

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**

LEONARDO CLEMENTE TRAVERSA

**AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE DIGESTÃO ASSISTIDO POR AQUECIMENTO
CONDUTIVO EM FRASCO FECHADO PARA ANÁLISE ELEMENTAR
INORGÂNICA DE AMOSTRAS AGROINDUSTRIAIS**

ARARAQUARA
2022

LEONARDO CLEMENTE TRAVERSA

**AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE DIGESTÃO ASSISTIDO POR AQUECIMENTO
CONDUTIVO EM FRASCO FECHADO PARA ANÁLISE ELEMENTAR
INORGÂNICA DE AMOSTRAS AGROINDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação (PPG) do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

ARARAQUARA
2022

T781a Traversa, Leonardo Clemente
Avaliação de um sistema de digestão assistido por aquecimento condutivo em frasco fechado para análise elementar inorgânica de amostras agroindustriais / Leonardo Clemente Traversa. -- Araraquara, 2022
71 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: José Anchieta Gomes Neto

1. Preparo de amostras (Química). 2. Método de decomposição. 3. Microondas. 4. Espectroscopia de absorção atômica. 5. Biomassa. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

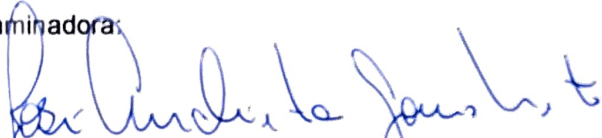
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Avaliação de um sistema de digestão assistido por aquecimento condutivo em frasco fechado para análise elementar inorgânica de amostras agroindustriais

AUTOR: LEONARDO CLEMENTE TRAVERSA

ORIENTADOR: JOSE ANCHIETA GOMES NETO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. JOSE ANCHIETA GOMES NETO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

P/ 
Prof. Dr. KELBER DOS ANJOS MIRANDA (Participação Virtual)
Cidade Universitária de Dourados / UEMS - Dourados

P/ 
Dra. SILVANA RUELLA DE OLIVEIRA (Participação Virtual)
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto

Araraquara, 31 de janeiro de 2022

Leonardo Clemente Traversa

1. Dados Pessoais

Data de nascimento: 06/01/1996

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Jaú – SP

Nome do pai: José Angelo Traversa

Nome da mãe: Hilda Clemente Traversa

2. Formação acadêmica

Graduação: Bacharelado em Química.

Universidade do Sagrado Coração – USC, Bauru - SP.

Orientador: Prof. Dr. Herbert Duchatsch Johansen.

Período: 02/2015 – 12/2018.

Mestrado: Química

Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - (IQ-CAr UNESP), Araraquara, SP.

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto.

3. Participação em eventos científicos

II CONDEQUI – Congresso Online Nacional de Química (35 horas), realizado no período de 27 a 30 de abril de 2020.

DEDICATÓRIA

*Ao meu pai José Angelo, à minha mãe Hilda,
à minha irmã Maria Isadora e à minha avó
Marinete por serem a base de tudo na minha
vida e a grande fonte de motivação para que
este trabalho fosse concluído.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ser meu ponto de apoio em todas as etapas da minha vida, e por todas as bênçãos concedidas a mim e a minha família.

Aos meus pais, José Angelo Traversa e Hilda Clemente Traversa, e minha irmã, Maria Isadora Clemente Traversa, por todo o amor, carinho, compreensão, incentivo, e por não terem medido esforços para me ajudar a alcançar todos os meus objetivos ao longo da minha vida.

À minha avó Marinete, por todo o carinho desde meus primeiros anos de vida, e por sempre me incluir em suas orações para que meus objetivos fossem alcançados.

Ao Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto por ter aceitado me orientar durante esta etapa da minha vida, por todo o ensinamento, paciência e apoio.

Aos meus grandes amigos do Grupo de Espectroanalítica e Automação que conheci durante o mestrado, Alan, João Victor, Maísa, Samia, Raiane, Rayane, Evilim, Matheus e João Varoni. Obrigado por todas as conversas, amizade e incentivo.

Ao Prof. Dr. Kelber dos Anjos Miranda e à Prof.^a Dr.^a Ana Rita de Araújo Nogueira, por terem aceitado participar da banca da minha qualificação, pela correção e por todos os conhecimentos passados durante a arguição.

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e seu Programa de Pós-Graduação em Química, assim como todos os funcionários, pela oportunidade de realização deste trabalho e por todos os serviços prestados com excelência.

Ao CNPq pela bolsa concedida, indispensável para a conclusão deste trabalho.

A todos os citados acima, o meu mais profundo agradecimento!

EPÍGRAFE

“O desejo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para nossa busca contínua.”

Stephen W. Hawking

RESUMO

O manejo sustentável de rejeitos oriundos das zonas de produção agrícola e pecuária é um grande desafio da atualidade, e a análise química destes materiais é essencial no controle da qualidade da matéria prima até os produtos finais. Nesse contexto, o sistema de digestão assistido por aquecimento condutivo em frasco fechado (CHDS) é atrativo para o preparo de amostras para análise elementar inorgânica em técnicas espectroscópicas que utilizam sistemas de introdução de amostras no estado líquido. O CHDS foi avaliado para digerir amostras de biomassa, biocarvão, farinha de concha, farinha de osso, dejetos de suíno, solo e rocha para posterior determinação de Fe, Cu, Zn, Mn, Na, K, Mg e Ca por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua por chama (HR-CS FAAS). O desempenho do método de preparo de amostras foi avaliado por meio da análise de materiais de referência (CRMs) de folhas de maçã, rocha fosfática e solo. Ainda, todas as amostras foram analisadas após a digestão em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas (MW-AD) empregado para fins comparativos. Os resultados das determinações dos analitos, em sua maioria, foram concordantes com os valores certificados dos CRMs e com aqueles obtidos pelo método comparativo ao nível de 95% de confiança. Considerando os valores obtidos por MW-AD como referência, de um modo geral os resultados obtidos por CHDS apresentaram recuperações de 84% a 126%. Os limites de detecção (mg kg^{-1}) obtidos em CHDS com ácido nítrico 14 mol L^{-1} (5,5 Fe, 1,0 Cu, 3,5 Zn, 0,8 Mn, 2,1 Na, 5,6 K, 1,4 Mg, 5,5 Ca) foram próximos daqueles obtidos por MW-AD (6,0 Fe, 0,4 Cu, 1,8 Zn, 0,4 Mn, 3,0 Na, 3,6 K, 0,7 Mg, 3,4 Ca). O emprego de HNO_3 7 mol L^{-1} no CHDS reduziu significativamente a maioria dos limites: 4,2 Fe, 0,6 Cu, 3,0 Zn, 0,3 Mn, 1,7 Na, 2,7 K, 0,4 Mg, 4,0 Ca). A precisão das medidas (desvio padrão relativo) obtidas em CHDS (0,2% a 16%) e MW-AD (1,0% a 17%) foram semelhantes. O CHDS foi eficiente para preparar amostras de biomassa, biocarvão, farinha de concha, farinha de osso, dejetos de suíno, solo e rocha para análise por HR-CS FAAS, mas pode ser utilizado para outras técnicas espectroscópicas de análise elementar.

Palavras-chaves: Digestão com ácido diluído. CHDS. HR-CS FAAS. Biomassa.

ABSTRACT

The sustainable management of residues from agricultural and livestock production areas is a major challenge today, and the chemical analysis is essential in controlling the quality of raw material to final products. In this context, the conductively heated digestion system (CHDS) is attractive for the preparation of samples for inorganic elemental analysis in spectroscopic techniques that use liquid sample introduction systems. CHDS was evaluated to digest samples of biomass, biochar, shell meal, bone meal, swine manure, soil and rock for further determination of Fe, Cu, Zn, Mn, Na, K, Mg and Ca by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS FAAS). The performance of the sample preparation method was evaluated by analyzing reference materials (CRMs) of apple leaves, phosphate rock and soil. All samples were analyzed after microwave-assisted acid digestion (MW-AD) used for comparative purposes. results of the analyte determinations were in agreement with the certified values of the CRMs and with those obtained by the comparative method at the 95% confidence level. Considering the values obtained by MW-AD as a reference, in general the results obtained by CHDS showed recoveries from 84% to 126%. Detection limits (mg kg^{-1}) obtained in CHDS with 14 mol L^{-1} nitric acid (5.5 Fe, 1.0 Cu, 3.5 Zn, 0.8 Mn, 2.1 Na, 5.6 K, 1.4 Mg, 5.5 Ca) were close to those obtained by MW-AD (6.0 Fe, 0.4 Cu, 1.8 Zn, 0.4 Mn, 3.0 Na, 3.6 K, 0.7 Mg, 3.4 Ca). The use of 7 mol L^{-1} HNO_3 in CHDS significantly reduced most limits: 4.2 Fe, 0.6 Cu, 3.0 Zn, 0.3 Mn, 1.7 Na, 2.7 K, 0.4 Mg, 4.0 Ca). Relative standard deviations of measurements observed for CHDS (0.2% to 16%) and MW-AD (1.0% to 17%) were similar. CHDS was efficient to prepare samples of biomass, biochar, shell meal, bone meal, swine manure, soil and rock for analysis by HR-CS FAAS, but it can be used for other spectroscopic techniques of elemental analysis.

Keywords: Diluted acid digestion. CHDS. HR-CS FAAS. Biomass.

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Parâmetros instrumentais do HR-CS FAAS utilizados para determinar os macro e micronutrientes selecionados nas amostras. | 42 |
| Tabela 2. Programa de aquecimento para digestão das amostras em CHDS. | 43 |
| Tabela 3. Programa de aquecimento das digestões utilizado em MW-AD. | 44 |
| Tabela 4. Teores de umidade das amostras. | 45 |
| Tabela 5. Parâmetros de desempenho associados as curvas analíticas obtidas por HR-CS FAAS. | 46 |
| Tabela 6. Resultados (média ± desvio padrão) da determinação ($n = 3$) de Fe, Cu, Zn e Mn obtidos por HR-CS FAAS nos materiais de referência certificados digeridos em CHDS empregando HNO_3 14 mol L ⁻¹ e 7 mol L ⁻¹ | 54 |
| Tabela 7. Resultados (média ± desvio padrão) da determinação ($n = 3$) de Na, K, Mg e Ca obtidos por HR-CS FAAS nos materiais de referência certificados, digeridos em CHDS empregando HNO_3 14 mol L ⁻¹ e 7 mol L ⁻¹ | 55 |
| Tabela 8. Comparação entre os valores obtidos (média ± desvio padrão) pelos métodos de digestão em CHDS e a faixa de concentração (mg kg ⁻¹) da porção extraível pelos métodos USEPA 200.7 e 3050B em NIST 2709a <i>San Joaquin Soil</i> | 56 |
| Tabela 9. Resultados (média ± desvio padrão) da determinação ($n = 3$) de Fe, Cu, Zn e Mn (mg kg ⁻¹) obtidas por HR-CS FAAS empregando CHDS e MW-AD. | 61 |
| Tabela 10. Resultados (média ± desvio padrão) da determinação ($n = 3$) de Na, K, Mg e Ca (mg kg ⁻¹) obtidos por HR-CS FAAS empregando CHDS e MW-AD. | 62 |
| Tabela 11. Limites de detecção e quantificação obtidos pelo método proposto (CHDS) e comparativo (MW-AD). | 64 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Processo de atomização em FAAS. | 21 |
| Figura 2. Ilustração de uma lâmpada de catodo oco. | 22 |
| Figura 3. Esquema de funcionamento de um FAAS. | 23 |
| Figura 4. Esquema de um HR-CS AAS com atomização em chama. | 28 |
| Figura 5. Ilustração de um frasco de digestão <i>cold finger</i> | 31 |
| Figura 6. Ilustração dos modos de aquecimento por via condutiva e via radiação micro-ondas. | 33 |
| Figura 7. Primeira versão do CHDS com frascos de borossilicato. | 35 |
| Figura 8. Segunda versão do CHDS com frascos de quartzo. | 36 |
| Figura 9. Terceira e atual versão do CHDS com novo sistema de fechamento dos frascos (válvula) e anteparos de contenção que são utilizados durante a digestão (a) e após a digestão (b). | 37 |
| Figura 10. Parte externa frontal (a) e interna (b) do CHDS. | 37 |
| Figura 11. Foto do espectrômetro Analytik Jena contraAA 300. | 41 |
| Figura 12. Curvas analíticas para os elementos a) Fe (248,327 nm), b) Cu (324,754 nm), c) Zn (213,857 nm) e d) Mn (279,482 nm) obtidas por HR-CS FAAS com absorvância integrada a 3 pixels. | 47 |
| Figura 13. Curvas analíticas para os elementos a) Na (589,592 nm), b) K (769,597 nm), c) Mg (285,212 nm), d) Ca (422,673 nm) e e) Ca (239,856 nm) obtidas por HR-CS FAAS com absorvância integrada a 3 pixels. | 48 |
| Figura 14. Correção de fundo na linha de absorção atômica de Zn em 213,857 nm por mínimos quadrados: a) espectro do branco de digestão em CHDS; b) espectro da amostra com interferência de NO; e c) espectro corrigido por mínimos quadrados. | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 15. Representação da regeneração de HNO_3 no frasco do CHDS..... | 50 |
| Figura 16. Amostras e seus respectivos digeridos obtidos por CHDS. | 57 |
| Figura 17. Aspecto do biocarvão de eucalipto e seus digeridos empregando CHDS e HNO_3 14 mol L^{-1} e 7 mol L^{-1} | 58 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 14 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1. UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA COMO INSUMO AGRÍCOLA | 17 |
| 2.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS) | 18 |
| 2.2.1. Princípios fundamentais e funcionamento | 18 |
| 2.2.2. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) | 24 |
| 2.3. DIGESTÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE ELEMENTAR | 28 |
| 2.3.1. Digestão de amostras por via úmida: sistemas abertos e fechados. | 29 |
| 2.3.1.1. Digestão assistida por radiação micro-ondas | 32 |
| 2.3.1.2. Digestão utilizando ácidos diluídos | 33 |
| 2.3.2. O CHDS..... | 34 |
| 3. OBJETIVOS | 39 |
| 4. METODOLOGIA..... | 40 |
| 4.1. AMOSTRAS, REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO..... | 40 |
| 4.2. PRÉ-TRATAMENTO, SECAGEM E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS | 42 |
| 4.3. DIGESTÃO EM CHDS..... | 42 |
| 4.4. DIGESTÃO EM MW-AD | 43 |
| 4.5. MEDIDA DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL NA AMOSTRA DE DEJETO SUÍNO | 44 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 45 |
| 5.1. TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS..... | 45 |

| | |
|---|-----------|
| 5.2. CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA Fe, Cu, Zn, Mn, Na, K, Mg, Ca OBTIDAS EM HR-CS FAAS..... | 45 |
| 5.3. CORREÇÃO ESPECTRAL NA LINHA ATÔMICA PRINCIPAL DE Zn DEVIDO À INTERFERÊNCIA CAUSADA POR NO | 49 |
| 5.4. AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRA EM CHDS | 50 |
| 5.5. ANÁLISE VISUAL DOS DIGERIDOS OBTIDOS EM CHDS | 56 |
| 5.6. TEOR DE CARBONO RESIDUAL NOS DIGERIDOS DE DEJETO SUÍNO | 59 |
| 5.7. DETERMINAÇÃO ELEMENTAR NAS AMOSTRAS DE BIOMASSA E COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS ENCONTRADOS EM CHDS E MW-AD | 59 |
| 5.8. LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO | 63 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 65 |
| REFERÊNCIAS..... | 66 |

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos solos brasileiros apresenta alguma deficiência em sua fertilidade natural, como acidez excessiva, deficiências nutricionais, baixo nível de matéria orgânica, entre outras. Várias limitações impostas por deficiência podem ser contornadas por meio do manejo adequado, que inclui por exemplo a utilização de insumos agrícolas. Há uma grande geração de resíduos sólidos provenientes da produção agrícola, pecuária, lixo urbano, etc. A deposição destes materiais de forma inadequada pode provocar graves problemas ambientais. Com isso, há um crescente interesse na utilização de resíduos como insumos agrícolas, a fim de aprimorar as propriedades e fertilidade do solo. Para isso, além da necessidade de se avaliar a viabilidade econômica desses resíduos - como baixo custo e disponibilidade - devem ser observadas suas propriedades físico-químicas, incluindo suas composições químicas (KLEIN, 2015; NICOLELLA; DRAGONE; BACHA, 2005; ROEL, 2002)

O MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), através da Instrução Normativa nº 5 de 10 de março de 2016 e do Manual de Métodos Analíticos Oficiais Para Fertilizantes e Corretivos, estabelece teores mínimos de macronutrientes, nutrientes secundários e micronutrientes em materiais que eventualmente podem ser utilizados como substratos e remineralizadores agrícolas, como também a metodologia empregada para determinação nutricional destes materiais, respectivamente (BRASIL, 2016; BRASIL, 2017). É de grande relevância que os métodos analíticos a serem empregados sejam simples, rápidos e econômicos.

Entre os métodos utilizados para a determinação de nutrientes em amostras do setor agrícola a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*) é citada no Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos (BRASIL, 2017). Esta técnica se baseia na medida da absorção da radiação proveniente de uma fonte (radiação de comprimento de onda característico do elemento) por átomos gasosos no estado fundamental (WELZ; SPERLING, 1999). Assim como a maioria dos sistemas de introdução de amostras das técnicas espectroscópicas, a FAAS requer amostras líquidas. Portanto, as amostras que se encontram em estado sólido devem ser convertidas em soluções por meio de procedimentos de digestão via seca ou via úmida (KRUG; ROCHA, 2016; DE OLIVEIRA, 2003).

Os métodos de digestão por via úmida podem ser realizados em sistemas abertos ou fechados. Os primeiros são simples, acessíveis e amplamente conhecidos e difundidos. Porém, podem apresentar baixa eficiência, perdas por volatilização de elementos e vulnerabilidade a contaminações externas (KRUG; ROCHA, 2016). Digestões com aquecimento condutivo em sistemas fechados de média pressão foram propostos na literatura. O método de Carius, desenvolvido em 1860, foi um dos primeiros procedimentos de decomposição em frasco fechado e consistia em selar uma ampola de quartzo contendo a amostra e HNO_3 . Isso proporcionava o aumento de pressão interna no frasco quando aquecido pelos gases gerados na decomposição. Apesar de eficiente, o sistema não conseguia digerir alguns compostos orgânicos, além de ser propenso a acidentes (KRUG, ROCHA, 2016; STOEPLER, 1997). Recentemente foi comprovado que, em sistemas que utilizam HNO_3 e H_2O_2 , o resfriamento na região superior do frasco possibilita a regeneração do ácido nítrico, o que permite que o reagente regenerado continue o processo de oxidação e, no caso de sistemas fechados, reduz a pressão interna do sistema (BIZZI et al., 2014; CASTRO et al., 2009).

A utilização de ácidos concentrados muitas vezes é necessária para uma eficiente digestão da amostra (KRUG, ROCHA, 2016). No entanto, o uso de ácidos diluídos para digestão de amostras tem se tornado um atrativo devido à sua consonância com os princípios da química verde, devido à redução de resíduos, gastos com reagentes, e a geração de digeridos menos agressivos aos sistemas de introdução de amostras em equipamentos de medição (ARAÚJO et al., 2002). A aplicação de ácidos diluídos já foi investigada em vários trabalhos, apresentando resultados promissores (BARBOSA et al., 2015; BARROS et al., 2016; BIZZI et al., 2011; DA SILVA et al., 2020; GONZALEZ et al., 2009; PARDINHO et al., 2018)

Por evitar a perda de elementos voláteis e diminuir o tempo de aquecimento, a digestão em frascos fechados de alta pressão assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) é preferencialmente adotada. No entanto, esses equipamentos apresentam altos custos de aquisição e manutenção, o que constitui uma limitação para laboratórios de pequeno ou mesmo médio porte (MIRANDA, PEREIRA FILHO, GOMES NETO, 2014; HUSTED et al., 2011). O CHDS, do inglês *Conductively Heated Digestion System*, foi proposto por Miranda et al. (2014), visando oferecer uma alternativa de menor custo de aquisição e de manutenção dos sistemas MW-AD. O CHDS alia a eficiência dos sistemas fechados com a simplicidade do aquecimento

condutivo. Este sistema permite digestões a altas temperaturas e médias pressões, além de proporcionar a regeneração do ácido nítrico durante o processo por consequência da adição de H_2O_2 somado a um arrefecimento das partes superiores do tubo. Este equipamento já foi utilizado para digestão de amostras de tecidos vegetais e animais (MIRANDA, PEREIRA FILHO, GOMES NETO, 2014; MIRANDA, VIEIRA, GOMES NETO, 2014; MIRANDA et al., 2015; VIEIRA et al., 2018).

Considerando que o CHDS foi desenvolvido recentemente, o seu potencial para preparar outras classes de amostras não foi amplamente explorado, o que motivou a temática deste trabalho

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA COMO INSUMO AGRÍCOLA

A utilização de compostos de origem orgânica para melhorar as características físico-químicas do solo é uma atividade antiga. No entanto, estes materiais foram sendo substituídos ao final do século XIX por fertilizantes minerais, além da utilização de agrotóxicos e maquinários tecnológicos durante o século XX. Entre as décadas de 50 e 60, com a Revolução Verde, esta atividade foi ainda mais intensificada. No entanto, na década de 70, os efeitos negativos decorrentes da grande quantidade de fertilizantes e insumos químicos no solo começaram a ser notados, como a degradação de solos e a redução da qualidade dos alimentos e do ambiente. Tentando corrigir as consequências do uso de fertilizantes químicos, os agricultores procuraram meios de garantir a qualidade do solo por meio de insumos naturais que poderiam reciclar os nutrientes do solo, promovendo a reposição da matéria orgânica. Além da adubação verde, onde se utilizam leguminosas herbáceas, as quais promovem uma melhoria da fixação de nitrogênio no solo e reciclagem de nutrientes localizados em áreas mais profundas, a utilização de resíduos da produção vegetal também se apresenta como uma alternativa viável e sustentável (ESPÍNDOLA; GUERRA; ALMEIDA, 1997).

A utilização de resíduos orgânicos, para fins de adubação ou fertilização, produz efeitos significativamente benéficos às propriedades do solo. Estas melhorias estão relacionadas a capacidade de aeração e drenagem do solo; retenção de água; fornecimento e retenção de nutrientes, impedindo que sejam lixiviados pela ação da irrigação ou chuva; fornecimento de matéria orgânica, propiciando um ambiente adequado para crescimento de microrganismos responsáveis pela decomposição desta matéria, liberando nutrientes ao solo etc. Estes resíduos orgânicos podem ser originados de fontes vegetais (palhas, vinhaça, cascas) ou animais (esterco, ossos, sangue) (TRANI et al., 2013).

Além da utilização de resíduos orgânicos *in natura*, estes compostos também podem ser utilizados após um processo de pirólise, que é a queima de um determinado material em condições limitadas de oxigênio, a fim de produzir um material denominado biocarvão. Neste processo, ocorre um rearranjo dos átomos de carbono durante a queima, levando a um aumento da porosidade. Com isto, esses

materiais apresentam uma maior área superficial, promovendo uma maior capacidade de troca catiônica e adsorção de nutrientes. Além disso, a utilização do biocarvão pode propiciar um aumento de retenção de herbicidas em sua superfície, reduzindo as perdas por lixiviação; aumento do pH, condicionamento das propriedades físicas do solo e retenção de água (TRAZZI et al., 2018).

O MAPA estabeleceu, através da Instrução Normativa nº 5 de 10 de março de 2016 (BRASIL, 2016), as especificações e tolerâncias em materiais em que se objetiva a utilização como substratos e remineralizadores, assim como os teores mínimos dos nutrientes (cálcio, cobre, ferro, potássio, magnésio, manganês, zinco, selênio, níquel, etc) que podem ser declarados nestes materiais.

Nesse contexto, a análise química de qualquer material, seja ele orgânico ou não, se faz necessária, já que o uso inadequado pode levar a graves problemas ambientais, como a lixiviação de elevadas quantidades de nutrientes para corpos d'água, provocando sua eutrofização (FINATTO et al., 2013). Dentre as técnicas analíticas utilizadas para quantificação nutricional em amostras de origem agroindustrial está a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS).

2.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica espectroquímica muito bem conhecida e consolidada, sendo amplamente utilizada para análises inorgânicas elementares em diversos setores como alimentício, farmacêutico, agrícola, ambiental etc. No âmbito deste trabalho, a AAS foi a escolhida para a determinação de nutrientes em materiais que podem ser utilizados como insumos agrícolas para fins de condicionamento ou fertilização, como está no Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos (BRASIL, 2017).

Em seguida, serão apresentados os princípios fundamentais da AAS; seus componentes principais, enfatizando a atomização em chama; principais aplicações; e a configuração mais recente que emprega alta resolução e fonte de radiação contínua (HR-CS AAS), apresentando suas principais vantagens.

2.2.1. Princípios fundamentais e funcionamento

Até a primeira metade do século 20, a grande maioria das técnicas espectroanalíticas baseadas na emissão atômica eram preferencialmente adotadas, devido a facilidade de se identificar linhas de emissão em um ambiente não luminoso, ao invés de se identificar linhas escuras muito estreitas. Este cenário apenas começou a mudar na década de 50, com o físico australiano Alan Walsh, o qual se perguntou porque o fenômeno de absorção atômica era até então negligenciado no âmbito das análises espectroquímicas, sendo que a utilização deste fenômeno para este fim poderia oferecer grandes vantagens em relação à emissão atômica. Walsh, no entanto, afirmou que para o sucesso da técnica, uma alta resolução deveria ser aplicada (da ordem de 2 pm) se uma fonte contínua fosse utilizada. Porém, na época não havia tecnologia suficiente para isto, então Walsh propôs a utilização de uma fonte que deveria emitir uma gama estreita de linhas, como a lâmpada de cátodo oco (HCL, do inglês *hollow cathode lamp*), enquanto que o monocromador seria responsável apenas por separar a linha de interesse das outras linhas emitidas pela fonte. Além disso, Walsh também afirmou que um sistema de modulação deveria ser utilizado na fonte de radiação, a fim de negligenciar a radiação emitida pela fonte de atomização (AMORIM et al., 2008; WELZ et al, 2014).

O sucesso da técnica veio apenas em 1962, durante uma reunião com a empresa Perkin-Elmer Corporation de Norwalk, Connecticut, USA, a qual se engajou em produzir espectrômetros de AA em larga escala, o que acabou por garantir o sucesso da técnica (WELZ et al, 2014).

A AAS se baseia na absorção de radiação de comprimento de onda característico por átomos gasosos no estado fundamental, no qual os elétrons se encontram em seu mais baixo estado de energia. Max Planck, em 1900, estabeleceu que os átomos e a radiação trocavam energia através de “quanta” (pacotes de energia), absorvendo ou emitindo radiação eletromagnética com comprimento de onda muito bem definido, através da relação (ATKINS; JONES, 2012; WELZ; SPERLING, 1999):

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 1}$$

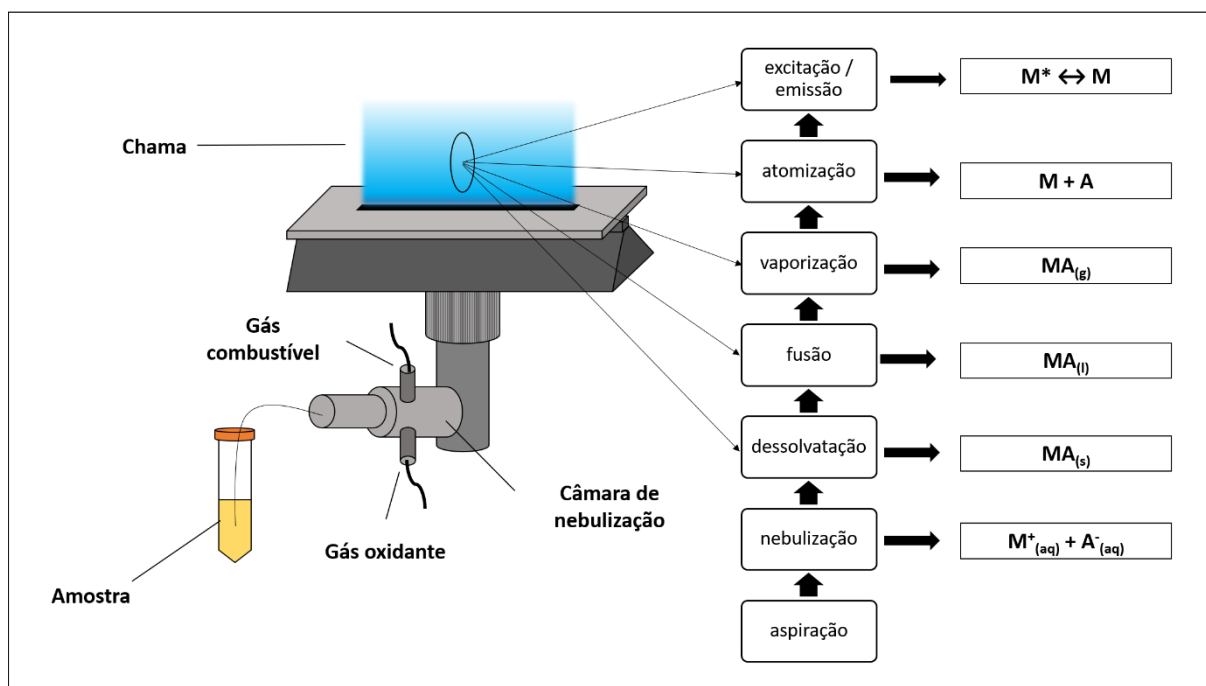
Onde, E é a energia; h , é a constante de Planck; v , é a frequência; c , a velocidade da luz no vácuo; e λ , o comprimento de onda (ATKINS; JONES, 2012).

Conforme postulado por Bohr em seu modelo atômico, estes elétrons localizados em níveis de energia específicos, ao absorver a energia (neste caso, proveniente da fonte de radiação), saltam para níveis mais energéticos, o que faz com que o átomo passe para um nível mais elevado de energia, conhecido como estado excitado. Esta energia, posteriormente, é liberada e o elétron volta ao seu nível de energia de origem (emissão) (ATKINS; JONES, 2012; BORGES; 2005; WELZ; SPERLING, 1999).

No processo de análise, o analito é vaporizado e atomizado por meio de uma chama, forno de grafite, tubo de quartzo, entre outros. Em espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*), a amostra líquida é aspirada para uma câmara de nebulização, onde é misturada com um gás combustível e um gás oxidante, de modo a formar um aerossol, sendo este destinado à chama. Na chama ocorrem os processos de dessolvatação, fusão, vaporização, e por fim, a atomização dos elementos (Figura 1) (FARRUKH, 2012; KRUG, NÓBREGA, DE OLIVEIRA, 2004).

O gás combustível mais utilizado em FAAS é o acetileno, já o ar atmosférico e o óxido nitroso são os gases oxidantes mais comumente empregados. As chamas compostas pelas misturas de ar/acetileno ($\text{ar}/\text{C}_2\text{H}_2$) e óxido nitroso/acetileno ($\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$) produzem chamas com temperaturas próximas a 2250 °C e 2850 °C, respectivamente. A escolha da composição e da proporção oxidante/combustível se dará pela eficiência de atomização do elemento a ser analisado. Uma chama redutora, onde é utilizada uma vazão maior de combustível em relação ao oxidante, favorece a atomização de elementos que podem formar óxidos refratários, enquanto que uma chama oxidante, com uma vazão maior de ar, os elementos que são mais eficientemente atomizados pela formação de óxidos, terão sua atomização favorecida (FARRUKH, 2012; KRUG, NÓBREGA, DE OLIVEIRA, 2004).

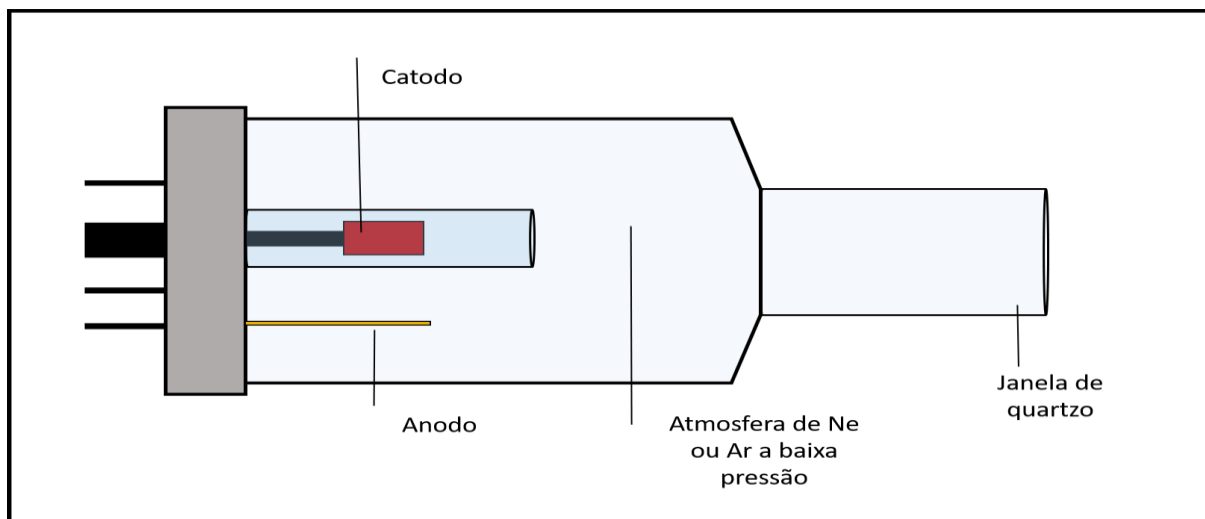
Figura 1. Processo de atomização em FAAS.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

A lâmpada (fonte) produz a radiação de comprimento de onda característico do elemento a ser analisado que, ao atingir a chama, excita o analito que se encontra no estado fundamental. Uma das principais fontes de radiação utilizadas em AAS é a lâmpada de cátodo oco. Esta lâmpada funciona através da aplicação de diferença de potencial entre um anodo (eletrodo positivo) e um catodo (eletrodo negativo) em um sistema lacrado, o qual é preenchido com um gás em baixa pressão (entre 1 a 4 torr). Quando a diferença de potencial é aplicada, o gás de preenchimento é ionizado assumindo carga positiva (cátions). Com isto, estas espécies com carga positiva são atraídas para o catodo, colidindo violentamente. O catodo é constituído do mesmo elemento que será analisado. Com a colisão, os átomos do catodo são vaporizados e são aprisionados dentro da cavidade do catodo oco. Os átomos vaporizados colidem com o gás ionizado, gerando transições eletrônicas, ocorrendo a excitação destes átomos. Uma vez excitado, o átomo emite a energia adquirida na colisão na forma de radiação eletromagnética com comprimentos de onda característicos do elemento do catodo (KRUG, NÓBREGA, DE OLIVEIRA, 2004).

Figura 2. Ilustração de uma lâmpada de catodo oco.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

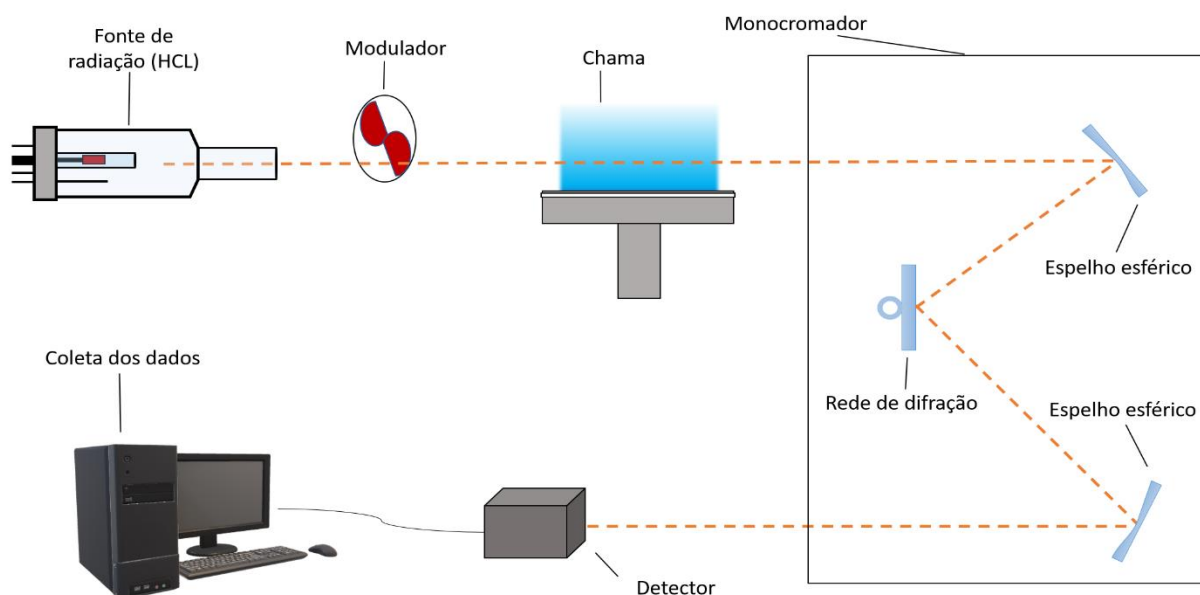
Como citado anteriormente, um dispositivo, denominado modulador, “bloqueia” a radiação proveniente da fonte, possibilitando que a radiação emitida pela chama seja subtraída da radiação total incidente no monocromador, permitindo que apenas a radiação proveniente da fonte seja medida (KRUG, NÓBREGA, DE OLIVEIRA, 2004; WELZ; SPERLING, 1999).

A radiação proveniente da fonte incide no atomizador e entra no sistema monocromador, o qual é responsável por selecionar a linha de interesse. O monocromador é constituído por um sistema de espelhos e lentes, os quais irão focalizar a radiação; elementos com a função de decompor a radiação como prismas ou lentes de difração, podendo estes serem utilizados de forma conjunta; e fendas de entrada e saída de 0,2 a 2 nm. Um dos monocromadores frequentemente utilizados em AAS é o sistema Czerny-Turner. Neste sistema, a radiação incidida é focalizada na rede de difração por meio de um espelho esférico. A grade apresenta um sistema de rotação que permite ajustar o ângulo de reflexão e incidência. A radiação decomposta é direcionada a outro espelho esférico e, posteriormente, para a fenda de saída (FARRUKH, 2012; LAU, 2001; WELZ; SPERLING, 1999).

Por fim, a energia luminosa da linha selecionada no monocromador chega ao detector, que transformará esta energia em um sinal elétrico que será amplificado e medido. O detector pode ser um fotomultiplicador, utilizado em espectrômetros mais antigos, ou um detector de estado sólido (CCD, do inglês *coupled-charge device*),

similar aos encontrados em câmeras digitais. (FARRUKH, 2012; WELZ; SPERLING, 1999).

Figura 3. Esquema de funcionamento de um FAAS.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

A técnica é regida pela Lei de Lambert-Beer, que estabelece que a radiação absorvida é linearmente proporcional à concentração do analito na amostra (AMAIS; ROCHA, NÓBREGA, 2016; BORGES et al., 2005; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). A intensidade da radiação absorvida é determinada através da equação 2:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = abc \quad \text{Equação 2}$$

Aonde A é a absorvância; T , a transmitância; I_0 e I , respectivamente, a intensidade da radiação incidente no atomizador e a radiação não absorvida pelos átomos; a , a constante de proporcionalidade ou absorvidade; b , o comprimento do caminho óptico percorrido pela radiação no atomizador; e c , a concentração do analito na amostra (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Em comparação com as técnicas de emissão atômica, a AAS apresenta algumas vantagens com relação ao custo operacional e de aquisição, facilidade de

operação e redução do risco de interferências espectrais (sobreposição de linhas no espectro), devido a menor quantidade de linhas disponíveis (AMORIM et al, 2008).

2.2.2. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)

No início do desenvolvimento da AAS em 1952, Alan Walsh afirmou que para registrar um espectro utilizando uma fonte contínua, seria necessária uma resolução de aproximadamente 2 pm. No entanto, isto estava além da capacidade tecnológica dos monocromadores da época. Apesar do sucesso da AAS utilizando fontes de linhas (LS AAS), outros pesquisadores deram continuidade aos estudos envolvendo a utilização de uma fonte contínua em AAS, levando em consideração que as lâmpadas de cátodo oco apresentavam instabilidade ou baixa energia e que alguns elementos, como os terras-raras, estarem indisponíveis para serem utilizados nestas lâmpadas. Além disso, a necessidade de se utilizar uma lâmpada específica para cada elemento tornava a técnica tediosa, sendo essa uma das principais desvantagens quando comparada as técnicas que utilizam emissão atômica. Outro ponto é que em LS AAS, a informação espectral é limitada, devido aos estreitos intervalos espectrais emitidos pela fonte de radiação. No entanto, a medida da linha analítica pode ser afetada não somente por outros átomos, mas também por moléculas diatômicas que interferem no processo de medição. Estas interferências são chamadas de fundo, e apesar do desenvolvimento de estratégias para correção do espectro, como lâmpadas de deutério, pulso de alta corrente na fonte primária (Smith-Hieftje), e efeito Zeeman, isto deixava os equipamentos mais complexos e, conseqüentemente, mais caros (AMORIM et al., 2008; BORGES et al., 2005; WELZ et al., 2006; WELZ et al, 2003; WELZ; SPERLING, 1999).

Entretanto, os instrumentos construídos nos estudos utilizando uma fonte contínua apresentaram alguns problemas. Apesar de uma fonte contínua poder emitir radiação com comprimentos de onda que vão desde o visível até o ultravioleta (UV), quando se utiliza um monocromador que opera em média resolução, a sensibilidade, a linearidade das curvas de calibração são prejudicadas, além de uma maior suscetibilidade à interferência do sinal de fundo. Estes efeitos são explicados pela largura da linha emitida pela fonte contínua isolada pelo monocromador, as quais são maiores que as apresentadas pelas fontes de linha. Fontes contínuas mais intensas,

como as lâmpadas de arco curto de xenônio, devido a sua instabilidade, geram ruído na linha base e prejudicam os limites de detecção. A intensidade das fontes contínuas também diminui abaixo dos 280 nm (AMORIM et al., 2008; HARNLY, 1999).

Devido às dificuldades encontradas no emprego de uma fonte contínua em AAS, até a metade da década de 60 foram desenvolvidas HCLs multielementares. No entanto, estas lâmpadas apresentavam problemas com relação a instabilidade de emissão, baixa sensibilidade e necessidade de apresentarem elementos com propriedades similares em um conjunto fixo de condições operacionais (SNEDDON; FARAH; FARAH, 1993)

Portanto, para o sucesso da transição do uso das fontes de linhas para as fontes contínuas, não bastaria apenas que fossem substituídas, sendo necessária uma nova configuração de equipamento (WELZ et al, 2003).

O primeiro instrumento multielementar foi desenvolvido por Harnly et al. (1979), denominado SIMAAC (do inglês, *Simultaneous Multielement Atomic Absorption Continuum*), operando com uma lâmpada de arco curto de xenônio como fonte de radiação, um policromador Echelle, permitindo a análise de 16 elementos de forma simultânea. Porém, a utilização de um monocromador de alta resolução diminui a intensidade da radiação emitida, se fazendo necessária uma maior intensidade das fontes contínuas para obtenção de limites de detecção comparáveis àqueles obtidos pelas fontes de linha (BARROS, 2016).

Em 1996, o grupo de pesquisa liderado por Helmut Becker-Ross do Instituto de Espectroquímica e Espectroscopia Aplicada (ISAS, do inglês *Institute for Spectrochemistry and Applied Spectroscopy*), Berlim, Alemanha, propuseram uma nova concepção do espectrômetro operando com uma fonte contínua, sendo este o mais próximo dos equipamentos utilizados atualmente. Este equipamento consiste em uma lâmpada de arco curto de xenônio operando em modo *hot-spot*; um monocromador duplo de alta resolução, apresentando um prisma e uma rede de difração Echelle, e um detector CCD (BORGES et al., 2005; HEITMANN et al., 1996; WELZ et al., 2014).

A lâmpada de arco curto de xenônio operando em modo *hot-spot* fez com que a intensidade da radiação emitida na região do UV fosse aumentada (HEITMANN et al., 1996). Diferente das lâmpadas de arco curto comuns, as lâmpadas operando no modo *hot-spot*, com uma potência de 300 W, distância de 1 mm entre os eletrodos de tungstênio, e pressão interna de 15 bar com a lâmpada fria, se caracterizam pelo

surgimento de um plasma muito pequeno próximo à superfície do catodo, atingindo uma temperatura próxima de 10000 K, e emitindo uma faixa contínua de 190 a 850 nm. Apesar dos arcos serem instáveis, um sistema controlado por computador move um espelho que corrige a direção da radiação emitida, permitindo que o feixe de radiação esteja sempre alinhado ao centro do atomizador e à entrada do monocromador (BORGES et al., 2005; WELZ et al, 2006).

Após passar pelo atomizador, a radiação focalizada por um espelho elíptico entra no monocromador duplo de alta resolução denominado DEMON (do inglês, *Double-Echelle Monochromator*). O feixe é, primeiramente, incidido em um prisma que atua como um pré-dispersor, onde a parte de intervalo espectral de interesse será selecionada. Esta pequena parte do espectro é incidida por uma fenda intermediária, onde também há uma lâmpada de neônio posicionada a frente da fenda, com a função de estabilizar os comprimentos de onda. Esta fenda é a entrada da rede de difração Echelle. Quando a radiação incide na rede de difração, o intervalo espectral selecionado é espalhado com uma dispersão muito maior, como se a rede de difração funcionasse como uma lupa. A seleção do comprimento de onda é realizada pela rotação do prisma e da rede de difração em posições pré-ajustadas por meio de motores de passos. (BORGES et al., 2005; WELZ et al., 2006).

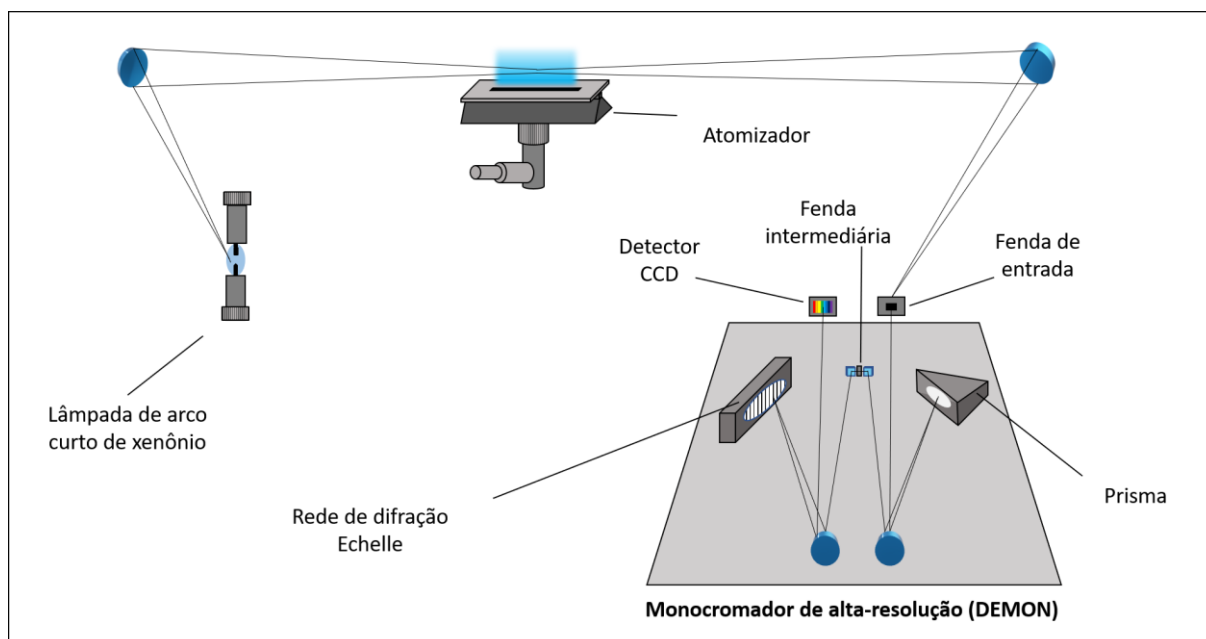
Finalmente, a radiação com comprimento de onda já selecionado chega ao detector CCD. Este detector equipado com 512 pixels, cada um com um amplificador individual, sendo 200 deles utilizados para fins analíticos, os quais recebem a radiação e lidos de forma simultânea. Isto permite que ± 200 pm na região UV, e ± 500 pm na região visível possam ser lidos em torno da linha analítica selecionada. Isto possibilita que o espectro possa ser visualizado pelas dimensões absorvância *versus* tempo; absorvância *versus* comprimento de onda; e a absorvância em função do tempo e do comprimento de onda (BORGES et al. 2005; WELZ et al, 2006; WELZ et al., 2003).

Para correção do fundo espectral em HR-CS AAS, o analista pode: i- selecionar os pixels vizinhos da linha espectral que não apresentem linhas de absorção de forma manual; ii- utilizar o sistema de correção do equipamento. Variações nas intensidades de radiação que sejam iguais em todos os pixels serão corrigidas automaticamente, que inclui oscilações na intensidade de radiação emitida pela fonte de radiação e absorções do fundo contínuas no intervalo espectral. No entanto, após a correção automática do fundo pelo método de correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC, do inglês *Least-square background correction*) (WELZ et al., 2014), obtêm-se

a absorção atômica do analito. Geralmente, absorções atômicas de outros elementos concomitantes na janela espectral não causam grandes problemas devido à alta resolução do monocromador DEMON. No entanto, as vezes podem haver elementos concomitantes que apresentam linhas de absorção que sobrepõem a linha atômica do analito, causando uma interferência espectral, que não é corrigida pelo LSBC, porém pode ser corrigida através de uma relação entre a linha interferente e outra linha do elemento presente na mesma janela espectral. Por exemplo, existe uma linha de ferro em 213,859 nm que interfere na linha atômica principal de zinco em 213,856 nm, a qual não é corrigida pela correção de fundo. No entanto, a presença de uma segunda linha de ferro na mesma janela espectral em 213,970 nm, permite que, através de uma relação entre as duas linhas, que permanece constante se as duas linhas estiverem dentro da faixa linear de calibração, o analista possa calcular qual a absorbância da linha interferente, através da medição da segunda linha em 213,970 nm, e subtrair o valor obtido da absorbância de zinco na linha espectral (BORGES et al., 2005; WELZ et al., 2003).

No método de correção por LSBC, um espectro de referência (sem a presença do analito e no intervalo espectral selecionado) é gerado e salvo pelo programa de controle do equipamento. Este espectro de referência será subtraído do espectro da amostra (que contém o analito), por meio de um algoritmo de mínimos quadrados. O que se obtém após este processo, é o espectro contendo apenas o sinal analítico (BORGES et al., 2005; OLIVEIRA, 2010).

Figura 4. Esquema de um HR-CS AAS com atomização em chama.



Fonte: Elaborada pelo autor com base em Welz et al. (2006).

Algumas das vantagens da HR-CS AAS, em relação à LS AAS, são: a obtenção de um maior número de informações na vizinhança da linha selecionada; a necessidade de apenas uma lâmpada como fonte de radiação; possibilidade de determinações multielementares; possibilidade de armazenar um espectro de referência para ser utilizado para correção do fundo espectral por mínimos quadrados; entre outros (BORGES et al., 2005).

2.3. DIGESTÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE ELEMENTAR

Somente poucas técnicas espectroquímicas permitem a análise direta de amostras, entre elas a fluorescência de raios-X (XRF, do inglês *X-Ray Fluorescence*), espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS, do inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), e espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GFAAS, do inglês *grafite furnace AAS*). No entanto, as principais técnicas espectroquímicas de análise inorgânica elementar (FAAS, ICP-OES e ICP-MS) empregam majoritariamente sistemas de introdução de amostras líquidas (DE OLIVEIRA, 2003; KRUG; ROCHA, 2016). Para amostras no estado sólido, torna-se necessário decompor/solubilizar a amostra (HOENIG; DE KERSABIEC, 1996; HSEU, 2004). Este processo é chamado de digestão. No entanto,

o preparo de amostras se apresenta como a principal fonte de erros em toda a sequência analítica (cerca de 30%), além de demandar cerca de 60% do tempo gasto em uma análise. Com isso, os pontos que são visados em um método de digestão são: homogeneização da amostra, obtenção de resultados precisos e exatos, baixo consumo de reagentes, diminuição do tempo, da geração de resíduos, e do risco de contaminação (DE OLIVEIRA, 2003).

A partir disto, é possível afirmar que o preparo de amostra é uma etapa crucial em uma análise, que se realizado de forma inadequada pode prejudicar significativamente os resultados. Não há um método único de digestão que seja universal para todas as amostras; portanto, a seleção do método deve ser realizada de forma independente para cada amostra (HOENIG; DE KERSABIEC, 1996). Para a seleção do método devem ser considerados alguns fatores como: o nível de contaminação introduzido ao longo da digestão; a completa recuperação do analito na amostra e sua reprodutibilidade; o tempo demandado; fatores econômicos como consumo de reagentes, custo de equipamentos etc (RODUSHKIN; RUTH; HUHTASAARI, 1999).

Dentre os principais métodos utilizados, estão os métodos por via seca e os métodos por via úmida (HOENIG; DE KERSABIEC, 1996). Na via seca, a amostra é submetida a altas temperaturas (450-550 °C) para retirada da matéria orgânica (combustão) como também realizar a fundição de compostos (fusão). Os métodos por digestão em via úmida podem ser realizados em sistemas abertos (pressão atmosférica) e em sistemas fechados com frascos pressurizados (DE OLIVEIRA, 2003).

2.3.1. Digestão de amostras por via úmida: sistemas abertos e fechados.

Os métodos de decomposição por via úmida são caracterizados pela utilização de ácidos minerais oxidantes, utilizados sozinhos ou combinados com outros ácidos ou oxidantes (como peróxido de hidrogênio, H_2O_2), em ambiente aquecido via condutiva, radiação ultrassônica, ultravioleta ou micro-ondas. Dentre os ácidos utilizados para decomposição de matrizes orgânicas, estão o ácido nítrico (HNO_3), sulfúrico (H_2SO_4) e perclórico ($HClO_4$). O ácido fluorídrico (HF) também pode ser empregado para solubilizar compostos de silício que eventualmente estejam

presentes na matriz (FLORES et al. 2007; HOENIG; DE KERSABIEC, 1996; DE OLIVEIRA; 2003; KRUG; ROCHA; 2016).

O HNO_3 , o ácido mais utilizado para digestão de amostras orgânicas em análises inorgânicas em espectrometria atômica, além de atuar na solubilização dos analitos pela formação de nitratos solúveis em água, também tem a capacidade de oxidar a matéria orgânica. Também apresenta a vantagem de ser facilmente encontrado com alto grau de pureza (HOENIG; DE KERSABIEC, 1996; KORN et al., 2008). No entanto, apresenta baixo potencial de oxidação abaixo dos 200 °C. Isto torna necessária a utilização conjunta com outros ácidos, como H_2SO_4 , HClO_4 ou outros agentes oxidantes, como H_2O_2 , principalmente quando se trabalha em pressão ambiente (FLORES et al, 2007; KNAPP, 1991; KRUG, ROCHA, 2016).

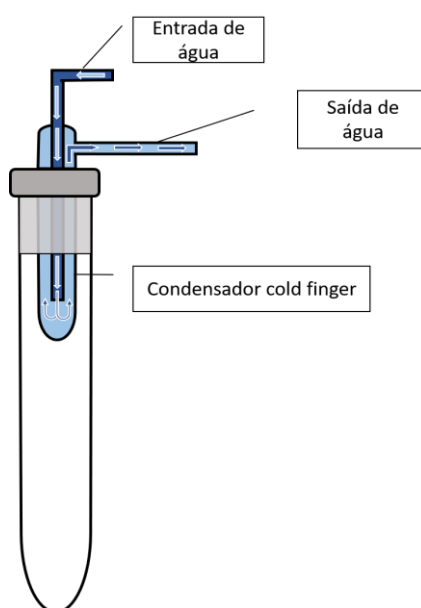
Em sistemas abertos, a digestão por via úmida pode ser realizada pela utilização de ácidos somada a um aquecimento realizado via manta, bloco ou chapa de aquecimento, como também forno, radiação micro-ondas etc. Neste sistema, a eficiência de digestão fica limitada à temperatura de ebulição do ácido em pressão atmosférica, sendo necessário, muitas vezes, utilizar os ácidos de forma combinada. As vantagens apresentadas pelos sistemas estão relacionadas ao baixo custo de aquisição dos equipamentos e a capacidade de se utilizar elevadas massas de amostras (DE OLIVEIRA, 2003; KORN et al, 2008; KRUG, ROCHA, 2016).

No entanto, desvantagens como baixa eficiência, necessidade de supervisão constante, alto consumo de reagentes que são evaporados durante a digestão, risco de contaminação e perda de elementos voláteis devido ao aquecimento são características desses métodos (DE OLIVEIRA, 2003; KRUG; ROCHA; 2016).

Visando contornar as desvantagens apresentadas em sistemas abertos com relação a perda de analitos voláteis e o alto consumo de reagentes, foi proposto um sistema que opera em pressão atmosférica, mas não necessariamente aberto. Este sistema é denominado *cold finger* e apresenta uma tampa que permite a inserção de um aparato que funciona como um condensador. Neste aparato, sua superfície é resfriada pela circulação de água em seu interior. Com o aquecimento, gases são gerados, porém são condensados na superfície resfriada do condensador, permitindo que analitos que possam ser volatilizados durante a digestão retornem para a solução. Além disso, os ácidos utilizados, e que também são evaporados durante a digestão, retornam para a solução e para o processo de decomposição da amostra, não sendo necessária uma nova adição do reagente. As desvantagens apresentadas por este

método estão relacionadas ao longo período de digestão comparado aos outros métodos e a alta concentração ácida nos digeridos. No entanto, esta última pode ser corrigida através de diluições da solução produzida, como também preparar soluções padrões para as curvas de calibração com a mesma concentração do ácido utilizado na digestão, evitando o efeito de matriz durante as medidas (FERREIRA et al., 2013; VIEIRA, 2016).

Figura 5. Ilustração de um frasco de digestão *cold finger*.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

O primeiro sistema de digestão de amostras com matrizes orgânicas operando em sistema fechado foi proposto por G. L. Carius, em 1860. O sistema proposto empregou ácido nítrico concentrado e uma ampola de quartzo protegido por uma parede reforçada, atingindo uma temperatura de 300 °C (STOEPLER, 1997; KRUG; ROCHA, 2016). Além deste método, também foi criado um sistema utilizando tubos de politetrafluoretileno (PTFE) que apresentavam uma tampa que, quando a pressão do frasco era excedida, permitia a saída dos gases, aliviando a pressão interna. Estes frascos eram envoltos por uma parede de aço, permitindo atingir uma temperatura em torno de 180°C (KRUG; ROCHA, 2016; VIEIRA, 2016).

Nos sistemas empregando frascos fechados, as principais desvantagens inerentes aos sistemas abertos podem ser contornadas. Com o frasco selado, somado ao aquecimento, há um aumento da pressão interna do sistema, contribuindo para um

aumento do ponto de ebulição dos reagentes. Dado que a eficiência de digestão é fortemente dependente da temperatura alcançada na solução, em sistemas fechados, a capacidade de decomposição da matéria orgânica torna-se mais alta. Além disso, em temperaturas mais altas, as colisões entre as espécies se tornam mais numerosas, devido ao aumento da energia de movimento térmico das espécies, diminuindo o tempo necessário para a digestão do material. Como o frasco é selado, o sistema apenas troca calor com o ambiente externo, enquanto que em sistemas abertos, o sistema troca, além do calor, matéria. Com isso, não há perdas por volatilização dos reagentes utilizados na digestão, diminuindo o consumo de ácidos, evitando também a perda de analitos voláteis, e reduzindo o risco de contaminação. (ATKINS; JONES, 2012; DE OLIVEIRA, 2003; KRUG; ROCHA, 2016; STOEPLER, 1997).

2.3.1.1. Digestão assistida por radiação micro-ondas

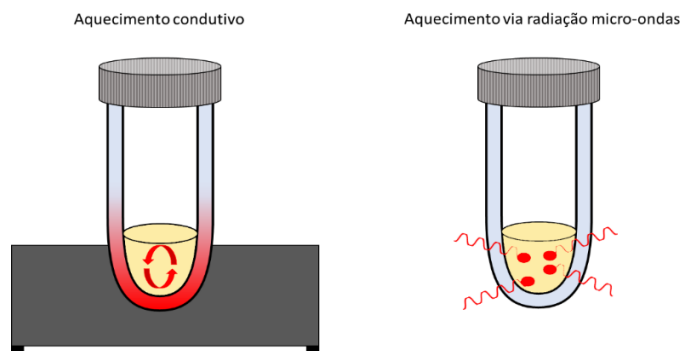
Diferente do aquecimento condutivo, em que a superfície aquece o frasco, e este aquece a solução, na utilização da radiação micro-ondas, a solução é diretamente aquecida. Isto é possível devido a fenômenos, como a migração de íons presentes na solução e a rotação de dipolos, que ocorrem devido ao campo magnético oscilante empregado. A radiação micro-ondas é uma radiação eletromagnética, não ionizante, com uma faixa de frequência de 0,3 a 300 GHz. Em fornos de laboratório e para uso doméstico, a radiação micro-ondas utilizada apresenta frequência de 2450 MHz (DE OLIVEIRA, 2003; KRUG; ROCHA, 2016).

A migração iônica acontece pela aplicação de um campo elétrico oscilante fazendo com que íons de carga oposta se movam na solução. Os íons de cargas diferentes se chocam durante o movimento, liberando esta energia na forma de calor. A migração de dipolos está relacionada à orientação das moléculas polares do solvente. Quando o campo elétrico é aplicado, as moléculas se orientam na direção deste campo, o qual apresenta resistência, dissipando a energia na forma de calor. No entanto, quando o campo é retirado, os dipolos retornam ao seu estado não alinhado, fazendo com que a energia também seja liberada na forma de calor (KRUG; ROCHA, 2016).

Há várias formas de aplicação da radiação micro-ondas, as quais podem ser em um forno multimodo, através de uma cavidade onde a radiação é focalizada

(NÓBREGA et al., 2002) ou através de uma de câmara única de reação (SRC-UltraWave™) (MULLER et al., 2016).

Figura 6. Ilustração dos modos de aquecimento por via condutiva e via radiação micro-ondas.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

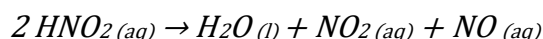
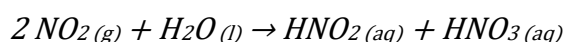
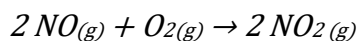
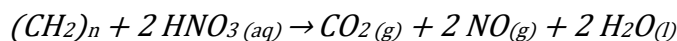
Há um vasto número de trabalhos na literatura que utilizam a digestão assistida por radiação micro-ondas em frasco fechado para diversas aplicações. Esta técnica tem sido amplamente usada devido a rapidez de aquecimento da amostra e, no caso de frascos fechados, a diminuição do risco de contaminações e perda de analitos voláteis. No entanto, estes equipamentos apresentam um alto custo de aquisição e de manutenção, sendo estes fatores um empecilho para laboratórios de pequeno e médio porte (ARAÚJO et al., 2002; KORN et al, 2008; MIRANDA; PEREIRA-FILHO; GOMES NETO, 2014).

2.3.1.2. Digestão utilizando ácidos diluídos

Os métodos digestão por via úmida sempre contaram com a utilização de ácidos minerais oxidantes concentrados. De fato, a implementação de ácidos concentrados se torna necessária para a decomposição total de amostras. No entanto, grandes volumes de ácidos podem levar a problemas que estão relacionados com o alto teor de acidez dos digeridos e altos brancos analíticos, resultando em maiores limites de detecção e quantificação. Em consonância com a química verde, a utilização de ácidos diluídos tem se tornado um grande atrativo para contornar os problemas anteriormente citados (PARDINHO et al., 2018; STEWART; OLESIK, 1998).

Apesar do potencial de oxidação ser reduzido com a utilização de ácidos diluídos, a capacidade de decomposição da matéria orgânica irá depender da regeneração do ácido no momento da digestão. Para isso, se torna indispensável a presença de O₂ no meio reacional, que pode ser proveniente do ar atmosférico, O₂ pressurizado e peróxido de hidrogênio (BIZZI et al., 2014).

A utilização de peróxido de hidrogênio, além de atuar como um componente auxiliar oxidante para decomposição da matéria orgânica, ajuda no fornecimento de O₂ no meio reacional. Com sua decomposição em torno de 125 °C, H₂O e O₂ são liberados no interior do frasco de digestão. A decomposição da matéria orgânica pelo ácido nítrico, considerando este estando diluído, produzirá NO, o qual irá reagir com o O₂ fornecido pela decomposição do peróxido de hidrogênio, formando NO₂. Este gás, posteriormente, reagirá com H₂O para produzir HNO₃ novamente, como também HNO₂. O HNO₂ irá se decompor em NO₂ e NO, voltando para o processo de regeneração, enquanto que o HNO₃ volta para o processo de decomposição da amostra. As reações envolvendo a regeneração do ácido nítrico podem ser observadas abaixo (GONZALEZ et al., 2009; KRUG; ROCHA, 2016):



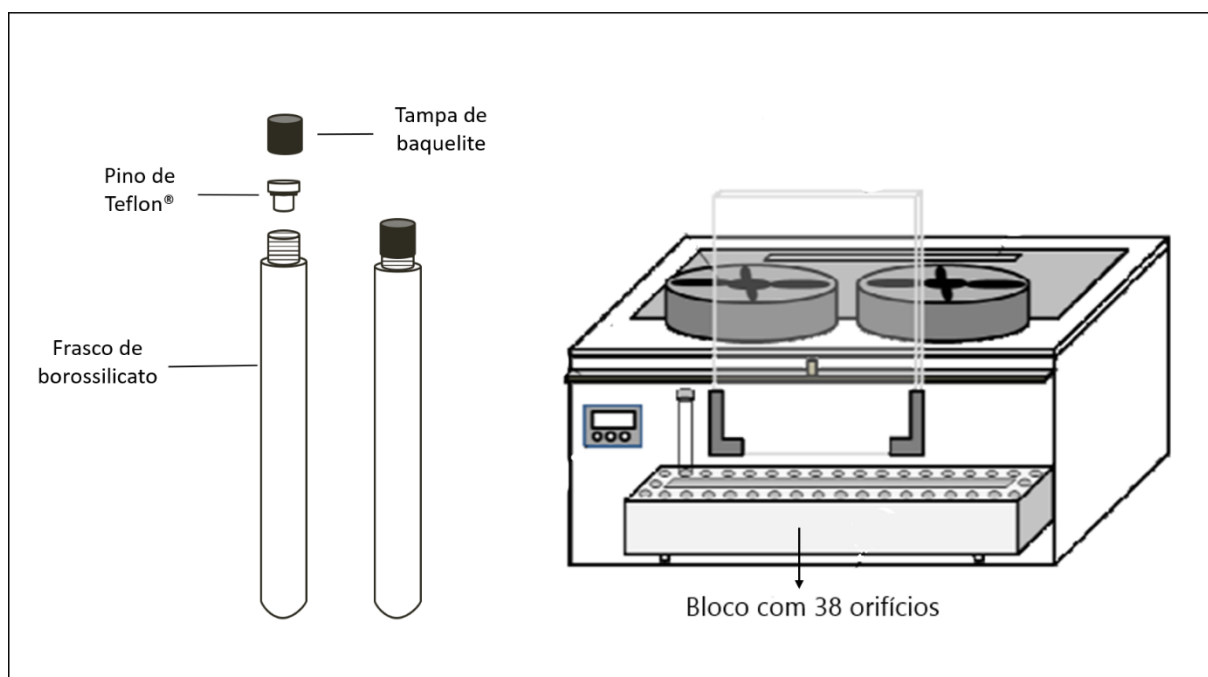
2.3.2. O CHDS

Em 2014, Miranda, Pereira Filho e Gomes Neto (2014a), tendo em mente a eficiência dos sistemas fechados e o baixo custo dos digestores que trabalham em aquecimento condutivo, desenvolveram um sistema de digestão assistido por aquecimento condutivo em frasco fechado, denominado CHDS (do inglês, *Conductively Heated Digestion System*).

No início, o digestor consistia em um bloco de alumínio com 38 orifícios, um gabinete de aço coberto por polipropileno com ventiladores no topo para auxílio do arrefecimento, um programador de temperatura e frascos de borossilicato. No primeiro trabalho (MIRANDA, PEREIRA FILHO, GOMES NETO, 2014), os autores realizaram a digestão de plantas para análise elementar em ICP-OES. O bom desempenho deste

sistema foi avaliado por meio de materiais de referência certificados e de método comparativo empregando digestão em forno micro-ondas. (MIRANDA, PEREIRA FILHO, GOMES NETO, 2014).

Figura 7. Primeira versão do CHDS com frascos de borossilicato.

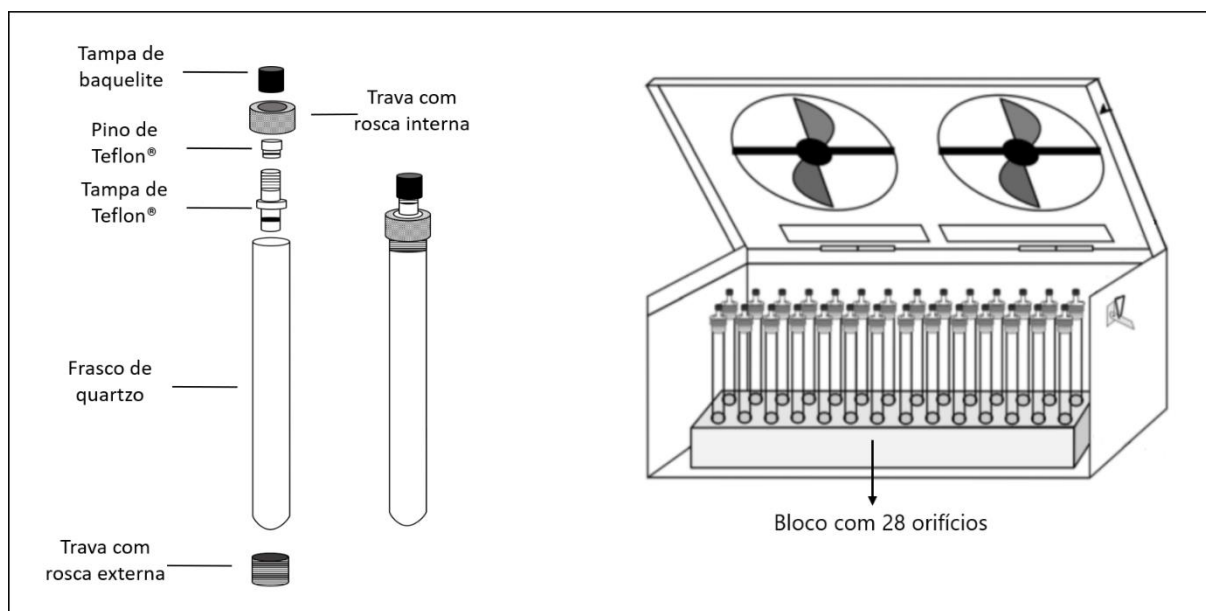


Fonte: Adaptada de Miranda, Pereira Filho e Gomes Neto, 2014.

No mesmo ano, o CHDS foi aprimorado e passou por modificações em seu bloco e seus frascos. Os frascos de borossilicato foram substituídos por frascos de quartzo, com o objetivo de reduzir os limites de detecção, visto que vidros de borossilicato apresentam em suas composições altas concentrações de Al, B, Na, Si, Fe, Mg, etc). Nesta versão dos frascos, foram desenvolvidas uma tampa de Teflon® e duas peças de alumínio que trabalham com um sistema de rosca, sendo que uma é inserida pela parte inferior do tubo e apresenta rosca externa, e outra que é colocada pela parte superior, após a inserção da tampa de Teflon®, apresentando rosca externa. Estas peças são responsáveis por fixar a tampa no frasco. O pino de Teflon® e a tampa de baquelite utilizados na versão anterior dos frascos foram mantidos, sendo fixadas na nova tampa de Teflon®. Com a modificação dos frascos, o bloco digestor passou a ter 28 orifícios (Figura 8). Esta versão foi utilizada para determinação elementar em folhas de cana-de-açúcar por ICP-OES (MIRANDA et al., 2014); e chocolate em pó, leite em pó e café solúvel por HR-CS FAAS (MIRANDA et

al. 2015). Novamente, o digestor se mostrou muito eficiente e para análise elementar destas amostras.

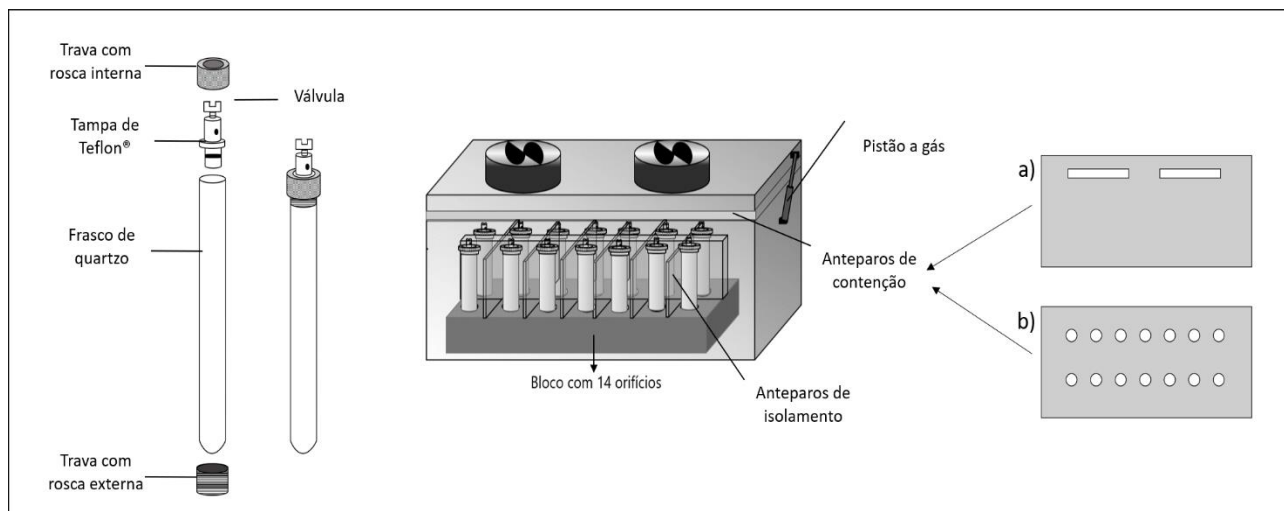
Figura 8. Segunda versão do CHDS com frascos de quartzo.



Fonte: Adaptada de Miranda et al., 2015.

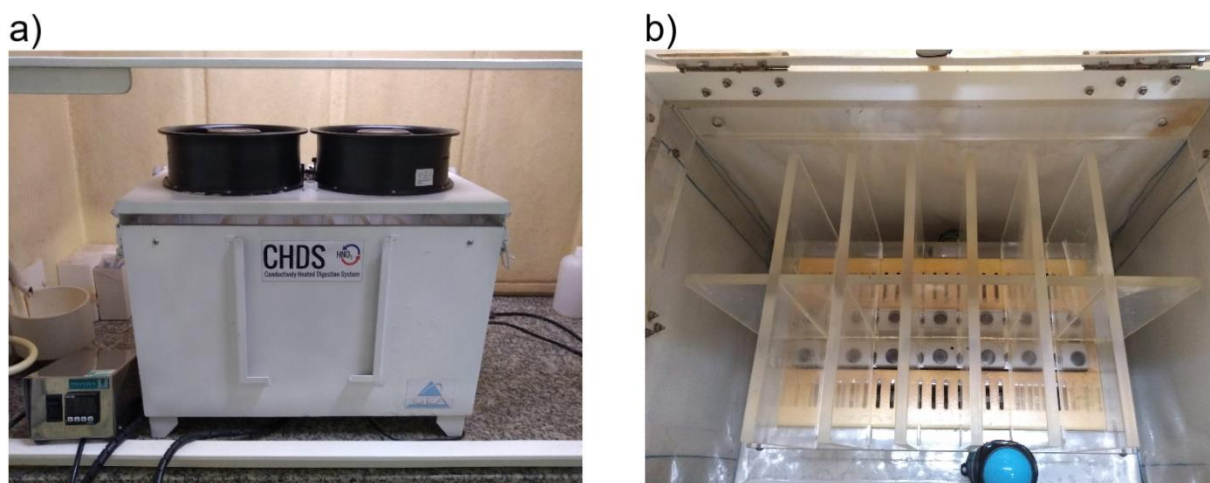
Em 2016 o bloco digestor passou por outra modificação, passando a ter 14 orifícios (VIEIRA, 2016). Isto se deu pela implementação de anteparos de isolamento de acrílico colocados entre os orifícios do bloco, com o objetivo de evitar que, no caso de uma eventual elevação da pressão e estouro de um frasco, os outros frascos não fossem comprometidos. Nesta versão, o sistema de vedação também foi alterado. O pino e a tampa de baquelite deram lugar a uma válvula que funciona com um sistema de rosca. A implementação desta válvula permitiu que o fechamento e a abertura do sistema pudessem ser realizados sem que o analista entrasse em contato direto com o frasco pressurizado. Dois pistões a gás também foram implementados na tampa do gabinete, facilitando sua abertura e impedindo que a tampa se feche de forma brusca (VIEIRA, 2016; VIEIRA et al. 2018).

Figura 9. Terceira e atual versão do CHDS com novo sistema de fechamento dos frascos (válvula) e anteparos de contenção que são utilizados durante a digestão (a) e após a digestão (b).



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Figura 10. Parte externa frontal (a) e interna (b) do CHDS.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Durante a digestão, um anteparo de acrílico é colocado acima dos frascos de digestão para proteger o ambiente externo de um eventual vazamento de vapores (Figura 9a). Após a digestão, outro anteparo de acrílico com 14 orifícios é colocado no mesmo lugar. Os orifícios se encontram na mesma posição em que os orifícios do bloco estão. Isto permite que um aparato seja acoplado a válvula da tampa de Teflon® dos frascos e, ao se girar a válvula em sentido anti-horário, esta irá subir, permitindo que a pressão escape por um orifício na parte lateral da tampa (Figura 9). Esta última

versão foi utilizada para preparar amostras de carnes (fígado, músculo, rim) para determinação elementar em ICP-OES e ICP-MS (VIEIRA, 2016; VIEIRA et al. 2018).

3. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é aplicar o CHDS para o preparo de amostras de biomassa, biocarvão, farinha de concha, farinha de osso, dejetos de suíno, solo e rocha, para determinação de Fe, Cu, Zn, Mn, Na, K, Mg e Ca por HR-CS FAAS. Como objetivo secundário, pretende-se avaliar a utilização de ácido nítrico diluído para digestão das amostras em CHDS.

4. METODOLOGIA

4.1. AMOSTRAS, REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO

As amostras de dejetos suíno foram coletadas na Fazenda Nossa Senhora da Conceição, localizada no município de Pirassununga, São Paulo. As amostras de farinha de ossos e farinha de conchas foram obtidas no comércio local da cidade de Dois Córregos, São Paulo. As amostras de bucha vegetal, folhas e galhos de eucalipto e biocarvão de bananeira e de eucalipto já se encontravam disponíveis no laboratório do grupo de pesquisa.

Três materiais de referência certificados foram selecionados para avaliação da exatidão do método proposto em CHDS: NIST SRM 1515 *Apple Leaves*; NIST SRM 120c *Florida Phosphate Rock*; e NIST SRM 2709a *San Joaquin Soil*.

As soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada de alta pureza produzida em um sistema de purificação GEHAKA Master System MS2000 ALL (18,2 MΩ cm).

Para as digestões das amostras e preparo das soluções analíticas, foram utilizados HNO₃ 65% m/m (Merck, Darmstadt, Alemanha) e H₂O₂ 30% m/v (Fluka™, Honeywell, Seelze, Germany).

As soluções analíticas (0,2 – 5,0 mg L⁻¹ Fe, 0,1 – 1 mg L⁻¹ Mg, 1 – 15 mg L⁻¹ Ca (linha 422,673 nm), 10 – 100 mg L⁻¹ Ca (linha 239,856), 0,1 – 2 mg L⁻¹ K; 0,1 – 2 mg L⁻¹ Na, 0,1 – 2 mg L⁻¹ Cu, 0,1 – 2 mg L⁻¹ Zn e 0,1 – 2 mg L⁻¹ Mn), foram preparadas por diluição dos respectivos padrões espectroscópicos monoelementares (SpecSol, São Paulo, Brasil) e acidificadas a 5% (v/v) HNO₃.

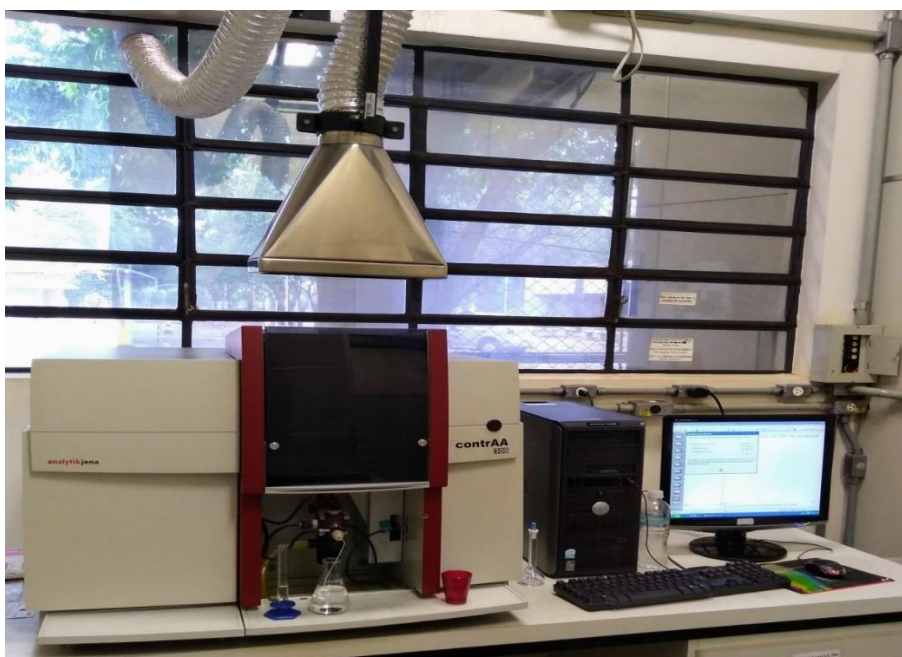
Solução estoque de lantânio 50 g L⁻¹ foi preparada por dissolução de aproximadamente 29,3 g de La₂O₃ (Merck, Darmstadt, Alemanha) em 125 mL de HCl 37% m/m (Spectrum, Gardena, USA) e diluição a 500 mL com água deionizada.

Todas as vidrarias e frascos utilizados foram previamente descontaminados em banho ácido (HNO₃ 10% v/v) por no mínimo 24 h e lavados com água deionizada antes do uso.

Um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em chama Analytik Jena, modelo contrAA 300 (Figura 10), equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio, operando em modo *hot-spot* como fonte

de radiação foi utilizado. Os parâmetros operacionais do HR-CS FAAS são mostrados na Tabela 1. Todas as medidas foram feitas em triplicata, empregando área de integração equivalente a 3 pixels (pixel central ± 1).

Figura 11. Foto do espectrômetro Analytik Jena contrAA 300.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Nas digestões, foram utilizados: 1) O CHDS – (*Registro de Patente BR1020130228249, Instituto Nacional da Propriedade Industrial*); 2) forno micro-ondas Anton Paar, modelo Multiwave (Graz, Áustria) munido de 6 frascos de quartzo, utilizado como método comparativo.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais do HR-CS FAAS utilizados para determinar os macro e micronutrientes selecionados nas amostras.

| Elemento | Linha atômica (nm) | Vazão de acetileno (L h ⁻¹) | Vazão de ar (L h ⁻¹) | Altura do queimador (mm) |
|----------|--------------------|---|----------------------------------|--------------------------|
| Fe | 248,327 * | 65 | 570 | 6 |
| Cu | 324,754 * | 50 | 570 | 6 |
| Zn | 213,857 * | 50 | 570 | 6 |
| Mn | 279,482 * | 80 | 570 | 6 |
| Na | 589,592 ** | 90 | 570 | 6 |
| K | 769,897 ** | 80 | 570 | 8 |
| Mg | 285,212 * | 70 | 570 | 6 |
| Ca | 422,673 * | 80 | 570 | 6 |
| Ca | 239,856 ** | 80 | 570 | 6 |

* Linha principal

**Linha Secundária

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

4.2. PRÉ-TRATAMENTO, SECAGEM E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS

As amostras foram submetidas inicialmente ao quarteamento e posteriormente secas em estufa a 90°C até a massa constante. Posteriormente, foram maceradas com auxílio de almofariz e pistilo e armazenadas em dessecador.

4.3. DIGESTÃO EM CHDS

Massas de 100 mg de biocarvão e de 150 mg de CRMs, biomassa, dejetos suíno, farinha de osso, farinha de concha foram adicionadas nos frascos de digestão juntamente com 2 mL de HNO₃. Os frascos foram deixados para pré-digestão por 24 h em temperatura ambiente. Duas concentrações de HNO₃ foram testadas: 14 mol L⁻¹ e 7 mol L⁻¹. Após a pré-digestão, foram adicionados 1 mL de H₂O₂, os frascos foram fechados, inseridos no bloco e submetidos ao programa de aquecimento do CHDS descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Programa de aquecimento para digestão das amostras em CHDS.

| Fase | Temperatura (°C) | Tempo (min) |
|---------------|-----------------------------|-------------|
| Rampa | T _{ambiente} – 220 | 20 |
| Patamar | 220 | 20 |
| Arrefecimento | 220 – 60 | 30 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Após o término da digestão, os digeridos foram transferidos para frascos de polipropileno e avolumados para 40 mL (para HNO₃ 14 mol L⁻¹) e 20 mL (para HNO₃ 7 mol L⁻¹). As amostras e os CRMs foram digeridos em triplicata.

4.4. DIGESTÃO EM MW-AD

Massas de aproximadamente 150 mg (biomassa, dejetos suíno, farinha de concha, farinha de osso) ou 100 mg (biocarvão) foram transferidas para os tubos, seguidas de 3 mL de H₂O, 2 mL de HNO₃ e 1 mL de H₂O₂. O volume de ácido utilizado foi escolhido de modo a manter a mesma diluição feita nas digestões em CHDS, com o mesmo teor ácido (HNO₃ 5% v/v). Os tubos foram selados e levados ao MW-AD, sendo realizado o aquecimento descrito na Tabela 3. Após a digestão, os digeridos foram diluídos a 40 mL com água deionizada. Este programa foi anteriormente utilizado para a decomposição de amostras de café solúvel, leite em pó, chocolate em pó e carnes (MIRANDA et al., 2015; VIEIRA et al., 2018). As amostras e os CRMs foram digeridos em triplicata.

Tabela 3. Programa de aquecimento das digestões utilizado em MW-AD.

| Fase | Potência (W) | Tempo (min) |
|---------------|--------------|-------------|
| Rampa | 100 – 600 | 5 |
| Patamar 1 | 600 | 5 |
| Patamar 2 | 1000 | 10 |
| Arrefecimento | 0 | 20 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

4.5. MEDIDA DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL NA AMOSTRA DE DEJETO SUÍNO

Para esta quantificação, foi utilizado um TOC-5000A (Shimadzu, Quioto, Japão). O procedimento consistiu na digestão da amostra de dejetos suíno em CHDS utilizando 2 mL de HNO_3 7 mol L^{-1} e 1 mL de H_2O_2 , seguido de sua diluição em 20 mL. Uma alíquota de 500 μL do digerido foi retirada, seu pH corrigido (5,5 a 6,5) e avolumada para 50 mL. As amostras foram avaliadas em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS

Os teores de umidade (Tabela 4) foram calculados após a secagem das amostras em estufa a 90°C.

Tabela 4. Teores de umidade das amostras.

| Amostra | Teor de umidade (%) |
|------------------------|---------------------|
| Dejeto de suíno | 33,3 |
| Farinha de concha | 1,0 |
| Farinha de osso | 3,6 |
| Bucha vegetal | 7,5 |
| Eucalipto | 6,4 |
| Biocarvão de eucalipto | 4,8 |
| Biocarvão de bananeira | 7,5 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

5.2. CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA Fe, Cu, Zn, Mn, Na, K, Mg, Ca OBTIDAS EM HR-CS FAAS

Para a determinação elementar, as curvas foram preparadas pelo método de calibração externa. É importante mencionar que em algumas amostras, como farinha de concha e farinha de osso, a concentração de Ca nas amostras é alta, o que dificulta medir na linha principal do elemento (422,673 nm) porque a absorbância medida extrapola o limite superior de resposta linear. Por essa razão, a linha secundária do Ca em 239,856 nm foi selecionada por permitir calibração de 10 a 100 mg L⁻¹, e desta forma, fazer as medições diretamente nos digeridos originais.

As soluções analíticas contendo Ca e Mg, assim como os brancos e amostras, foram preparados em meio La 1% (m/v) de forma a contornar interferências provocadas por espécies que formam compostos refratários com Ca e Mg (como silicatos, fosfatos) em chama ar/acetileno, reduzindo a quantidade de espécies

atômicas. O lantânio se liga preferencialmente aos íons fosfato, liberando Ca e Mg para serem atomizados (OLIVEIRA, 2010; WELZ; SPERLING, 1999).

As curvas analíticas para todos os elementos (Figuras 12 e 13) apresentaram coeficientes de correlação linear $\geq 0,99$. Os principais parâmetros de desempenho como coeficiente angular (b), coeficiente de correlação linear (r), concentração característica (C_0), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e os desvios padrões relativos (RSD) das leituras ($n = 3$) dos pontos das curvas obtidas estão mostradas na Tabela 5.

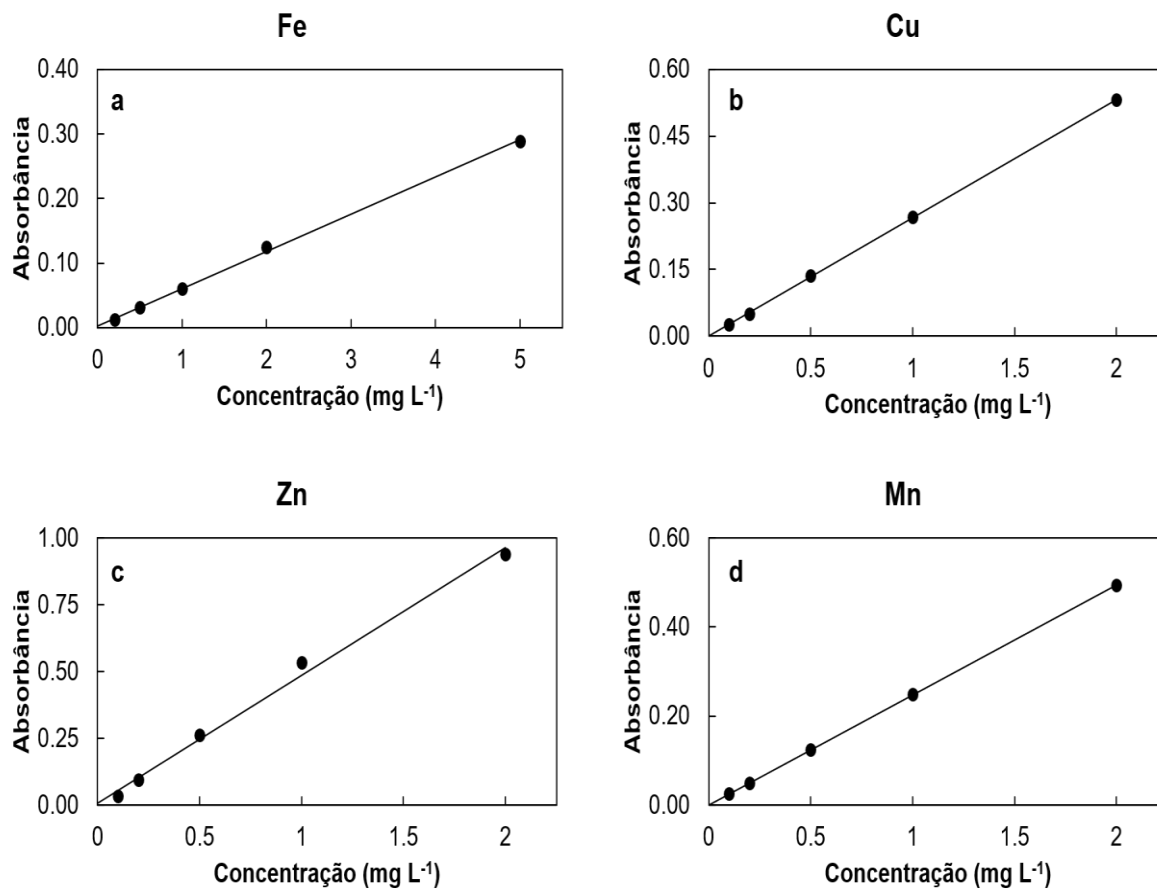
Tabela 5. Parâmetros de desempenho associados as curvas analíticas obtidas por HR-CS FAAS.

| Elemento | Linha atômica (nm) | b (L mg ⁻¹) | r | C ₀ (µg L ⁻¹) | LOD (µg L ⁻¹) | LOQ (µg L ⁻¹) | RSD (%) |
|----------|--------------------|-------------------------|---------|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------|
| Fe | 248,327 | 0,0576 | 0,99951 | 76,4 | 12,0 | 39,9 | 0,8 – 5,8 |
| Cu | 324,754 | 0,2662 | 0,99993 | 16,5 | 2,7 | 9,1 | 0,5 – 1,9 |
| Zn | 213,857 | 0,4788 | 0,99701 | 9,19 | 7,4 | 24,6 | 0,7 – 10,4 |
| Mn | 279,482 | 0,2473 | 0,99998 | 17,8 | 1,6 | 5,3 | 0,9 – 1,6 |
| Na | 589,592 | 0,6600 | 0,99941 | 6,67 | 5,6 | 18,6 | 0,4 – 1,6 |
| K | 769,897 | 0,1214 | 0,99921 | 36,2 | 26,7 | 88,9 | 1,4 – 6,5 |
| Mg | 285,212 | 1,2120 | 0,99852 | 3,63 | 0,32 | 1,1 | 0,4 – 1,3 |
| Ca | 422,673 | 0,0578 | 0,99964 | 76,1 | 7,8 | 25,9 | 0,3 – 2,0 |
| Ca | 239,856 | 0,00071 | 0,99980 | 6,20* | 0,59* | 1,77* | 1,1 – 4,1 |

* = valores em mg L⁻¹

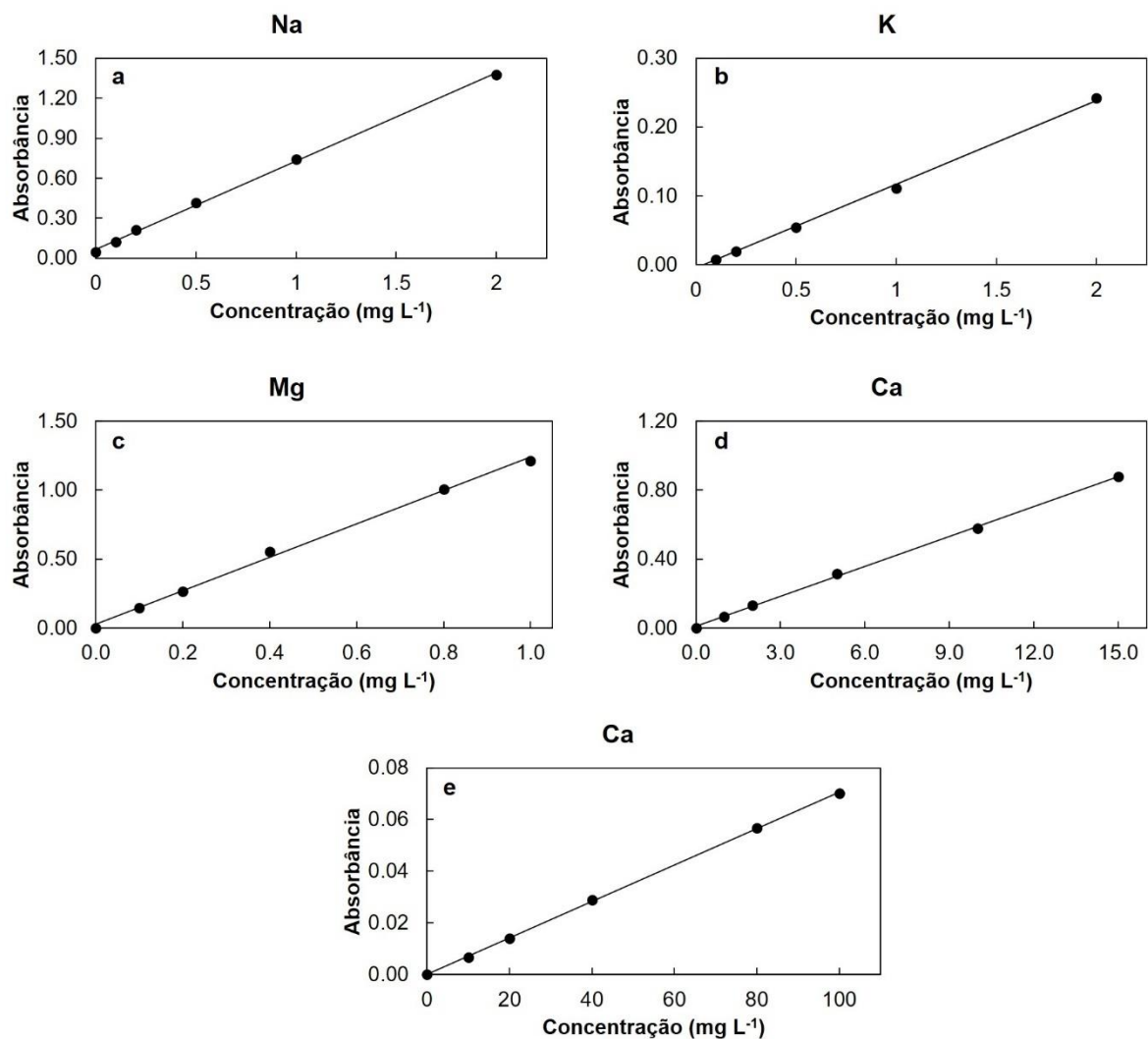
Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Figura 12. Curvas analíticas para os elementos a) Fe (248,327 nm), b) Cu (324,754 nm), c) Zn (213,857 nm) e d) Mn (279,482 nm) obtidas por HR-CS FAAS com absorvância integrada a 3 pixels.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Figura 13. Curvas analíticas para os elementos a) Na (589,592 nm), b) K (769,597 nm), c) Mg (285,212 nm), d) Ca (422,673 nm) e e) Ca (239,856 nm) obtidas por HR-CS FAAS com absorvância integrada a 3 pixels.



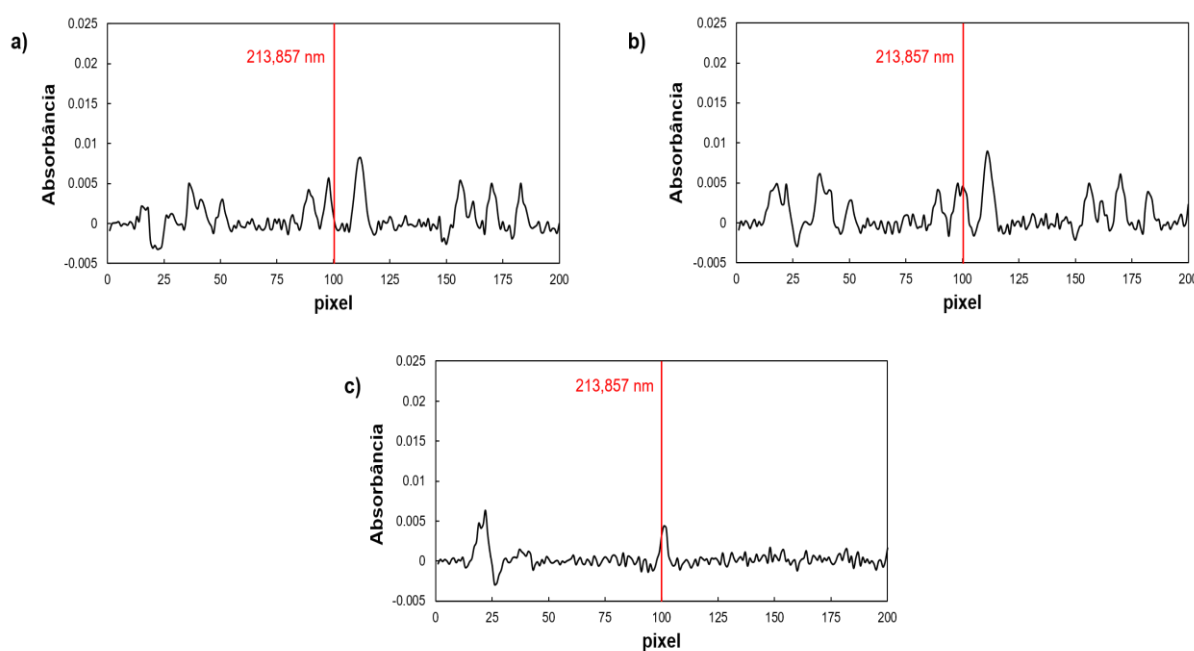
Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

5.3. CORREÇÃO ESPECTRAL NA LINHA ATÔMICA PRINCIPAL DE Zn DEVIDO À INTERFERÊNCIA CAUSADA POR NO

A linha de absorção atômica do Zn em 213,857 nm sofre interferência pela sobreposição da linha de absorção molecular de NO. Como as soluções analíticas e as digestões foram feitas em meio de HNO_3 , a interferência causada por NO foi prevista. Para removê-la, a correção de fundo pelo método por mínimos quadrados (LSBC) foi aplicada.

Neste método, um espectro de referência contendo o interferente é subtraído do espectro da amostra, por meio de um algoritmo de mínimos quadrados (OLIVEIRA, 2010). O software do espectrômetro permite salvar um espectro para ser utilizado como referência. Assim, os espectros de referência utilizados foram àqueles obtidos dos brancos de calibração, utilizados para correção de fundo dos espectros da curva de calibração, e os respectivos brancos dos digeridos nos dois métodos digestão, utilizados na correção de fundo dos espectros das amostras (BARROS, 2016; OLIVEIRA, 2010).

Figura 14. Correção de fundo na linha de absorção atômica de Zn em 213,857 nm por mínimos quadrados: a) espectro do branco de digestão em CHDS; b) espectro da amostra com interferência de NO; e c) espectro corrigido por mínimos quadrados.

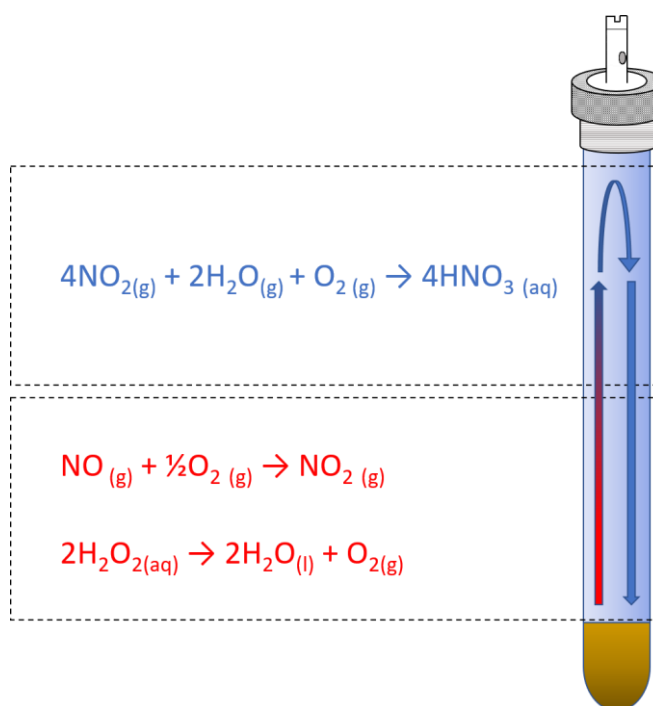


Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

5.4. AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRA EM CHDS

O desempenho do método de preparo de amostra por CHDS foi avaliado por meio da análise de CRMs por HR-CS FAAS empregando CHDS e duas concentrações de HNO_3 : 14 mol L^{-1} e 7 mol L^{-1} . Como observado por Miranda, Pereira Filho e Gomes Neto (2014), o gradiente de temperatura formado ao longo do frasco de digestão do CHDS, gerado pelo fluxo de ar da capela de exaustão, somado a uma fonte de oxigênio (no caso, peróxido de hidrogênio) possibilita a regeneração do ácido nítrico (Figura 15). Com isso, apesar do menor volume de HNO_3 , o ácido consumido retorna ao ciclo de decomposição da amostra, sem que sua eficiência seja comprometida (BIZZI et al., 2010; BIZZI et., 2014).

Figura 15. Representação da regeneração de HNO_3 no frasco do CHDS.



Fonte: Elaborada pelo autor com base em Vieira (2016).

A escolha dos CRMs levou em conta a semelhança de matrizes dos CRMs e das amostras. O NIST 1515 *Apple Leaves* foi escolhido para avaliação da digestão de amostras de origem vegetal (bucha vegetal, eucalipto). O NIST 120 *Florida Phosphate Rock* foi selecionado por se assemelhar à quantidade de fosfato de cálcio presente em sua matriz, o que também é observado nas amostras de farinha de osso. É necessário levar em conta que em FAAS, a presença de altas quantidades de íons

fosfato (PO_4^{3-}) pode causar interferências químicas na determinação de magnésio e cálcio, devido a formação de compostos refratários na chama, dificultando sua atomização e levando a resultados errôneos. A escolha do NIST 2709a *San Joaquin Soil* se deu pela presença de grandes quantidades de silicatos, os quais não são completamente digeridos quando uma digestão utilizando HNO_3 e H_2O_2 é realizada. Compostos silicatados também estavam presentes nas amostras de dejetos suíno. Portanto, recuperações parciais para este CRM já eram esperadas.

Para o material certificado NIST 1515 de folhas de maçã, os digeridos apresentaram coloração límpida, indicando completa decomposição da matéria orgânica. No entanto, foi observada a presença de um precipitado vítreo. As taxas de recuperação (teores esperados/teores certificados) dos analitos Cu, Zn, Mn, Na, K, Mg, e Ca para os métodos utilizando HNO_3 14 mol L^{-1} e HNO_3 7 mol L^{-1} variaram, respectivamente, entre 80% a 119% e 88% a 113%. Para o Fe, recuperações em torno de 72% foram observadas para as duas concentrações de ácidos (Tabelas 6 e 7).

Com o objetivo de se averiguar a possibilidade de influência de possível efeito de matriz nas determinações, e conseqüentemente, influenciando as recuperações de Fe no material NIST 1515 analisado via calibração externa convencional, esse CRM também foi analisado utilizando calibração por adição de padrão (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). O efeito de matriz foi avaliado pela comparação entre as inclinações das curvas de calibração utilizando o método convencional (calibração externa) e o método por adição de padrão. Este efeito foi calculado através da equação 3, onde S_{Ext} é a inclinação da curva obtida pela calibração externa, e $S_{Adição\ de\ padrão}$ a inclinação da curva obtida pela calibração por adição de padrão (GUNATILAKE et al., 2013; WATHUDURA et al., 2020):

$$Efeito\ de\ Matriz\ (\%) = \frac{(S_{Ext} - S_{Adição\ de\ padrão})}{S_{Ext}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

O valor encontrado para o efeito de matriz foi de 6% e os coeficientes de correlação encontrados por calibração externa e calibração por adição de padrão foram de 0,9997 e 0,9996. O valor encontrado indica uma diferença bem pequena entre as inclinações das curvas preparadas pelos dois métodos de calibração, concluindo-se que as recuperações parciais de Fe encontradas estão provavelmente

relacionadas ao método de preparo da amostra que não 'extrai' quantitativamente o analito da matriz.

Uma das explicações possíveis para esta recuperação parcial pode estar relacionada a presença de silicatos neste material que não foram digeridos pelo procedimento. Neste caso, para uma completa extração do Fe, a utilização de HF seria necessária; no entanto, a composição dos frascos de quartzo impossibilita a adição deste ácido (BIZZI et al., 2011; HANSEN et al., 2009; SUCHAROVÁ; SUCHARA, 2006).

Para o material certificado de rocha fosfática (NIST 120c), os digeridos apresentaram coloração límpida, porém com precipitados de silicatos, como esperado. As recuperações para os elementos Fe, Mn, K, Mg e Ca variaram entre 85% e 120% utilizando HNO_3 14 mol L^{-1} , e de 89% a 111% utilizando HNO_3 7 mol L^{-1} . As baixas recuperações de Na (em torno de 60%) podem estar relacionadas a oclusão deste elemento nos silicatos não dissolvidos. Neste CRM, os valores de concentração de Cu e Zn não são certificados (Tabelas 6 e 7).

A digestão incompleta do material NIST 2709a *San Joaquin Soil* era esperada, devido a grande quantidade de silicatos que estão presentes no solo, o que impossibilita que alguns analitos sejam completamente extraídos. A digestão realizada pelo método utilizando HNO_3 14 mol L^{-1} apresentou taxas de recuperação que variaram entre 4% a 93%, enquanto que para HNO_3 7 mol L^{-1} as recuperações variaram de 6% a 102% (Tabelas 6 e 7). Os resultados obtidos também foram comparados às concentrações de lixiviáveis utilizando os métodos USEPA 200.7 e 3050B. Estas concentrações são mostradas no certificado do material. Esta comparação foi realizada a fim de verificar a proximidade de extração da porção extraível dos elementos com métodos onde a digestão total do material não é realizada (Tabela 8). Pode-se observar que os valores encontrados estão muito próximos às faixas de concentração obtidas pelos métodos de digestão parcial informados no certificado do material. Apenas para Cu o valor obtido foi inferior à faixa informada. Para os outros elementos, as concentrações encontradas foram concordantes ou superiores às informadas, indicando que o método foi eficiente para extração destes elementos.

De um modo geral, por meio da aplicação de um teste *t* não-pareado, 22% dos valores encontrados para método de digestão utilizando HNO_3 14 mol L^{-1} não apresentaram diferença estatística significativa em um nível de 95% de confiança,

enquanto que para os valores encontrados para o método com HNO_3 7 mol L⁻¹, 33% dos valores não apresentaram diferença significativa quando comparados aos valores certificados dos materiais. Comparando os resultados obtidos através do teste *t* e a proximidade entre os valores obtidos entre os dois métodos, e levando-se em conta as vantagens de se utilizar ácidos diluídos para digestão de amostras, optou-se por realizar a digestão das amostras com HNO_3 7 mol L⁻¹.

Tabela 6. Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n = 3$) de Fe, Cu, Zn e Mn obtidos por HR-CS FAAS nos materiais de referência certificados digeridos em CHDS empregando HNO_3 14 mol L^{-1} e 7 mol L^{-1} .

| CRM | | Fe | Cu | Zn | Mn |
|---|--|-----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| NIST SRM 1515 Apple Leaves | HNO_3 14 mol L^{-1} (mg kg^{-1}) | 59 \pm 1 (71%) | 6,0 \pm 0,8 (105%) | - | 47 \pm 1 (86%) |
| | HNO_3 7 mol L^{-1} (mg kg^{-1}) | 60 \pm 2 (73%) | 6,6 \pm 0,5 (116%) | 13,32 \pm 0,04 (108%) | 47,4 \pm 0,7 (88%) |
| | Certificado (mg kg^{-1}) | 82,7 \pm 2,6 | 5,7 \pm 0,1 | 12,4 \pm 0,4 | 54,1 \pm 1,1 |
| NIST SRM 120c Florida Phosphate Rock | HNO_3 14 mol L^{-1} (mg kg^{-1}) | 6093 \pm 346 (85%) | 7,0 \pm 0,5 (55%) | 93 \pm 6 (129%) | 193 \pm 3 (92%) |
| | HNO_3 7 mol L^{-1} (mg kg^{-1}) | 6324 \pm 256 (89%) | 8 \pm 0,8 (62%) | 86 \pm 3 (119%) | 186 \pm 2 (89%) |
| | Certificado (mg kg^{-1}) | 7140 \pm 210 | 12,8** | 72** | 209 \pm 16 |
| NIST SRM 2709a San Joaquin Soil | HNO_3 14 mol L^{-1} (mg kg^{-1}) | 26672 \pm 789 (79%) | 22 \pm 2 (65%) | 92 \pm 5 (89%) | 412 \pm 15 (78%) |
| | HNO_3 7 mol L^{-1} (mg kg^{-1}) | 26833 \pm 278 (80%) | 21 \pm 0,5 (62%) | 98 \pm 1 (95%) | 425 \pm 22 (80%) |
| | Certificado (mg kg^{-1}) | 33600 \pm 700 | 33,9 \pm 0,5* | 103 \pm 4 | 529 \pm 18 |

Valores em parênteses a direita das determinações mostram os respectivos valores de recuperação (%)

* valores de referência

** valores não certificados

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Tabela 7. Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n = 3$) de Na, K, Mg e Ca obtidos por HR-CS FAAS nos materiais de referência certificados, digeridos em CHDS empregando HNO₃ 14 mol L⁻¹ e 7 mol L⁻¹.

| CRM | | Na | K | Mg | Ca |
|---|--|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|
| NIST SRM 1515 Apple Leaves | HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ (mg kg ⁻¹) | 19,6 \pm 0,2 (80%) | 15273 \pm 632 (95%) | 2403 \pm 47 (89%) | 18131 \pm 617 (119%) |
| | HNO ₃ 7 mol L ⁻¹ (mg kg ⁻¹) | 27,7 \pm 0,8 (113%) | 15711 \pm 510 (98%) | 2709 \pm 87 (100%) | 15391 \pm 1057 (101%) |
| | Certificado (mg kg ⁻¹) | 24,4 \pm 2,1 | 16080 \pm 68 | 2710 \pm 120 | 15250 \pm 100 |
| NIST SRM 120c Florida Phosphate Rock | HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ (mg kg ⁻¹) | 2378 \pm 117 (62%) | 1362 \pm 54 (112%) | 1984 \pm 106 (103%) | 410787 \pm 20095 (120%) |
| | HNO ₃ 7 mol L ⁻¹ (mg kg ⁻¹) | 2488 \pm 134 (64%) | 1322 \pm 46 (108%) | 2151 \pm 19 (111%) | 329325 \pm 26530 (96%) |
| | Certificado (mg kg ⁻¹) | 3858 \pm 148 | 1220 \pm 33 | 1930 \pm 60 | 343197 \pm 1215 |
| NIST SRM 2709a San Joaquin Soil | HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ (mg kg ⁻¹) | 491 \pm 50 (4%) | 5485 \pm 214 (26%) | 13544 \pm 335 (93%) | 16199 \pm 393 (85%) |
| | HNO ₃ 7 mol L ⁻¹ (mg kg ⁻¹) | 699 \pm 62 (6%) | 3734 \pm 115 (18%) | 14855 \pm 306 (102%) | 16466 \pm 894 (86%) |
| | Certificado (mg kg ⁻¹) | 12200 \pm 300 | 21100 \pm 600 | 14600 \pm 200 | 19100 \pm 900 |

Valores em parênteses a direita das determinações mostram os respectivos valores de recuperação (%)
* valores de referência

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Tabela 8. Comparação entre os valores obtidos (média \pm desvio padrão) pelos métodos de digestão em CHDS e a faixa de concentração (mg kg^{-1}) da porção extraível pelos métodos USEPA 200.7 e 3050B em NIST 2709a *San Joaquin Soil*.

| Elemento | Encontrado (HNO_3 14 mol L^{-1}) | Encontrado (HNO_3 7 mol L^{-1}) | Certificado (concentração lixiviável) NIST (USEPA 200.7 e 3050B) |
|----------|---|--|--|
| Fe | 26672 \pm 789 | 26833 \pm 278 | 22000 - 26000 |
| Cu | 22 \pm 2 | 21 \pm 0,5 | 24 - 28 |
| Zn | 92 \pm 5 | 98 \pm 1 | 69 - 87 |
| Mn | 412 \pm 15 | 425 \pm 22 | 380 - 490 |
| Na | 491 \pm 50 | 699 \pm 62 | 460 - 610 |
| K | 5485 \pm 214 | 3734 \pm 115 | 2600 - 4000 |
| Mg | 13544 \pm 335 | 14855 \pm 306 | 9700 - 11000 |
| Ca | 16199 \pm 393 | 16466 \pm 894 | 12000 - 14000 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

5.5. ANÁLISE VISUAL DOS DIGERIDOS OBTIDOS EM CHDS

O preparo de amostras ideal para análise inorgânica por FAAS é a obtenção de digeridos (soluções) límpidos. Precipitados (depósitos de corpo de fundo ou material disperso) indicam a digestão parcial da amostra. Nesse sentido, o aspecto das soluções dos digeridos obtidos em CHDS com HNO_3 7 mol L^{-1} foi analisado visualmente.

Para a amostra de dejetos de suíno, observou-se a presença de uma pequena quantidade de precipitado. No entanto, foi verificada a presença de solo nessas amostras, sugerindo a presença de silicatos, insolúveis na presença de apenas HNO_3 durante o processo de decomposição. Para solubilizar estes compostos seria necessária a adição de HF, o que não seria possível devido a composição dos frascos do CHDS.

Nas amostras de biocarvão, foi observada uma solução de coloração amarelada livre de precipitados ou suspensões. Esta coloração pode ser atribuída a digestão parcial da matéria orgânica (MARUCHI, 2005; MELO, SILVA, 2008) ou à presença de óxidos nitrosos dissolvidos.

As digestões de farinha de osso, farinha de concha, bucha vegetal e eucalipto apresentaram solução transparente, incolor, sem sinais visíveis de material residual e precipitados, indicando decomposição completa das amostras.

As amostras utilizadas no estudo e seus respectivos digeridos obtidos em CHDS estão apresentados na Figura 16.

Figura 16. Amostras e seus respectivos digeridos obtidos por CHDS.

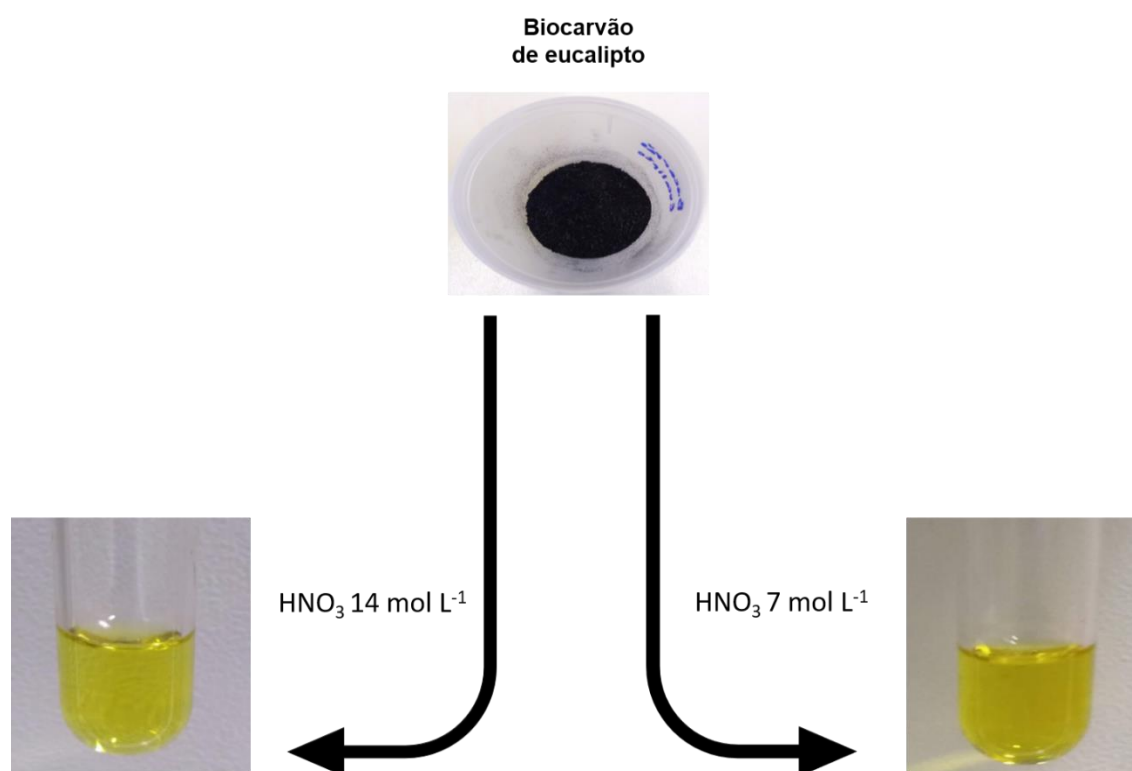


Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

A fim de verificar se a coloração observada nas amostras de biocarvão poderia se dever à presença de óxidos nitrosos, foi realizado um teste qualitativo, onde em um tubo foi adicionada a mesma massa de amostra e mesmo volume de reagentes (tubo 1), enquanto que em outro tubo foi adicionada a mesma massa de amostra, no entanto utilizou-se 0,5 mL de H_2O , 1 mL de HNO_3 7 mol L^{-1} e 1,5 mL de H_2O_2 (tubo 2). Visou-se aumentar o volume de H_2O_2 a fim de fornecer maiores quantidades de oxigênio produzido pela reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, e assim, permitindo que a regeneração do ácido nítrico fosse mantida por mais tempo, propiciando a digestão completa e retirada dos óxidos nitrosos. Os tubos foram selados, levados ao CHDS, onde passaram pelo programa de aquecimento anteriormente descrito. Após a digestão, no entanto, não foi observada diferença de coloração entre os digeridos presentes nos tubos 1 e 2, indicando que a coloração observada não estaria relacionada a eventual perda da regeneração do ácido nítrico, devido ao esgotamento do O_2 necessário.

Esta amostra também foi digerida utilizando 2 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} , 1 mL de H_2O_2 e o programa anteriormente descrito em CHDS, a fim de verificar se a coloração poderia estar relacionada a concentração de HNO_3 nos frascos. Novamente, não foi observada nenhuma mudança na cor dos digeridos. (Figura 17).

Figura 17. Aspecto do biocarvão de eucalipto e seus digeridos empregando CHDS e HNO_3 14 mol L^{-1} e 7 mol L^{-1} .



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Alguns trabalhos apontam que a dificuldade de digestão de amostras de biocarvão está vinculada à sua característica recalcitrante, ocasionada durante o processo de pirólise do material. As razões pela coloração amarelada dos digeridos, indicando a decomposição parcial da amostra, podem estar relacionadas à necessidade de maiores temperaturas, fornecendo a quantidade suficiente de energia para a decomposição do material; tempo de aquecimento; estabilidade das estruturas carbonáceas; e a alta quantidade de carbono presente no material. A dificuldade de digestão destes materiais também aumenta com maiores temperaturas durante o processo de pirólise, devido ao aumento da porcentagem de carbono e uma maior

geração de estruturas aromáticas ordenadas (ENDERS; LEHMANN, 2012; WATHUDURA et al., 2020).

5.6. TEOR DE CARBONO RESIDUAL NOS DIGERIDOS DE DEJETO SUÍNO

Infelizmente, não foi possível realizar a análise do teor de carbono residual (RCC) em todas as amostras digeridas em CHDS devido ao tempo que foi suprimido durante o isolamento realizado devido a pandemia do COVID-19. Apenas para a amostra de dejetos de suíno foi feita a determinação de RCC nos digeridos (feita antes do início da pandemia).

O valor médio encontrado para o teor de carbono residual nas digestões de dejetos de suíno pelo método selecionado foi de $3,20 \pm 0,3$ mg C / 100 mg de amostra.

No entanto, no trabalho publicado por Tsai et al. (2012), o teor de carbono apresentado em dejetos de suíno variou entre 36,4 a 42,4% ($m\ m^{-1}$). Quando comparado ao teor de carbono presente em material vegetal (38,2 a 50,5%) (MA et al., 2018), como é o caso das amostras de bucha vegetal e eucalipto, os valores se mostram bem próximos. Sendo assim, pode-se extrapolar que a eficiência da digestão das amostras de dejetos de suíno seria semelhante à eficiência de digestão das amostras originadas de material vegetal.

Quando comparada a eficiência de digestão de material foliar em CHDS em trabalhos anteriores, nos quais RCCs variaram em torno de 5,3 a 7% (m/m) (MIRANDA; PEREIRA-FILHO; GOMES NETO, 2014), pode-se observar que o método proposto neste trabalho apresentou eficiência semelhante aos resultados apresentados na literatura referente ao CHDS. No entanto, isto não isenta que, posteriormente, as análises de carbono residual nestas amostras sejam realizadas, a fim de confirmar as hipóteses aqui levantadas.

5.7. DETERMINAÇÃO ELEMENTAR NAS AMOSTRAS DE BIOMASSA E COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS ENCONTRADOS EM CHDS E MW-AD

Para avaliar o desempenho do método proposto por CHDS (HNO_3 7 mol L^{-1}), as amostras foram analisadas por HR-CS FAAS após a digestão por MW-AD. As concentrações e desvios padrões foram avaliados por testes estatísticos para a avaliação da exatidão (teste t pareado) e da precisão (teste F) das medidas. As

Tabelas 9 e 10 apresentam os resultados comparativos para Fe, Cu, Zn, Mn, Na, K, Mg e Ca por meio dos dois métodos de digestão (CHDS e MW-AD). A análise dos resultados mostrados nessas Tabelas permite concluir que as concentrações dos elementos nas amostras digeridas por CHDS e MW-AD foram semelhantes.

Os resultados foram submetidos a um teste F para comparação das precisões entre os digestores, em que 91% das determinações não apresentaram diferença significativa quanto as precisões ao nível de confiança de 95% ($F_{cal} < F_{tab}$). Os desvios padrões relativos situaram-se entre 0,2% e 16% para CHDS, e 1,0% a 17% para MW-AD.

Em CHDS, as recuperações obtidas (considerando as determinações obtidas em MW-AD como referência) variaram de 84% a 126%, com média e desvio-padrão de $103 \pm 9\%$. Os resultados também foram submetidos a um teste t pareado para comparação entre médias, em que 83% das determinações obtidas entre os digestores não apresentaram diferença significativa ao nível de confiança de 95% ($t_{cal} < t_{tab}$).

É necessário observar que em alguns casos, onde o valor de $t_{calculado}$ foi maior que $t_{tabelado}$, (implicando em uma diferença estatisticamente significativa) os valores obtidos entre os dois métodos foram muito próximos. Como exemplo, podem-se mencionar as comparações das determinações de Cu em dejetos suíno, com recuperação de 94%; Na em amostras de eucalipto, onde a recuperação apresentou um valor de 106%; e Ca nas amostras de biocarvão de eucalipto e bananeira, com recuperações de 106% e 96%, respectivamente. Esta diferença ocorreu devido aos pequenos desvios-padrões, fazendo com que os intervalos de confiança dos resultados dos dois métodos de digestão não se cruzem em um nível de confiança de 95% (VIEIRA, 2016).

Tabela 9. Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n = 3$) de Fe, Cu, Zn e Mn (mg kg^{-1}) obtidas por HR-CS FAAS empregando CHDS e MW-AD.

| Amostra | | Fe | Cu | Zn | Mn |
|-----------------------------|-------|---|---|---|--|
| Dejeto suíno | CHDS | 4501 \pm 468 ($F_{\text{cal}} = 6,1701$) | 154 \pm 2 ($F_{\text{cal}} = 1,0890$) | 652 \pm 12 ($F_{\text{cal}} = 10,1520$) | 432,9 \pm 0,6 ($F_{\text{cal}} = 533,8$) |
| | MW-AD | 3920 \pm 188 ($t_{\text{cal}} = 1,9965$)a | 164 \pm 2 ($t_{\text{cal}} = 6,2500$)a | 645 \pm 38 ($t_{\text{cal}} = 0,2886$)a | 433 \pm 15 ($t_{\text{cal}} = 0,0392$)b |
| Farinha de concha | CHDS | 291 \pm 46 ($F_{\text{cal}} = 16,3573$) | < LOQ | < LOQ | 12,0 \pm 0,9 ($F_{\text{cal}} = 2,0492$) |
| | MW-AD | 276 \pm 11 ($t_{\text{cal}} = 0,5502$)a | < LOQ | < LOQ | 11 \pm 1 ($t_{\text{cal}} = 1,5280$)a |
| Farinha de osso | CHDS | 67 \pm 7 ($F_{\text{cal}} = 5,7253$) | < LOQ | 73 \pm 2 ($F_{\text{cal}} = 11,1210$) | < LOQ |
| | MW-AD | 69 \pm 4 ($t_{\text{cal}} = 0,3857$)a | < LOQ | 65 \pm 8 ($t_{\text{cal}} = 1,6040$)a | < LOQ |
| Bucha vegetal | CHDS | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ |
| | MW-AD | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ |
| Eucalipto (galhos e folhas) | CHDS | 498 \pm 59 ($F_{\text{cal}} = 2,1112$) | < LOQ | < LOQ | 377 \pm 5 ($F_{\text{cal}} = 1,5221$) |
| | MW-AD | 485 \pm 86 ($t_{\text{cal}} = 0,2229$)a | < LOQ | < LOQ | 356 \pm 13 ($t_{\text{cal}} = 1,8065$)a |
| Biocarvão de eucalipto | CHDS | 349 \pm 49 ($F_{\text{cal}} = 3,7193$) | 13,2 \pm 0,7 ($F_{\text{cal}} = 3,8136$) | < LOQ | 553 \pm 11 ($F_{\text{cal}} = 1,5267$) |
| | MW-AD | 278 \pm 26 ($t_{\text{cal}} = 2,2321$)a | 13 \pm 2 ($t_{\text{cal}} = 0,8330$)a | < LOQ | 514 \pm 15 ($t_{\text{cal}} = 3,0133$)a |
| Biocarvão de bananeira | CHDS | 94 \pm 6 ($F_{\text{cal}} = 6,3400$) | 14 \pm 1 ($F_{\text{cal}} = 9,9012$) | < LOQ | 763 \pm 59 ($F_{\text{cal}} = 10,6977$) |
| | MW-AD | 84 \pm 3 ($t_{\text{cal}} = 2,7607$)a | 15,6 \pm 0,5 ($t_{\text{cal}} = 2,2591$)a | < LOQ | 691 \pm 18 ($t_{\text{cal}} = 2,0061$)a |

Valores entre parênteses a direita das determinações apresentam os respectivos valores calculados de F e t.

a = Para um nível de 95% de confiança: $F_{\text{tab}} = 19,0000$ e $t_{\text{tab}} = 2,7764$ (considerando variâncias iguais)

b = Para um nível de 95% de confiança: $F_{\text{tab}} = 199,5$ e $t_{\text{tab}} = 4,3027$ (considerando variâncias diferentes)

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Tabela 10. Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n = 3$) de Na, K, Mg e Ca (mg kg^{-1}) obtidos por HR-CS FAAS empregando CHDS e MW-AD.

| Amostra | | Na | K | Mg | Ca |
|-----------------------------|-------|---|--|---|--|
| Dejeto suíno | CHDS | 1088 \pm 46 ($F_{\text{cal}} = 5,9911$) | 1760 \pm 142 ($F_{\text{cal}} = 1,9796$) | 1347 \pm 25 ($F_{\text{cal}} = 10,3257$) | 38,8 \pm 0,7* ($F_{\text{cal}} = 4,2442$) |
| | MW-AD | 1142 \pm 112 ($t_{\text{cal}} = 0,7743$)a | 1958 \pm 101 ($t_{\text{ca}} = 1,9769$)a | 1539 \pm 79 ($t_{\text{cal}} = 4,0157$)a | 39 \pm 2* ($t_{\text{cal}} = 0,3204$)a |
| Farinha de concha | CHDS | 3739 \pm 77 ($F_{\text{cal}} = 25,1905$) | 102 \pm 7 ($F_{\text{cal}} = 3,8194$) | 276 \pm 13 ($F_{\text{cal}} = 3,5054$) | 429 \pm 6* ($F_{\text{cal}} = 71,0719$) |
| | MW-AD | 3331 \pm 389 ($t_{\text{cal}} = 1,7835$)b | 102 \pm 4 ($t_{\text{ca}} = 0,0520$)a | 242 \pm 23 ($t_{\text{cal}} = 2,1978$)a | 390 \pm 51* ($t_{\text{cal}} = 1,2835$)b |
| Farinha de osso | CHDS | 5116 \pm 553 ($F_{\text{cal}} = 3,6824$) | 2490 \pm 273 ($F_{\text{cal}} = 4,6887$) | 3085 \pm 148 ($F_{\text{cal}} = 3,5547$) | 187 \pm 12* ($F_{\text{cal}} = 1,4672$) |
| | MW-AD | 4974 \pm 288 ($t_{\text{cal}} = 0,3942$)a | 2575 \pm 126 ($t_{\text{ca}} = 0,3997$)a | 3073 \pm 278 ($t_{\text{cal}} = 0,0685$)a | 182 \pm 14* ($t_{\text{cal}} = 0,4750$)a |
| Bucha vegetal | CHDS | < LOQ | 453 \pm 11 ($F_{\text{cal}} = 1,9333$) | 130 \pm 4 ($F_{\text{cal}} = 1,7712$) | 287 \pm 8 ($F_{\text{cal}} = 2,6979$) |
| | MW-AD | < LOQ | 462 \pm 15 ($t_{\text{ca}} = 0,8249$)a | 125 \pm 5 ($t_{\text{cal}} = 1,1728$)a | 292 \pm 5 ($t_{\text{cal}} = 0,8985$)a |
| Eucalipto (galhos e folhas) | CHDS | 1085 \pm 32 ($F_{\text{cal}} = 2,6731$) | 2433 \pm 68 ($F_{\text{cal}} = 9,9632$) | 2456 \pm 36 ($F_{\text{cal}} = 2,1403$) | 11,3 \pm 0,2* ($F_{\text{cal}} = 3,3801$) |
| | MW-AD | 1010 \pm 20 ($t_{\text{cal}} = 3,4285$)a | 2139 \pm 214 ($t_{\text{ca}} = 2,2680$)a | 2063 \pm 52 ($t_{\text{cal}} = 10,7108$)a | 11,1 \pm 0,1* ($t_{\text{cal}} = 1,7887$)a |
| Biocarvão de eucalipto | CHDS | 1758 \pm 19 ($F_{\text{cal}} = 175,0154$) | 2921 \pm 71 ($F_{\text{cal}} = 5,1740$) | 3180 \pm 90 ($F_{\text{cal}} = 1,4486$) | 14,5 \pm 0,3* ($F_{\text{cal}} = 3,7400$) |
| | MW-AD | 2129 \pm 242 ($t_{\text{cal}} = 2,6032$)b | 2926 \pm 162 ($t_{\text{ca}} = 0,0418$)a | 3265 \pm 108 ($t_{\text{cal}} = 1,0401$)a | 13,7 \pm 0,2* ($t_{\text{cal}} = 4,0576$)a |
| Biocarvão de bananeira | CHDS | < LOQ | 65 \pm 8* ($F_{\text{cal}} = 3,6879$) | 7921 \pm 192 ($F_{\text{cal}} = 5,7055$) | 19,7 \pm 0,3* ($F_{\text{cal}} = 1,2429$) |
| | MW-AD | < LOQ | 76 \pm 4* ($t_{\text{ca}} = 2,0045$)a | 7940 \pm 80 ($t_{\text{cal}} = 0,1589$)a | 20,6 \pm 0,3* ($t_{\text{cal}} = 3,9720$)a |

* = valores em g kg^{-1}

Valores entre parênteses a direita das determinações apresentam os respectivos valores calculados de F e t.

a = Para um nível de 95% de confiança: $F_{\text{tab}} = 19,0000$ e $t_{\text{tab}} = 2,7764$ (considerando variâncias iguais)

b = Para um nível de 95% de confiança: $F_{\text{tab}} = 19,0000$ e $t_{\text{tab}} = 4,3027$ (considerando variâncias diferentes)

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

5.8. LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados segundo as recomendações da IUPAC (CURRIE, 1999). Esses limites foram calculados para os dois métodos de digestão em CHDS e para o método empregando MW-AD.

A utilização de ácidos diluídos permite baixas diluições dos digeridos em função da menor concentração ácida. No CHDS, os digeridos foram diluídos a 40 mL e 20 mL para HNO_3 14 mol L^{-1} e 7 mol L^{-1} , respectivamente. Com isso, a concentração dos analitos nos digeridos é mais alta, e a qualidade do branco é melhor, melhorando significativamente o LOD (e LOQ), como mostrado na Tabela 11. Isto também foi observado para os limites obtidos em MW-AD que empregou ácido concentrado.

Para CHDS com HNO_3 14 mol L^{-1} , 22% dos LODs se apresentam menores que aqueles em MW-AD; com HNO_3 7 mol L^{-1} , 67% dos LODs foram inferiores. Apenas para Zn e Cu, os valores se mantiveram maiores nos dois métodos em CHDS. Isto pode estar relacionado com a diferença de composição dos frascos que, apesar de serem de quartzo, são de fornecedores diferentes, e a presença do anel de fluoroelastômero presente na tampa de Teflon®. Ainda, a eficiência do procedimento de limpeza dos frascos em CHDS com HNO_3 10% v/v, pode influenciar na qualidade do branco analítico.

Tabela 11. Limites de detecção e quantificação obtidos pelo método proposto (CHDS) e comparativo (MW-AD).

| Elementos | λ (nm) | LOD (mg kg ⁻¹) | | | LOQ (mg kg ⁻¹) | | |
|-----------|----------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------|-----------------------------------|----------------------------------|-------|
| | | CHDS (14 mol L ⁻¹) | CHDS (7 mol L ⁻¹) | MW-AD | CHDS (14 mol L ⁻¹) | CHDS (7 mol L ⁻¹) | MW-AD |
| Fe | 248,327 | 5,5 | 4,2 | 6,0 | 18,5 | 14,1 | 19,8 |
| Cu | 324,754 | 1,0 | 0,6 | 0,4 | 3,4 | 2,0 | 1,4 |
| Zn | 213,857 | 3,5 | 3,0 | 1,8 | 11,7 | 10,1 | 6,0 |
| Mn | 279,482 | 0,8 | 0,3 | 0,4 | 2,8 | 1,1 | 1,5 |
| Na | 589,592 | 2,1 | 1,7 | 3,0 | 6,9 | 4,2 | 10,1 |
| K | 769,897 | 5,6 | 2,7 | 3,6 | 18,5 | 9,0 | 12,1 |
| Mg | 285,212 | 1,4 | 0,4 | 0,7 | 4,7 | 1,3 | 2,4 |
| Ca | 422,673 | 5,5 | 4,0 | 3,4 | 18,3 | 13,4 | 11,4 |
| Ca | 239,856 | 0,20* | 0,11* | 0,16* | 0,66* | 0,37* | 0,55* |

* valores em g kg⁻¹

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

6. CONCLUSÃO

O preparo de amostras realizado em CHDS para a digestão de materiais provenientes de biomassa se mostrou eficiente e de fácil operacionalidade. Além disso, a digestão das amostras é realizada garantindo a segurança do analista, devido a implementação dos anteparos de contenção, isolamento dos frascos e o aparato de depressurização, permitindo que o analista manuseie diretamente os frascos pressurizados.

O equipamento também apresenta baixo custo de aquisição e de manutenção, tornando-se uma alternativa viável para o preparo de amostras, com eficiência semelhante aos sistemas de digestão que utilizam radiação micro-ondas, os quais apresentam maior custo. Entretanto, o sistema ainda não permite a digestão completa de amostras que contenham silicatos, visto que os frascos são de quartzo, impossibilitando a utilização de HF.

Neste trabalho comprova-se pela primeira vez a possibilidade de uso de ácido nítrico diluído para a digestão de amostras em CHDS. Esta possibilidade é bem interessante, visto que menores quantidades de resíduos são gerados, além de contribuir para o melhoramento dos brancos analíticos e, conseqüentemente, os limites de detecção e quantificação. Além do mais, o trabalho também comprovou a eficiência do sistema de digestão de amostras contendo matrizes majoritariamente inorgânicas, como é o caso das amostras de farinha de concha e farinha de osso, assim como os materiais certificados de rocha fosfática e solo, o que não havia ainda sido publicado em trabalhos anteriores até então. Isso mostra que o sistema apresenta grande potencial para digestão de uma vasta gama de amostras ainda não exploradas.

REFERÊNCIAS

- AMAIS, R. S.; ROCHA, F. R. P.; NOBREGA, J. A. Sinais de fundo em análise instrumental: uma discussão essencial em cursos de graduação. **Química Nova**, v. 40, n. 2, p. 228–237, 27 out. 2016.
- AMORIM, F. A. C. et al. Atomic absorption spectrometry: The way for multielement determinations. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1784–1790, 2008.
- ARAÚJO, G. C. L. et al. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 2121–2132, 2002.
- ATKINS, P.; JONES, L.. **Princípios de Química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BARBOSA, J. T. P. et al. Microwave-assisted diluted acid digestion for trace elements analysis of edible soybean products. **Food Chemistry**, v. 175, p. 212–217, 2015.
- BARROS, Ariane Isis. **Desenvolvimento de métodos para a determinação de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb em cosméticos faciais por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua empregando amostragem direta de sólidos**. 2016. 145 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2016. Disponível em:
https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/143791/barros_ai_dr_araiq.pdf?sequence=3&isAllowed=y. Acesso em: 13 abr. 2021
- BARROS, A. I. et al. Determination of lead in eye shadow and blush by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing direct solid sampling. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 1, p. 140–146, 2015.
- BINGS, N. H.; BOGAERTS, A.; BROEKAERT, J. A. C. Atomic spectroscopy: A review. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 12, p. 4653–4681, 2010.
- BIZZI, C. A. et al. Microwave-assisted digestion in closed vessels: Effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid. **Analytical Methods**, v. 2, n. 6, p. 734–738, 2010.
- BIZZI, C. A. et al. Evaluation of oxygen pressurized microwave-assisted digestion of botanical materials using diluted nitric acid. **Talanta**, v. 83, n. 5, p. 1324–1328, 2011.
- BIZZI, C. A. et al. Effect of simultaneous cooling on microwave-assisted wet digestion of biological samples with diluted nitric acid and O₂ pressure. **Analytica Chimica Acta**, v. 837, p. 16–22, 2014.

BORGES, D. L. G. et al. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 1, n. 18, p. 58–67, 2005.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual De Métodos Analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília: MAPA, 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Gabinete da Ministra. Instrução Normativa nº 5, de 10 março de 2016. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 mar. 2016. Disponível em: < https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/21393137/do1-2016-03-14-instrucao-normativa-n-5-de-10-de-marco-de-2016-21393106>. Acesso em: 15 mar. 2021.

CASTRO, J. T. et al. A critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 78, n. 4–5, p. 1378–1382, 2009.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 105–126, 1999.

DA SILVA, I. J. S. et al. Microwave-assisted digestion employing diluted nitric acid for mineral determination in rice by ICP OES. **Food Chemistry**, v. 319, n. July 2019, p. 126435, 2020.

DAS, S.; TING, Y. P. Evaluation of wet digestion methods for quantification of metal content in electronic scrap material. **Resources**, v. 6, n. 4, 2017.

DE OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 174– 182, 2003.

ESPÍNDOLA, J. A. A.; GUERRA, J. G. M. ;; ALMEIDA, D. L. ; Adubação verde: Estratégia para uma agricultura sustentável. **Embrapa - Agrobiologia**, n. 42, p. 20, 1997.

FARRUKH, M. A (ed.). **Atomic absorption spectroscopy**. Rijeka: Intech, 2012.

FERREIRA, H. S. et al. Pre-concentration procedure for determination of copper and zinc in food samples by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 77, n. 1, p. 73–76, 2008.

FERREIRA, S. L. C. et al. A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 307–310, 2013.

FINATTO, J. et al. A importância da utilização da adubação orgânica na agricultura. **Revista Destaques Acadêmicos**, v. 5, n. 4, p. 85–93, 2013.

FLORES, É. M. M. et al. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - A brief overview and recent applications.

Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, v. 62, n. 9, p. 1051–1064, 2007.

GONZALEZ, M. H. et al. Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. **Talanta**, v. 79, n. 2, p. 396–401, 2009.

GUNATILAKE, S. R. et al. Analysis of estrogens in wastewater using solid-phase extraction, QuEChERS cleanup, and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Journal of AOAC International**, v. 96, n. 6, p. 1440–1447, 2013.

HANSEN, T. H. et al. Micro-scaled high-throughput digestion of plant tissue samples for multi-elemental analysis. **Plant Methods**, v. 5, n. 1, p. 1–11, 2009.

HARNLY, J. M. et al. Background-Corrected Simultaneous Multielement Atomic Absorption Spectrometer. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 12, p. 2007–2014, 1979.

HARNLY, J. M. The future of atomic absorption spectrometry: A continuum source with a charge coupled array detector. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, n. 2, p. 137–146, 1999.

HEITMANN, U. et al. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 51, n. 9–10, p. 1095–1105, 1996

HOENIG, M.; DE KERSABIEC, A. M. Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: Present status. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 51, n. 11, p. 1297–1307, 1996.

HSEU, Z. Y. Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods. **Bioresource Technology**, v. 95, n. 1, p. 53–59, 2004.

HUSTED, S. et al. Review: The role of atomic spectrometry in plant science. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 1, p. 52–79, 2011.

KLEIN, C. Substratos Alternativos Para Produção De Mudas. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 4, n. 3, p. 43–63, 2015.

KNAPP, G. Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration. **Mikrochimica Acta**, v. 104, n. 1–6, p. 445–455, 1991.

KORN, M. DAS G. A. et al. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods - A review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, p. 67–92, 2008.

KRUG, F.J.; NÓBREGA, J.A.; DE OLIVEIRA, P.V.. **Espectrometria de Absorção Atômica Parte 1: Fundamentos e atomização com chama**, 2004. Disponível em:

[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4292094/mod_resource/content/1/Apostila AAS-parte 1.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4292094/mod_resource/content/1/Apostila_AAS-parte_1.pdf). Acesso em 11 abr. 2021.

KRUG, F. J.; ROCHA, F.R.P.. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2016.

LAU, E. **Preformulation studies**. [s.l.] Academic Press, 2001. v. 3.

MA, S. et al. Variations and determinants of carbon content in plants: A global synthesis. **Biogeosciences**, v. 15, n. 3, p. 693–702, 2018.

MARUCHI, A.K.. **Fracionamento de fósforo em plantas empregando diferentes procedimentos de preparo de amostras em sistemas de análise em fluxo monossegmentado**. 2005. 80 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 556–561, 2008.

MIRANDA, K. et al. Determination of Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Se, and Zn in Foodstuffs by Atomic Spectrometry After Sample Preparation Using a Low-Cost Closed-Vessel Conductively Heated Digestion System. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 7, p. 1887–1894, 2015.

MIRANDA, K.; PEREIRA FILHO, E. R.; GOMES NETO, J. A. A new closed-vessel conductively heated digestion system: fostering plant analysis by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 5, p. 825-831, 2014a.

MIRANDA, K.; VIEIRA, A. L.; GOMES NETO, J. A. High-throughput sugarcane leaf analysis using a low cost closed-vessel conductively heated digestion system and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **Analytical Methods**, v. 6, n. 23, p. 9503–9508, 2014b.

NICOLELLA, A. C.; DRAGONE, D. S.; BACHA, C. J. C. Determinantes da demanda de fertilizantes no Brasil no período de 1970 a 2002. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 43, n. 1, p. 81–100, 2005.

NÓBREGA, J. A. et al. Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, v. 57, n. 12, p. 1855–1876, 2002.

OLIVEIRA, S.R. de. **Avaliação da espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução no desenvolvimento de métodos analíticos para diagnóstico foliar de cana-de- açúcar e laranja**. 2010. 162 f. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

PARDINHO, R. B. et al. Determination of toxic elements in yerba mate by ICP-MS after diluted acid digestion under O₂ pressure. **Food Chemistry**, v. 263, n. April, p. 37–41, 2018.

ROEL, A. R. Organic or ecological agriculture and the sustainability of agriculture [A agricultura orgânica ou ecológica e a sustentabilidade da agricultura]. **INTERAÇÕES Revista Internacional de Desenvolvimento Local**, v. 3, n. n. 4, p. 57–62, 2002.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SNEDDON, J.; FARAH, B. D.; FARAH, K. S. **Multielement Atomic Absorption Spectrometry: A Historical Perspective** *Microchemical Journal*, 1993.

STOEPLER, M. (ed.). **Sampling and Sample Preparation**: practical guide for analytical chemists. Berlin, Heidelberg: Springer, 1997.

STEWART, I. I.; OLESIK, J. W. Steady state acid effects in ICP-MS. n. August, p. 1313–1320, 1998.

SUCHAROVÁ, J.; SUCHARA, I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures. **Analytica Chimica Acta**, v. 576, n. 2, p. 163–176, 2006.

TAKASE, I. et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1132–1144, 2002.

TRANI, P. E. et al. Adubação orgânica de hortaliças e frutíferas. **Instituto Agrônomo de Campinas**, p. 1–16, 2013.

TRAZZI, P. A. et al. BIOCÁRVÃO: REALIDADE E POTENCIAL DE USO NO MEIO FLORESTAL. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 2, p. 875, 29 jun. 2018.

TSAI, W. T. et al. Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment. **Chemosphere**, v. 89, n. 2, p. 198–203, 2012.

VIEIRA, A.L.. **Aperfeiçoamento e avaliação de um novo sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frasco fechado para preparar amostras de carne "in natura" para análise elementar**. 2016. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

VIEIRA, A.L. et al. Evaluation of an improved closed-vessel conductively heated digestion system for the analysis of raw meat samples by ICP techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 8, p. 1354–1362, 2018.

WATHUDURA, P. D. et al. Microwave and open vessel digestion methods for biochar. **Chemosphere**, v. 239, p. 124788, 2020

WELZ, B. et al. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry - What can we expect? **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 220–229, 2003

WELZ, B. et al. **High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

WELZ, B. et al. Continuum source atomic absorption spectrometry: Past, present and future aspects-a critical review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 5, p. 799–821, 2014.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. Wiley, 1999.