das variáveis do planejamento experimental, no estudo de eficiência de extração de cobre, chumbo e cádmio na amostra certificada da ANDA 14A ano 2010.

Analisando os gráficos de Pareto para Cu, Pb e Cd, é possível avaliar que a variável mais significativa no processo de extração dos metais na amostra de fertilizante foi a concentração do ácido HNO₃, apresentando resultado positivo em relação ao aumento da concentração da solução ácida para aumento da resposta. A segunda variável de maior relevância no processo de extração dos metais foi a massa de amostra empregada, apresentando resultado negativo para o aumento da massa em todos os metais, dessa forma, quanto menor a massa a ser empregada, maior é resposta da eficiência de extração. E por último, o tempo sonicação que não apresentou alto nível de significância no estudo de eficiência de extração dos metais, para as condições definidas no PCC.

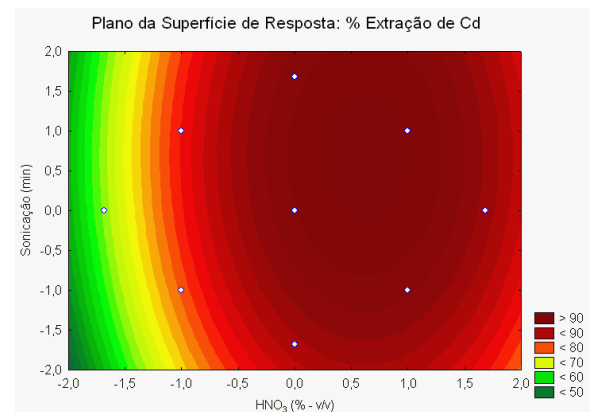
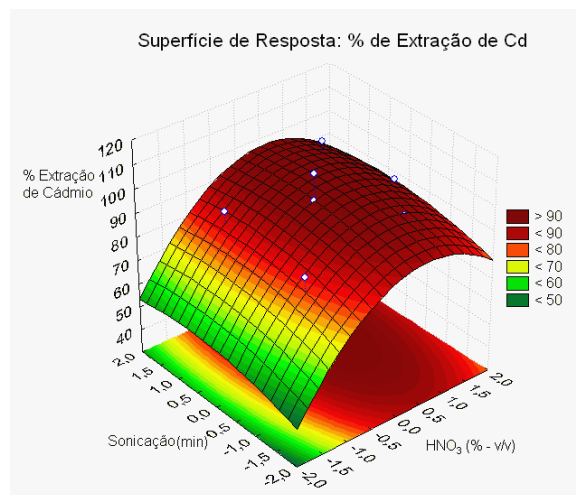
Para estruturação dos gráficos de superfície de resposta (figura 11), foi fixada a massa de amostras ao nível de fator -1, correspondente a 50 mg, plotando o gráfico da eficiência de extração dos metais em função do tempo de sonicação e a concentração de HNO₃.



$$Z = 77,0501 + 8,8068X_2 - 3,4222X_2^2 + 23,2867X_3 - 11,0162X_3^2 - 2,1559X_1.X_2 + 8,4580X_1.X_3 - 2,3010X_2.X_3$$



$$Z = 95,7457 + 0,4621X_2 - 1,6521X_2^2 + 6,3224X_3 - 4,6032X_3^2 - 1,5948X_1.X_2 + 1,3934X_1.X_3 + 1,0881X_2.X_3$$



$$Z = 95,9166 + 1,7677X_2 - 1,2885X_2^2 + 7,8604X_3 - 6,3469X_3^2 - 1,8546X_1.X_2 + 2,1953X_1.X_3$$

Figura 11: Gráfico de superfície de resposta para eficiência de extração de cobre, chumbo e cádmio na amostra certificada da ANDA 14A ano 2010, fixando a variável massa no ponto central.

Com o emprego do software STATISTICA 8.0 como ferramenta de tratamento dos dados, obteve-se a condição otimizada para extração dos analitos em amostras de fertilizantes. Os valores codificados apontados pelo software foram decodificados empregando a equação a seguir, obtendo assim o valor quantitativo de cada variável, que é apresentado na tabela 19.

$$X_n = \frac{X_{REAL} - X_{MEDIO}}{\frac{\Delta X}{2}}$$

Onde:

X_n → Variável Codificada

X_{real} → Valor Descodificado da variável (REAL)

$X_{médio}$ → Valor médio da amplitude de variação da variável (nc)

ΔX → Diferença entre valor superior e inferior da variável (-1 e +1)

Tabela 18: Correlação entre as variáveis codificadas e decodificadas.

<i>Referência</i>	<i>Variável Codificada</i>	<i>Variável Descodificada</i>
X1 (Massa)	-1	50 mg
X2 (Tempo de Sonicação)	0,8409	7,1 min
X3 (HNO ₃)	0,8409	47 % (v/v)

Empregando a condição otimizada indicada na tabela 19, foram feitas as análises das demais amostras que haviam sido analisadas anteriormente. A tabela a seguir apresenta os resultados obtidos.

Tabela 19: Concentrações de cobre, chumbo e cádmio empregando condições otimizadas (n=3).

<i>Amostra</i>	<i>Cu</i>		<i>Pb</i>		<i>Cd</i>	
	<i>% (m/m)</i>	<i>% Extração</i>	<i>mg.kg⁻¹</i>	<i>% Extração</i>	<i>mg.kg⁻¹</i>	<i>% Extração</i>
1	0,23 ± 0,02	107 ± 11	294,3 ± 23,2	92 ± 7	3,0 ± 0,3	96 ± 11
2	0,39 ± 0,06	108 ± 17	164,1 ± 2,0	89 ± 1	29,3 ± 1,1	95 ± 3
3	0,064 ± 0,006	91 ± 9	133,3 ± 3,0	112 ± 1	5,8 ± 0,3	96 ± 5
4*	11,15 ± 0,26	86 ± 2	2851,2 ± 134,0	99 ± 5	6,3 ± 0,3	82 ± 5
5*	12,97 ± 0,48	86 ± 3	1325,6 ± 8,4	76 ± 1	136,0 ± 4,0	91 ± 3
6*	8,09 ± 0,05	81 ± 1	2219,1 ± 103,9	111 ± 5	37,4 ± 0,9	92 ± 2
7*	7,81 ± 0,23	84 ± 2	1572,3 ± 15,1	85 ± 1	34,0 ± 1,4	93 ± 4

* Amostras certificadas da ANDA, 13A e 41A – ano 2009, 14A e 14B – ano 2010, respectivamente

Em posse dos resultados de Cu, Pb e Cd obtidos empregando as condições otimizadas, foi realizado o teste *t student* para estudo de comparação de médias entre o método oficial e método de extração por ultrassom. A amostra 4 (13A – ANDA) novamente apresentou diferença significativa para a determinação de Cu.

Na amostra 2 a determinação de Pb também apresentou diferença significativa quando comparada ao método oficial. As demais amostras e determinações não apresentaram diferença significativa.

Outra comparação realizada foi entre a extração Cu, Pb e Cd, empregando o método de ultrassom otimizado com o método de ultrassom não otimizado. Apenas foi encontrada duas diferenças significativas, para a determinação de Pb na amostra 3 e para a determinação de Cd na amostra 4 (13A – ANDA).

Com as condições otimizadas, o número de ocorrências de diferenças significativas na comparação das médias com os valores obtidos pelo método oficial foi menor. Apesar disso, pode-se verificar que a condição otimizada (PCC) não divergiu da condição inicialmente determinada (testes univariados) para determinação dos metais em fertilizantes empregando ultrassom.

5. Conclusões

O emprego do banho de ultrassom no preparo de amostras de fertilizantes apresentou resultados favoráveis para a extração de cobre, chumbo e cádmio, diminuindo significativamente o tempo de extração quando comparado ao método oficial, que emprega aquecimento em chapa quente. Com apenas 5 minutos foi possível obter eficiência de recuperação dos metais superior a 80%.

Quanto às variáveis estudadas nesse trabalho, pode-se dizer quanto ao emprego da massa de fertilizante utilizada nos testes houve reprodutibilidade analítica significativa empregando pequenas massas de amostras, dessa forma contribuindo para aceleração na etapa de preparação de amostra e gerando ainda pequenas quantidades de resíduos, que do ponto de vista ambiental é muito favorável. Para os testes univariados empregados o valor de massa mais adequado foi 70 mg. Entre as soluções extratoras estudadas, a de ácido nítrico apresentou eficiência de extração levemente superior, quando comparada à solução extratora de ácido clorídrico, além de não ser necessário empregar ácidos concentrados conforme o método oficial relata.

O emprego dos ácidos concentrados e diluídos para extração de metais na amostra 1 não influenciou significativamente nos resultados finais, porém, em testes prévios realizados com a amostra certificada 13A, a concentração dos ácidos foi crítica, afetando diretamente os resultados finais da análise. Dessa forma, a concentração ideal das soluções extratoras foi de 50 % (v/v), para os testes univariados.

O teste comparativo para extração dos metais, empregando agitação em vortex e sonicação, demonstrou eficiência muito próxima entre os dois procedimentos, que pode ser visualizado nos gráficos que foram apresentados na seção 4.4 e pelo teste *t student*. No entanto, o emprego do banho de ultrassom oferece maior frequência analítica, ou seja, permite que uma maior quantidade de amostras seja tratada no mesmo intervalo de tempo, quando comparado com a agitação em vortex, considerando a instrumentação empregada neste trabalho.

Utilizando o planejamento composto central, foi possível obter a condição otimizada de extração de cobre, chumbo e cádmio empregando ultrassom. No entanto, esta condição não divergiu da condição inicialmente estipulada através de testes univariados para determinação dos metais em fertilizantes, apresentando 50 mg como a

melhor massa de fertilizante, 2,0 mL de solução de ácido nítrico 47% (v/v) e tempo de sonicação de 7 min.

Enfim, neste trabalho foram desenvolvidas estratégias de preparo de amostras de fertilizantes para a determinação do teor total de cobre, chumbo e cádmio. Entretanto, não foi avaliada a bioacessibilidade dos mesmos no solo e conseqüentemente nas plantas. O desenvolvimento de métodos de preparo de amostras empregando agitação por ultrassom ou vortex visando à avaliação da biodisponibilidade destes metais em solos e plantas, associados ao teor de metais encontrados nos fertilizantes empregados, pode ser uma proposta futura de continuação deste trabalho.

Os métodos desenvolvidos nesta pesquisa podem ser uma alternativa interessante para ser empregado no processo de preparo de amostras de fertilizantes inorgânicos, considerando os métodos utilizados atualmente que empregam grandes volumes de ácidos concentrados e amostra e demandam tempo considerável (maior que 30 min). Portanto, o método proposto é rápido (sonicação por 5 minutos), emprega apenas 2 mL de ácido diluído e 70 mg de amostra, e pode ser realizado simultaneamente para dezenas de amostras, atendendo os princípios da química verde.

6. Referências

- [1] LIMA, P. C. R.; Fábrica de fertilizantes nitrogenados e produção de etanol no norte fluminense. Biblioteca Municipal da Câmara dos Deputados. Consultoria – abr. 2007.
- [2] DIAS V. P., FERNANDES E.; Fertilizantes: uma visão sintética. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24 (2006) 97-138.
- [3] TAGLIALEGNA G. H. F., PAES LEME M. F., SOUSA E. L. L.; Concentration of the Brazilian fertilizer industry and company strategies. IAMA Congress, Sidney 2001.
- [4] VANCE E. D., NADKARNI N. M.; Root biomass distribution in a moist tropical montane forest. *Plant and Soil*, 142 (1992) 31 – 39.
- [5] TUFEKCIOGLU A., RAICH J. W., ISEMHART T. M., SCHULTZ R. C.; Fine root dynamics, coarse root biomass, root distribution, and soil respiration in a multispecies riparian buffer in Central Iowa, USA. *Agroforestry Systems*, 44 (1999) 163 – 174.
- [6] HE Z., YANG X., KAHN B. A., STOFFELLA P. J., CALVERT D. V.; Plant nutrition benefits of phosphorus, potassium, calcium, magnesium, and micronutrients from compost utilization. In: Stoffella, P.J. e B.A. Kahan. *Compost utilization in horticultural cropping systems*. Boca Raton, Lewis Publication (2000) 307 – 320.
- [7] VEGA F. V. A., BOVI M. L. A., GODOY JR. G., BERTON R. S.; Lodo de esgoto e sistema radicular da pupunheira. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 29 (2005) 59 – 268.
- [8] BOVI, M. L. A., SPIERING S. H., BARBOSA A. M. M.; Densidade radicular de progênies de pupunheira em função de adubação de NPK. *Horticultura Brasileira*, 17(1999) 186 – 193.
- [9] MOLINA R. E. A.; *Manual de suelos y nutrición de pejibaye para palmito*. San José, Asociación Costarricense de Ciencia del Solo (2000), 42 p.

- [10] NÚÑEZ J. E. V., AMARAL S. N. M. B., PALMIERI F., MESQUITA A. A.; Conseqüências de diferentes sistemas de preparo do solo sobre a contaminação do solo, sedimentos e água por metais pesados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.23 (1999) 981-990.
- [11] RAMALHO J. F. G.; AMARAL S. N. M. B., VELLOSO A. C. X.; Acúmulo de metais pesados em solos cultivados com cana de açúcar pelo uso contínuo de adubação fosfatada e água de irrigação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 23 (1999) 971-979.
- [12] MAZUR N.; Biossignificância de níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduo sólido urbano. Viçosa (MG) : Universidade Federal de Viçosa, (1997). 135p. (Tese de doutorado).
- [13] OLIVEIRA C.; Avaliação do potencial de contaminação de dois solos agrícolas com lodo de esgoto enriquecido com Cd, Pb, e Zn. Seropédica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, (1998). 191p. (Tese de Doutorado)
- [14] AMARAL S. N. M. B., VELLOSO A. C. X, COSTA L. M.; Lixiviação de Pb, Zn, Cd, e Ni em solo Podzólico Vermelho Amarelo Tratado com Resíduos Siderúrgicos. *Revista Floresta e Ambiente*, Seropédica, v.3, n.1 (1999) 65-75.
- [15] MARSCHNER H.; Mineral nutrition of higher plants. 2. ed. San Diego: Academic, (1995) 902p.
- [16] FONTES R. L. F., COX R.; Iron deficiency and zinc toxicity in soybean grown in nutrient solution with different levels of sulfur. *Journal of Plant Nutrition*, New York, v. 21, n. 8 (1998a) 1715-1722.
- [17] FARIA C. M. B.; Nutrição mineral e adubação da cultura melancia. Petrolina, PE: Embrapa CPATSA, circular técnica 39 (1998), 24p.

- [18] BERTONCINI E. I., MATTIAZZO M. E.; Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.23 (1999) 737-744.
- [19] McBRIDE M. B.; Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? *Journal of Environmental Quality*, v.24 (1995) 5-18.
- [20] MARQUES M. O., MELO W. J., MARQUES T. A.; Metais pesados e o uso de biossólidos na agricultura. In: TSUTIYA M.T.; CAMPARINI J.B.; ALEM SOBRINHO P.; HESPANHOL I.; CARVALHO P.C.T.; MELFI A.J.; MELO W.J.; MARQUES M.O. (Ed.). *Biossólidos na agricultura*. São Paulo: Sabesp, (2001) 365-404.
- [21] MAKSYMIEC W.; Effect of copper on cellular processes in higher plants. *Photosynthetica* 34 (1997) 321-342.
- [22] SANTOS, P.I., GOUVEA R.C., DUTRA I.R.; Human occupational radioactive contamination from the use of phosphated fertilizers. *Science Total Environment* 162 (1995) 19-22.
- [23] ADRIANO D.C.; *Trace Elements in Terrestrial Environments, Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 2001
- [24] LIU L., CHEN H., CAI P., LIANG W., HUANG Q.; Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost. *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 563-567.
- [25] DYNIA J. F., BOEIRA, R. C., SOUZA M. D.; SILVA, A. S., RAIJ B. V.; Relação entre fósforo disponível e cádmio extraível em amostras de solos cultivados com fruteiras no nordeste. Embrapa Meio Ambiente. Jaguariúna. 2000.
- [26] MALAVOLTA E.; *Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos*. São Paulo, Produquímica, 1994.

[27] TAVARES T. M., CARVALHO F. M.; Avaliação de Exposição de Populações Humanas e Metais Pesados no Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. Química Nova 15 (1992).

[28] MORGANO M. A., GOMES P. C., MANTOVANI D. M. B., PERRONE A. A. M., SANTOS T. F.; Níveis de Mercúrio Total em Peixes de Água Doce de Pisciculturas Paulistas. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 25 (2005) 250-253.

[29] OGA S.; Fundamentos da Toxicologia 2ª Edição. São Paulo. Editora O Atheneu. 2003.

[30] COULTATE T. P.; Alimentos : A Química de seus Componentes. 3ª Edição, Editora Artmed. 2004.

[31] FREIRE R.; Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura. Fortaleza (CE): Universidade Federal do Ceará, (2009). 134 p. (Tese de Mestrado).

[32] LAGERWEFF J. V., SPECHT A. W.; Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, nickel, lead, and, zinc. Environmental Science Technology 4 (1970) 583-586.

[33] LAGERWEFF J. V.; Lead, mercury, and cadmium as environmental contaminants. In: MORVEDT J. J., GIORDANO P. M., LINDSAY W. L.; (Eds.). Micronutrients in agriculture. Madison: Soil Sciences Society of America (1972) 593-636.

[34] <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Chumbo>> Acessado em: 19 set. 2010

[35] REILLY C.; Metal Contamination of Food. 2nd ed. London: Elsevier. (1991) 284.

[36] NASCIMENTO L. F. C., FILHO H. J. I., BALTAZAR E. O.; Níveis de Chumbo em colostro humano: um estudo no Vale do Paraíba. Revista Brasileira de Saúde Maternal Infantil, Recife, 6 (2009) 69-74.

[37] MOREIRA F. R., MOREIRA J. C., PIVETTA F., COUTADA L.; Influência da Geometria da Plataforma na Determinação de Chumbo em Zidovudina (AZT) por ETAAS. Química Nova, Vol. 25, No. 3 (2002) 379-383.

[38] ANGERER J., SCHALLER K. H.; Analysis of Hazardous Substances in Biological Materials, Vol. 2, VCH, Weinheim (1988) 85-96.

[39] WHO. World Health Organization. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Sixty-first meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Geneva, 2004. 563 p. Disponível em:
<<http://www.who.int/publications/2004/924166052X.pdf>>. Acesso em: 16 set. 2010.

[40] MIGUEL A.; Cádmio - Intoxicação. Disponível em:
<<http://www.medicinageriatrica.com.br/2008/01/14/saude-geriatria/camdio-intoxicacao/>>. Acesso em: 16 set. 2010.

[41] SPIRO T. G.; Copper proteins – Metal ions biology, Krieger Pub Co., 1981. 411p.

[42] <<http://www.profissionalizando.net.br/vestibular/98-quimica/1095-cobre>>
Acessado em 08 de outubro de 2010.

[43] <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Micronutriente>> Acessado em 08 de outubro de 2010.

[44] PAIVA NETO J. E., CATANI R. A., QUEIROZ M. S., KÜPPER A.; Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. Revista de Agricultura, Piracicaba, 21 (1946) 417-458.

[45] UNITED STATES. Department of Agriculture. Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. Washington, Soil Conservation Service, (1967). 50 p. (Soil Survey Investigation Report, 1)

[46] AL-MEREY R., AL-MASRI M. S., BOZOU R.; Cold ultrasonic acid extraction of copper, lead and zinc from soil samples. Analytica Chimica Acta 452 (2002) 143-148

[47] SANZOLONE R. F., CHAO T. T., CRENSHAW G. L.; Atomic-absorption spectrometric determination of cobalt, nickel, and copper in geological materials with matrix masking and chelation-extraction. *Analytica Chimica Acta* 105 (1979) 247 – 253.

[48] KANE J.S.; Determination of nanogram amounts of bismuth in rocks by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. *Analytica Chimica Acta* 106, 2 (1979) 325-331.

[49] DAHLQUIST R. L., KNOLL J. W.; Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Analysis of biological materials and soils for major, trace, and ultra-trace elements. *Applied Spectroscopy Reviews* 32 (1978) 1-29.

[50] GORSUCH T. T.; Losses of trace elements during oxidation of organic materials - the formation of volatile chlorides during dry ashing in presence of inorganic chlorides. *Analyst* 87 (1962) 112-115.

[51] KINGSTON H. M., JASSIE L. B.; Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples. *Journal of Analytical Chemistry* 58 (1986) 2534-2541.

[52] KOIRTYOHANN S. R., HOPKINS C. A.; Losses of trace metals during the washing of biological materials. *Analyst* 101 (1976) 870-875.

[53] McHARD J. A., FOULK S. J., NIKDEL S., ULLMAN A. H., POLLARD B. D., WINEFORDNER J. D.; Comparison study of four atomic spectrometric methods for the determination of metallic constituents in orange juice. *Journal of Analytical Chemistry* 51 (1979) 1613-1616.

[54] ABU-SAMARA A., MORRIS J. S., KOIRTYOHANN S. R.; Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. *Journal of Analytical Chemistry* 47 (1975) 1475-1477.

[55] ABREU M. F., ABREU C. A., ANDRADE J. C.; Determinação de boro em água quente, usando aquecimento com microondas. In: RAIJ B. Van, ANDRADE J. C., CANTARELLA H., QUAGGIO J. A.; Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agrônomo, (2001) 231-239.

[56] FILGUEIRAS A. V., CAPELO J. L., BENDICHO C.; Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 53 (2000) 433-441.

[57] KRUG F. J.; Métodos de decomposição de amostras. V Workshop sobre preparo de amostras. São Paulo. 5ª Edição Revisada e Ampliada. Outubro de 2004.

[58] MARIN A., LÓPEZ-GONZÁLEZ A., BARBAS C.; Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound: Application to heavy metal study in mud and soils. *Analytica Chimica Acta* 442 (2001) 305-318.

[59] ASHLEY K.; Ultrasonic extraction and field portable anodic stripping voltammetry of lead from environmental samples. *Electroanalysis* 7 (1995) 1189–1192.

[60] CHMILENKO F. A., SMITYUK N. M., BAKLANOV A. N.; Atomic absorption determination of metals in soils using ultrasonic sample preparation. *Journal of Analytical Chemistry* 57 (2002) 313–317.

[61] AMOEDO L., CAPELO J. L., LAVILLA I., BENDICHO C.; Ultrasound-assisted extraction of lead from solid samples: a new perspective on the slurry-based sample preparation methods for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 1221–1226.

[62] ARRUDA S. C. C., RODRÍGUEZ A. P. M., ARRUDA M. A. Z.; Ultrasound-assisted Extraction of Ca, K and Mg from In Vitro Citrus Culture. *Journal Brazilian Chemical Society* 14 (2003) 470-474.

- [63] LIVA M., MUÑOZ-OLIVAS R., CÁMARA C.; Determination of Cd in sonicate slurries and leachates of biological and environmental materials by FI-CV-AAS. *Talanta* 51 (2000) 381-387.
- [64] ZAKHAROVA E. A., DERYABINA V. I., SLEPCHENKO G. B.; Optimization of the Voltammetric Determination of Arsenic in Foodstuffs. *Journal of Analytical Chemistry* 60 (2005) 503-507.
- [65] AZOUZI H. E., CERVERA M. L., DE LA GUARDIA M.; Multi-elemental analysis of mussel samples by atomic absorption spectrometry after room temperature sonication. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 533-538.
- [66] BANGROO P. N., JAGGA C. R., ARORA H. C., RAO G. N.; Spectrometric determination of wear metals and additive elements in lubricating oils by AAS and ICP-AES. *Atomic Spectroscopy* 16 (1995) 118-120.
- [67] FONTANA A., BRAEKMAN-DANHEUX C., JUNG C. G.; Ultrasonic removal of heavy metals from waste oils. *Fuel Processing Technology* 48 (1996) 107-113.
- [68] NASCENTES C. C., KORN M., ARRUDA M. A. Z.; A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables. *Microchemical Journal* 69 (2001) 37-43.
- [69] CAPOTE F. P., LUQUE DE CASTRO M. D.; Ultrasound in analytical chemistry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387 (2007) 249-257.
- [70] SCHWANZ M., FERREIRA J. J., FRÖEHLICH P., ZUANAZZI J. A. S., HENRIQUES A. T.; Análise de metais pesados em amostras de *Peumus boldus* Mol. (Monimiaceae). *Brazilian Journal of Pharmacognosy* 18 (2008) 98-101.
- [71] FILGUEIRAS A. V., LAVILLA I., BENDICHO C.; Ultrasound-assisted solubilization of trace and minor metals from plant tissue using ethylenediaminetetraacetic acid in alkaline medium. *Fresenius Journal Analytical Chemistry* 369 (2001) 451-456.

[72] MASON T. J., LORIMER J. P.; Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester, UK, 1988.

[73] KORN M., ANDRADE M. V. A. S., BORGES S. S.; Procedimentos analíticos assistidos por ultrassom. Revista Analytica 3 (2003) 34-39.

[74] MATOS M., SILVA H., SILVA N., FIGUEIRA C., BARROS E.; Análise de Metais Pesados em Amostras Reais usando Tecnologia de Ultrassons para a sua preparação. Seminário do Semestre de Verão 2005/2006 da Licenciatura em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2006.

[75] allchemistry.iq.usp.br/agregando/wpa/Palestra18.pdf
Acessado em 01 outubro de 2010.

[76] KAZI T. G., JAMALIA M. K., ARAINA M. B., AFRIDI H. I., JALBANI N., SARFRAZA R. A., ANSARI R.; Evaluation of an ultrasonic acid digestion procedure for total heavy metals determination in environmental and biological samples. Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 1391–1398.

[77] HATJE V., COSTA L. M., KORN M. G. A., COTRIMA G.; Speeding up HCl Extractions by Employing Ultrasound Energy to Evaluate Trace Elements Bioavailability in Sediments. Journal Brazilian Chemical Society 20 (2009) 846-852.

[78] MONTGOMERY, D. C. Diseño y análisis de experimentos. Tradução Jaime Delgado Saldivar. México: Iberoamérica, 652 p. 1991.

[79] MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments, 5th, New York, John Wiley and Sons, 637 p. 2001.

[80] MONTGOMERY, D. C. “The economic design of control charts: a review and literature survey.” Journal of Quality Technology, v. 12, n. 2, 75-87p, 1978

[81] OLIVEIRA, L. C. Uso integrado do método QFD e de técnicas estatísticas de planejamento e análise de experimentos na etapa do projeto do produto e do processo.

Belo Horizonte. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. 270p. 1999.

[82] BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J.S. Statistics for experimenters. An introduction to design data analysis and model building . New York, John Wiley and Sons, 635 p. 1978.

[83] BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. Experimental design for the exploration and exploitation of response surface. New York, Ed. John Wiley and Sons, 308 p. 1957.

[84] GUEDES, T. A. Procedimentos de otimização no planejamento e controle de qualidade de produtos e processos. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina (Tese de Doutorado), 215p. 1996.

[85] NASCENTES C. C., KORN M., SOUSA C. S., ARRUDA M. A. Z.; Use of ultrasonic baths for analytical applications: A new approach for optimisation conditions. Journal. Brazilian Chemical Society 12 (2001) 57-63.

[86] PRIEGO-CAPOTE F., LUQUE DE CASTRO M. D.; Ultrasound-assisted digestion: A useful alternative in sample preparation. Journal of Biochemical and Biophysical Methods 70 (2007) 299–310