

**Roberta Borges Ferreira**

Estratégias analíticas para determinação de fósforo em insumos agroindustriais por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Araraquara

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

F383e	<p>Ferreira, Roberta Borges</p> <p>Estratégias analíticas para determinação de fósforo por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução / Roberta Borges Ferreira. - Araraquara : [s.n], 2009</p> <p>78 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química</p> <p>Orientador: José Anchieta Gomes Neto</p> <p>1. Química analítica. 2. Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução. 3. Fosfitos. I. Título.</p>
-------	---

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

**Roberta Borges Ferreira**

Estratégias analíticas para determinação de fósforo em insumos agroindustriais por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

**Banca Examinadora**

Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Prof. Dr. Pedro Vitoriano Oliveira

Profa. Dra. Márcia Andréia Mesquita Silva da Veiga

A minha mãe, irmãos, amigos e parentes  
que ajudaram direta ou indiretamente em  
minha vida e formação.

## Agradecimentos

A Deus pela oportunidade e proteção dada durante minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto pela oportunidade dada durante o mestrado com o projeto, desenvolvimento e conclusão da dissertação, pela paciência e dedicação ao meu aprendizado, agradeço.

Aos amigos do grupo Grupo de Espectroanalítica e Automação (GEA), Naíse Mary Caldas, Silvana Ruella de Oliveira, Jorge Luis Raposo Jr e Volnei Resta Amorim Filho pela amizade e pelos momentos compartilhados no convívio do laboratório, e em especial à Vanessa Pezza Franzini pela dedicação e auxílio durante minha iniciação científica e mestrado.

À Profa. Dra. Mercedes de Moraes, de quem possuo grande estima e sempre se fez presente em minha vida, tanto na graduação e pós-graduação pelas matérias ministradas quanto no desenvolvimento de minha dissertação pelas orientações dadas durante o exame geral de qualificação.

Aos parentes, amigos de faculdade e de infância, pela motivação e pelos vários momentos ótimos que passamos juntos.

À minha mãe Vivian Mary Borges, que sempre me incentivou e apoiou nas decisões mais importantes e nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos Silvio Jorge Ferreira Junior e Rafaela Borges Ferreira Sisdeli. Aos meus sobrinhos Maria Ferreira Sisdeli e João Pedro Ferreira Sisdeli que sempre foram minha fonte de motivação e alegria. Ao meu noivo Fabio D. Pires da Silva que soube entender e estar ao meu lado durante estes anos em que estive distante, me apoiando sempre.

Ao Instituto de Química de Araraquara, pela oportunidade de estar aprimorando meus conhecimentos através do mestrado.

A Seção de Pós-Graduação pelo assessoramento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa concedida.

*"Somos o que fazemos, mas somos, principalmente, o que fazemos para mudar o  
que somos"*

*Eduardo Galeano*

*"A coisa mais bela que podemos experimentar é o mistério. Essa é a fonte de toda  
a arte e ciência verdadeira."*

*Albert Einstein*

*"A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu  
próprio conhecimento."*

*Platão*

## Resumo

Foi desenvolvido um método para a determinação espectrométrica de fósforo em insumos agroindustriais. O método está baseado na determinação por Espectrometria de Absorção atômica com Fonte Contínua de Alta Resolução (HR-CS AAS) utilizando a linha atômica 213,618 nm e bandas de 246,400 nm e 324,616 nm.

Foram estudadas as melhores condições para a análise via absorção pelas bandas de PO e da linha de P atômica. Para a primeira, a melhor forma de análise foi utilizar a chama oxidante ar / acetileno, já para a última situação a atomização foi pela utilização de uma chama oxidante de acetileno / óxido nitroso. As melhores condições de funcionamento, tais como altura do queimador, fluxo de gases e taxa de aspiração da amostra foram definidas, sendo seus valores ideais para cada comprimento de onda respectivamente: 246,400 nm (9 mm – 0,186 – 5 mL min<sup>-1</sup>), para 324,616 nm (8 mm – 0,170 – 5 mL min<sup>-1</sup>) e de 213,618 nm (4 mm – 0,450 – 5 mL min<sup>-1</sup>).

Boa linearidade foi obtida para o intervalo de concentração 250 – 4000 mg L<sup>-1</sup> P usando o modo de integração do sinal de absorbância CP ± 2 (5 **pixels**), utilizando-se os sais Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Os resultados mostraram que era irrelevante a natureza dos compostos para obter um padrão de P.

Quatro diferentes modos de integração de absorbância foram avaliados: CP ± 1 (3 **pixels**), CP ± 2 (5 **pixels**), CP ± 3 (7 **pixels**) e CP ± 4 (9 **pixels**). Foi observado que a sensibilidade (inclinação da curva e massa característica) melhoraram com o aumento do número de **pixels**.

O método de determinação de P pelo HR-CS FAAS em insumos agroindustriais foi comparada com a titulação. A exatidão e precisão foram de acordo com 95% de confiança, o desvio padrão relativo (RSD) obtido foi de 2,0%. Boas recuperações, cerca de 98%, foi obtida a partir de testes de adição e recuperação.

## Abstract

It was developed a method for spectrometry determination of phosphorus in agroindustrial products. The method is based on the determination by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry technique (HR-CS FAAS) using the atomic line 213,618 nm and bands of 246,400 nm and 324,616 nm.

It was studied the best conditions for the analysis, for the absorption by bands of PO and the line of P atomic. To the first the best form of analysis would be using an oxidizing air/acetylene flame for analyte atomization and the last an oxidizing acetylene/nitrous oxide flame. The best operating conditions was defined as the burner high, the gas flow rate and aspiration rate of the sample. The values for these operations conditions are respectively: to 246,400 nm ( 9 mm – 0,186 – 5 mL min<sup>-1</sup>), to 324,616 nm ( 8 mm – 0,170 - 5 mL min<sup>-1</sup>) and to 213,618 nm ( 4 mm – 0,450 - 5 mL min<sup>-1</sup>).

Good linearity was obtained for the concentration range 250 – 4000 mg L<sup>-1</sup> P using the wavelength integrate absorbance in CP ± 2 (5 **pixels**), using the salts Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. The results showed that the was irrelevant to the nature of the compound to obtain a standard of P.

Four different wavelength integrated absorbance were evaluated: CP ± 1 (3 **pixels**), CP ± 2 (5 **pixels**), CP ± 3 (7 **pixels**) and CP ± 4 (9 **pixels**). It was observed that the sensitivity (slope and characteristic mass) improved with increased number of **pixels**.

The method of analysis of P by HR-CS FAAS in agroindustrial products was compared with the titration. The accuracy and precision was agreement at 95% confidence level, the relative standard deviation (RSD) obtaneid was 2,0%. Good recoveries, about 98%, was obtained using test of addition and recovery.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Espectro luz contínua com suas linhas de absorção. (a) Espectro da luz contínua; (b) Espectro de luz contínua com linhas de absorção; (c) Linhas de emissão.....	15
<b>Figura 2.</b> Espectros de emissão dos elementos metais alcalinos e alcalinos terroso com o espectro de absorção solar feitos por Kirchoff e Bunsen.....	16
<b>Figura 3.</b> Lâmpada de arco curto de Xe .....	19
<b>Figura 4.</b> Lâmpada de arco curto de Xe operando com e sem o modo <b>hot spot</b> respectivamente.....	19
<b>Figura 5.</b> Comparação da intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe em relação a lâmpada de catodo oco.....	20
<b>Figura 6.</b> Espectro tridimensional (absorbância em função de tempo e comprimento de onda) relativo ao triplete do V a 318,397nm, 318,341nm e 318,540 nm .....	21
<b>Figura 7.</b> Esquema do espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução.....	22
<b>Figura 8.</b> Diagrama do sistema de fluxo para a determinação de fosfito.....	27
<b>Figura 9.</b> Diagrama de sistema em fluxo para a determinação de fosfito.....	28
<b>Figura 10.</b> Diagrama esquemático do sistema de fluxos para a determinação de fosfito.....	32
<b>Figura 11.</b> Espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução AnalytikJena, modelo contraAA 300.....	34
<b>Figura 12.</b> Modos de integração do sinal de Absorbância através da técnica de HR CS AAS.....	36
<b>Figura 13.</b> Curva analítica para fósforo empregando 213,618 nm, a 5 pixels.....	45
<b>Figura 14.</b> Curva analítica para fósforo empregando 324,616 nm, a 5 pixels.....	45
<b>Figura 15.</b> Curva analítica para fósforo empregando 327,040 nm, a 5 pixels.....	46
<b>Figura 16.</b> Curva analítica para fósforo empregando 246,400 nm, a 5 pixels.....	46
<b>Figura 17.</b> Curva analítica para fósforo empregando 247,780 nm, a 5 pixels.....	47
<b>Figura 18.</b> Curva analítica para fósforo empregando 247,620 nm, a 5 pixels.....	47
<b>Figura 19.</b> Curva analítica para fósforo obtida na presença (●) e ausência (■) de 0,1% (m/V) KCl empregando o comprimento de onda 213,618 nm.....	49
<b>Figura 20.</b> Curva analítica para fósforo obtida na presença (●) e ausência (■) de 0,1% (m/V) KCl empregando o comprimento de onda 324,616 nm.....	49

<b>Figura 21.</b> Curva analítica para fósforo obtida na presença (●) e ausência (■) de 0,1% (m/V) KCl empregando o comprimento de onda 246,400 nm.....	50
<b>Figura 22.</b> Curvas analíticas para fósforo empregando-se ■ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - ● Na H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O - ▲ Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O - ▼ NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> . As absorbâncias referem-se ao comprimento de onda 324,616 nm.....	51
<b>Figura 23.</b> Curvas analíticas para fósforo empregando-se ■ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - ● Na H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O - ▲ Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O - ▼ NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> . As absorbâncias referem-se ao comprimento de onda 213,618 nm.....	51
<b>Figura 24.</b> Curvas analíticas para fósforo empregando-se ■ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - ● Na H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O - ▲ Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O - ▼ NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> . As absorbâncias referem-se ao comprimento de onda de 246,400 nm.....	52
<b>Figura 25.</b> Curvas analíticas para fósforo empregando o comprimento de onda 213,618 nm e (▼) CP ± 4 pixels, (▲) CP ± 3 pixels, (●) CP ± 2 pixels e (■) CP ± 1 pixels.....	53
<b>Figura 26.</b> Curvas analíticas para fósforo empregando o comprimento de onda 246,400 nm e (▼) CP ± 4 pixels, (▲) CP ± 3 pixels, (●) CP ± 2 pixels e (■) CP ± 1 pixels).....	53
<b>Figura 27.</b> Curvas analíticas para fósforo empregando o comprimento de onda 324,616 nm e (▼) CP ± 4 pixels, (▲) CP ± 3 pixels, (●) CP ± 2 pixels e (■) CP ± 1 pixels).....	54
<b>Figura 28.</b> Influência da concentração de Ca na absorbância de 500 mgL <sup>-1</sup> P (—■— Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O, -●- NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) no comprimento de onda 324,616 nm.....	56
<b>Figura 29.</b> Influência da concentração de Ca na absorbância de 500 mgL <sup>-1</sup> P (—■— Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O, -●- NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) no comprimento de onda 246,400 nm.....	56
<b>Figura 30.</b> Influência do molibdato na absorbância de 500 mg L <sup>-1</sup> P empregando-se fosfito —■— e fosfato -●- no comprimento de onda 324,616 nm.....	57
<b>Figura 31.</b> Influência do molibdato na absorbância de 500 mg L <sup>-1</sup> P empregando-se fosfito —■— e fosfato -●- no comprimento de onda 246,400 nm.....	58
<b>Figura 32.</b> Curvas analíticas obtidas para fósforo nas concentrações de 5000 a 40000 mg L <sup>-1</sup> nos comprimentos de onda de (■) 324,601 nm, (●) 324,593 nm.....	59
<b>Figura 33.</b> Curvas analíticas obtidas para fósforo nas concentrações de 5000 a 40000 mg L <sup>-1</sup> nos comprimentos de onda de (■) 327,037 nm, e (●) 327,030 nm.....	59
<b>Figura 34.</b> Espectros de absorção referente 3000 mg L <sup>-1</sup> P a nos comprimentos de onda	

de 324,593 nm e 324,601 nm.....	60
<b>Figura 35.</b> Espectros de absorção referente de 3000 mg L <sup>-1</sup> P nos comprimentos de onda de 327,037 nm e 327,030 nm.....	61
<b>Figura 36.</b> Curvas analíticas para fósforo <sup>1</sup> nos comprimentos de onda de (▲) 327,040 nm - pixel central, (●) 327,0366 nm, e (■) 327,0297 nm .	62
<b>Figura 37.</b> Influência dos parâmetros comprimento de onda, taxa de aspiração de solução analítica e área de integração na sensibilidade de análise de fósforo..	63
<b>Figura 38.</b> Curva analítica de P utilizando comprimento de onda 213,618 nm. Equação da reta: $A=1,5 \times 10^{-3} + 2,0 \times 10^{-5}C$ – coeficiente de correlação = 0,999.....	65
<b>Figura 39.</b> Curva analítica de P utilizando comprimento de onda 324,616 nm Equação da reta: $A=1,5 \times 10^{-3} + 1,6 \times 10^{-5}C$ – coeficiente de correlação = 0,999.....	66
<b>Figura 40.</b> Curva analítica de P utilizando comprimento de onda 246,400nm Equação da reta $A = 2,7 \times 10^{-3} + 3,0 \times 10^{-5}C$ , coeficiente de correlação de 0,999.....	66
<b>Figura 41.</b> Espectro referente a 4000 mg L <sup>-1</sup> P no comprimento de onda 324,616 nm, com área de integração de 5 pixels.....	67
<b>Figura 42.</b> Espectro referente 4000 mg L <sup>-1</sup> P no comprimento de onda 213,618 nm, com área de integração de 5 pixels.....	67
<b>Figura 43.</b> Espectro referente a 4000 mg L <sup>-1</sup> P no comprimento de onda 246,400 nm, com área de integração de 5 pixels.....	68

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Variáveis e seus valores para o estudo quimiométrico de determinação de fósforo por HR-CS FAAS.....	<b>38</b>
<b>Tabela 2.</b> Experimentos propostos para o estudo quimiométrico de determinação de fósforo por HR-CS FAAS.....	<b>39</b>
<b>Tabela 3.</b> Massas e volumes finais empregados no preparo das amostras de insumos agroindustriais em 4 repetições.....	<b>40</b>
<b>Tabela 4.</b> Volume de solução de amostra, de solução padrão 4000 mg L <sup>-1</sup> P, e volumes finais empregados no preparo das amostras de fertilizantes em triplicata para o estudo de adição e recuperação de padrão. As amostras correspondem exatamente as mesmas do item 4.8.....	<b>42</b>
<b>Tabela 5.</b> Condições experimentais ótimas para determinação de fósforo por HR CS FAAS para os comprimentos de onda de 213,618 nm, 246,400 nm, 247,620 nm, 247,780 nm, 324,616 nm e 327,040 nm.....	<b>44</b>
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros das curvas analíticas para fósforo nos comprimentos de onda 213,618 nm, 246,400 nm, 247,620 nm, 247,780 nm, 324,616 nm e 327,040 nm.....	<b>48</b>
<b>Tabela 7.</b> Concentrações características obtidas nos diferentes comprimentos de onda 213,618 nm, 246,400 nm e 324,616 nm, empregando diferentes pixels.....	<b>54</b>
<b>Tabela 8.</b> Teste de solubilidade dos sais de fosfato e fosfito.....	<b>55</b>
<b>Tabela 9.</b> Valores de limites de detecção e quantificação referentes aos experimentos do estudo quimiométrico para o aumento de sensibilidade.....	<b>64</b>
<b>Tabela 10.</b> Valores de concentração de fósforo determinados por titulação e HR-CS FAAS nas amostras agroindustriais à base de fosfito. Resultados avaliados quanto a precisão e exatidão segundo os testes ‘F’ e ‘t’ respectivamente, para $\alpha = 0,05$ .....	<b>68</b>
<b>Tabela 11.</b> Valores de concentração de fósforo determinados por titulação e HR CS FAAS, utilizando o modo de correção de fundo estático e dinâmico, nas amostras agroindustriais à base de fosfito. Resultados avaliados quanto a precisão e exatidão segundo os testes ‘F’ e ‘t’ respectivamente, para $\alpha = 0,05$ .....	<b>69</b>
<b>Tabela 12.</b> Desvio padrão (SD), desvio padrão relativo (RSD), limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) do método.....	<b>71</b>

<b>Tabela 13.</b> Recuperação de P em amostras diluídas de insumos agroindustriais utilizando os comprimentos de onda 213,618 nm, 246,400 nm e 324,616 nm.....	<b>72</b>
<b>Tabela 14.</b> Parâmetros de validação do método de determinação de fósforo por HR CS FAAS utilizando os comprimentos de onda de 213,6175 nm, 246,4000 nm e 324,6161 nm.....	<b>73</b>

## Lista de abreviaturas e símbolos

ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
AAS	Espectrometria de absorção atômica, do acrônimo em inglês <b>Atomic Absorption Spectrometry</b>
CCD	Charge Coupled Device
CP	Center <b>Pixel</b>
CS AAS	Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry
EDL	Eletrodeless Discharge Lamp
HCL	Hollow Cathode Lamp
HR-CS AAS	High Resolution-Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry
HR-CS FAAS	High Resolution-Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
LS AAS	Line Source Atomic Absorption Spectrometry
LSPA	Levantamento Sistemático da Produção Agrícola
RSD	Relative Standard Deviation
SD	Standard Deviation
UV	Ultra Violeta

## Sumário

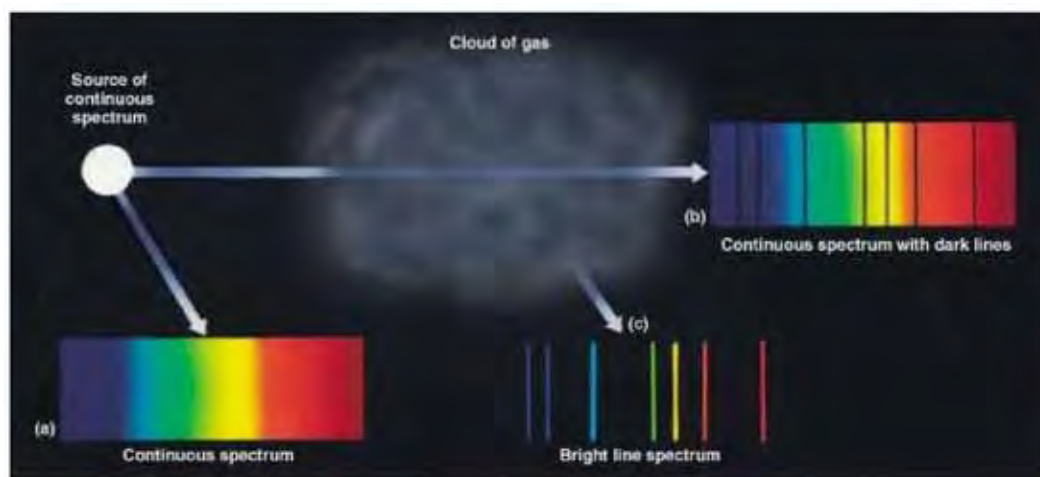
1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Espectrometria de Absorção Atômica.....	15
1.2	A espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução ...	17
1.3	Absorção molecular: estrutura do espectro molecular.....	22
1.4	Fósforo em produtos Agroindustriais.....	23
1.5	Determinação de fósforo.....	24
2	OBJETIVOS.....	32
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
3.1	Reagentes e Soluções.....	33
3.2	Equipamentos.....	34
4	PROCEDIMENTOS.....	35
4.1	Influência do comprimento de onda na calibração.....	35
4.2	Influência da adição de KCl na curva analítica.....	35
4.3	Influência da natureza do reagente na calibração.....	36
4.4	Influência da variação do volume de linha na absorbância do fósforo.....	36
4.5	Diferenciando fosfato de fosfito.....	37
4.6	Influência do uso de pixels adjacentes na redução de sensibilidade.....	37
4.7	Estudo quimiométrico da sensibilidade na determinação de fósforo via PO.....	38
4.8	Análise de insumos agroindustriais à base de fosfito.....	39
4.8.1	Avaliação dos modos de correção de interferência de fundo.....	41
4.8.2	Teste de adição e recuperação de padrão.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1	Influência do comprimento de onda na calibração.....	43
5.2	Influência da adição de KCl na curva analítica.....	48
5.3	Influência da natureza do reagente na calibração.....	50
5.4	Influência da variação do volume de linha na absorbância do fósforo.....	52
5.5	Diferenciando fosfato de fosfito.....	55
5.6	Influência do uso de pixels adjacentes na redução de sensibilidade.....	58
5.7	Estudo quimiométrico da sensibilidade na determinação de fósforo via PO.....	62
5.8	Análise de insumos agroindustriais à base de fosfito.....	65
5.8.1	Avaliação dos modos de correção de interferência de fundo.....	71

5.8.2 Teste de adição e recuperação de padrão.....	74
6. CONCLUSÃO.....	74
REFERÊNCIAS.....	75

## INTRODUÇÃO

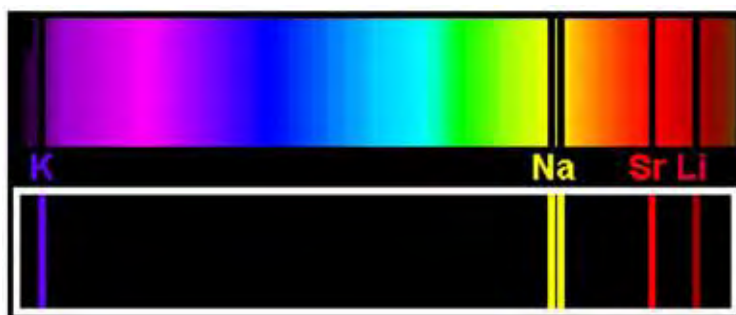
### 1.1 Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) teve sua base teórica fundamentada nas observações feitas por Isaac Newton (1672) quando este fez a luz solar atravessar um prisma. Pela primeira vez o espectro solar foi então observado. Mais tarde em 1802 Wollaston observou que o espectro solar possuía linhas negras e em 1814 Fraunh ffer passou a estudar mais profundamente estas linhas, atribuindo às mais intensas letras de A a G, no intervalo do vermelho ao violeta (Figura 1-b).



**Figura 1.** Espectro luz contínuo com suas linhas de absor o. (a) Espectro da luz contínuo; (b) Espectro de luz contínuo com linhas de absor o; (c) Linhas de emissão.

Em 1820 Brewster relacionou estas linhas negras a possíveis absor es causadas por elementos da atmosfera. Em 1860 Kirchoff e B nsen identificaram espectros de emissão de metais alcalinos e alcalinos terrosos e compararam com as linhas negras do espectro solar (Figura 2), identificando os elementos que absorviam no espectro solar, impulsionando então a análise espectroscópica.



**Figura 2.** Espectros de emissão dos elementos metais alcalinos e alcalinos terroso com o espectro de absorção solar feitos por Kirchoff e Bunsen.

Inicialmente, os primeiros espectrômetros de absorção atômica desenvolvidos utilizavam como fonte de radiação uma fonte contínua já que esta era a única forma de radiação disponível e confiável. Porém, as medidas realizadas eram em sua maioria feitas por emissão uma vez que era muito mais fácil detectar um sinal luminoso em um anteparo escuro do que uma redução do sinal emitido (WELZ; SPERLING, 1999).

Allan Walsh propôs em 1952 a utilização de fontes de emissão de linhas (LS) para as medidas em AAS, já que o perfil de emissão era estreito, da ordem de pico metros, e se fosse utilizado uma fonte de emissão contínua o monocromador teria que atingir uma resolução de 2 pico metros, indisponível naquela época.

A espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS AAS) consiste em uma técnica que contém em seu arranjo instrumental a utilização de uma lâmpada de cátodo oco (HCL), um monocromador de baixa resolução e um detector. A HCL é constituída de um cátodo composto do elemento a ser determinado e preenchido por um gás inerte (por exemplo, Neônio) parcialmente ionizado que ao receber uma descarga elétrica irá “bombardear” o cátodo que terá seus átomos constituintes excitados e emitindo assim nos comprimentos de onda característicos deste elemento.

Por emitir radiação monocromática, devido ao perfil de emissão, consegue-se uma alta seletividade e portanto, um monocromador de alta resolução não se faz necessário. Com isso durante muitos anos a técnica foi utilizada tendo como principais vantagens o desenho simples e barato do espectrômetro, já que monocromadores de alta resolução não eram necessários; alta seletividade e especificidade devido ao uso das fontes de linhas; reduzidas interferências espectrais ocasionadas por sobreposições de linhas de outros elementos, uma vez que o número de linhas de absorção é muito menor que os de emissão (WELZ et al., 2005). Entre as desvantagens citam-se a determinação mono elementar que, para análise de amostras com

vários elementos a serem determinados, pode se tornar tediosa; a necessidade de lâmpadas específicas para cada analito; devido à leitura da absorvância ser feita somente em um comprimento de onda específico não se obtêm grandes informações sobre o ambiente espectral.

Com o desenvolvimento de um monocromador de alta resolução a utilização de uma fonte contínua de radiação tornou-se possível, melhorando o desempenho da técnica LS AAS.

## 1.2 A espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução

Em espectrometria de absorção atômica com fonte contínua (CS AAS) (WALSH, 1955) apenas uma lâmpada é necessária para todos os elementos que absorvam radiação. Isso diminui os custos analíticos, pois a técnica de espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas – LS AAS requer, de um modo geral, lâmpadas específicas para cada elemento. Ainda, com CS AAS e o desenvolvimento de um monocromador de alta resolução e um detector de carga acoplada que permite grande seletividade e uma aquisição rápida de dados, a técnica torna-se “quase-simultânea” e multielementar, uma vez que as linhas analíticas de todos os elementos estão disponíveis nessa fonte de radiação. As fontes de radiação contínuas mais difundidas em AAS são as lâmpadas de deutério, cuja principal aplicação tem sido como uma fonte secundária para a correção da absorção de fundo, e as lâmpadas de arco de xenônio. Esta última tem sido a mais utilizada em CS AAS por emitir mais intensamente do que a lâmpada de deutério. Uma limitação intrínseca à lâmpada de arco de xenônio é um decréscimo acentuado da radiação emitida em comprimento de onda inferior a 280 nm.

Verifica-se então que é impossível substituir uma fonte discreta por uma contínua sem que o espectrômetro como um todo seja alterado. Em virtude da larga banda de emissão da fonte contínua, os monocromadores e sistemas de detecção devem possuir alta resolução, de modo que seja selecionada uma faixa bastante estreita da banda emitida pela lâmpada. Sendo uma fonte discreta, tanto a HCL como a EDL emitem linhas discretas (radiação monocromática) do espectro luminoso (WELZ et al., 2003). Como a linha emitida é mais estreita do que o perfil de absorção da espécie analisada e do que o passo óptico do monocromador, as lâmpadas HCL e EDL caracterizam-se por possibilitarem alta sensibilidade e seletividade, baixos limites de detecção e baixos níveis de ruído. Assim, um monocromador é necessário somente para isolar a região espectral de interesse, não influenciando, portanto, a natureza monocromática da radiação emitida pela lâmpada. Entretanto, quando uma fonte contínua é utilizada, toda a região do passo óptico do monocromador será irradiada. Assim,

com uma fonte contínua e um monocromador de média resolução, a medida de absorção irá ocorrer em uma região muito larga de comprimento de onda. Conseqüentemente, não serão obtidas relações lineares entre concentração e absorção, as medidas serão susceptíveis às interferências espectrais, resultando em pobre sensibilidade, seletividade e limites de detecção várias ordens de grandeza superiores aos obtidos com a LS AAS.

Portanto, quando se utiliza uma fonte contínua o monocromador exerce forte influência sobre o desempenho analítico do instrumento. A seleção de radiação emitida pela fonte contínua pode se tornar praticamente monocromática se um monocromador de alta resolução for utilizado no espectrômetro de fonte contínua.

Assim, a linha emitida por uma lâmpada de cátodo oco em um espectrômetro convencional é substituída pelo estreito passo ótico do monocromador de alta resolução em um espectrômetro de fonte contínua. Portanto, um espectrômetro de fonte contínua necessita de um monocromador de alta resolução que possua um passo ótico da mesma ordem de grandeza que o perfil de absorção do elemento analisado.

O desenvolvimento de monocromadores de alta resolução, tal como o monocromador Littrow acoplado a uma rede Echelle, trouxe novo ânimo para as pesquisas em AAS: permitiu o desenvolvimento de espectrômetros de absorção atômica com fonte contínua com seletividade comparável à obtida com LS AAS. Entretanto, a lâmpada de arco de xenônio (convencional) é significativamente menos intensa do que uma lâmpada de cátodo oco, a utilização de um monocromador de alta resolução reduz a intensidade transmitida; para se obter limites de detecção comparáveis aos da LS AAS é necessária à utilização de detectores de alta resolução e alta sensibilidade.

Comparativamente às fontes de linhas, outra maneira de solucionar o problema da menor intensidade da lâmpada de arco de xenônio consiste no emprego de uma lâmpada de arco curto de xenônio operando no modo “**hot-spot**”. Isso faz com que temperaturas da ordem de 10.000 K sejam atingidas, aumentando a intensidade de emissão particularmente nas proximidades da região ultravioleta (Figuras 3 e 4). Esse aumento é de uma a duas ordens de grandeza para muitos elementos quando comparados com os correspondentes usando-se uma fonte de linhas, incluindo lâmpadas EDL (MARSHALL et al., 1986).



Figura 3. Lâmpada de arco curto de Xenônio. Fonte: WELZ et al., 2005.

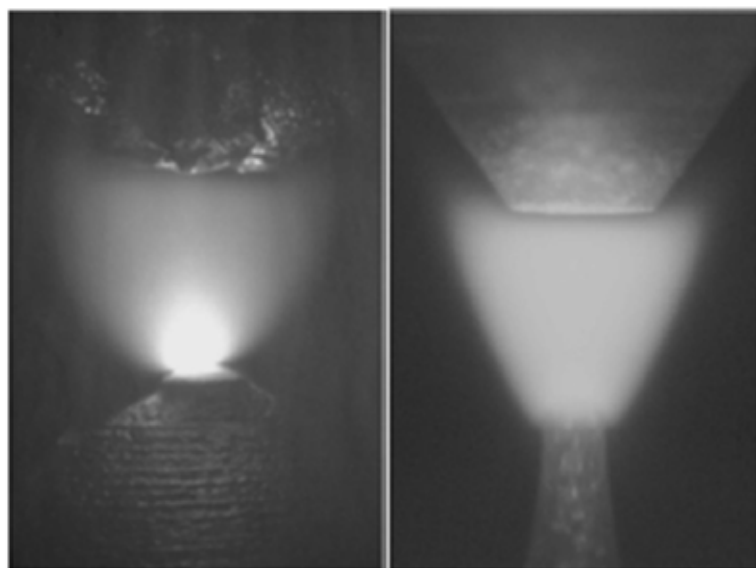
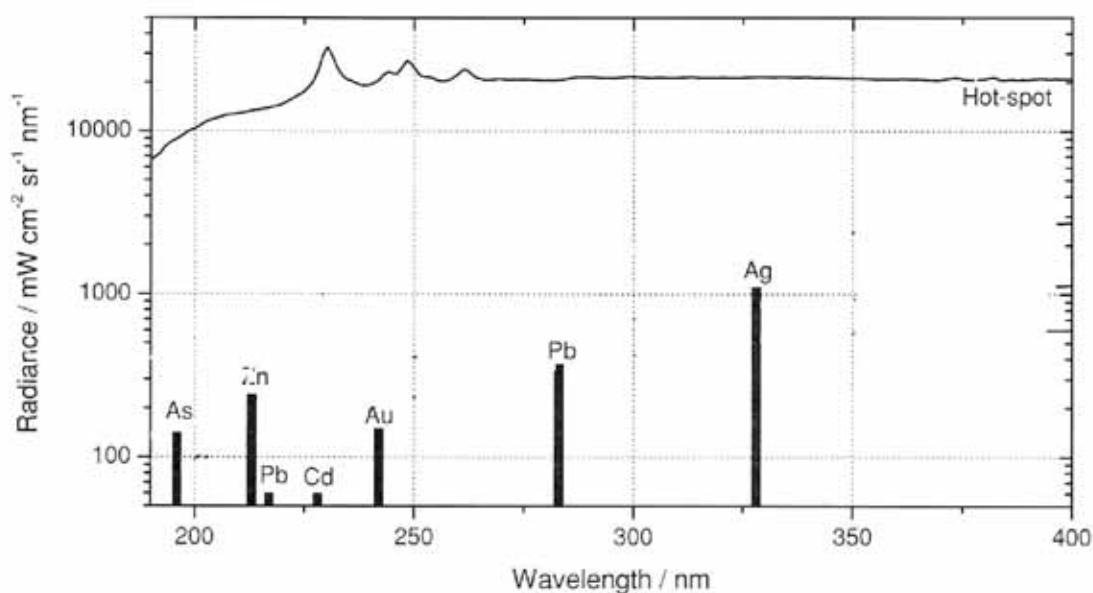


Figura 4. Lâmpada de arco curto de Xenônio operando com (direita) e sem (esquerda) o modo **Hot Spot**. Fonte: WELZ et al., 2005

A lâmpada de arco curto de Xe operando no modo 'hot spot' pode ser utilizada para determinação de elementos no intervalo de comprimentos de onda entre 190 e 850 nm, excedendo a intensidade de uma a três ordens de magnitude em relação às fontes discretas (Figura 5).



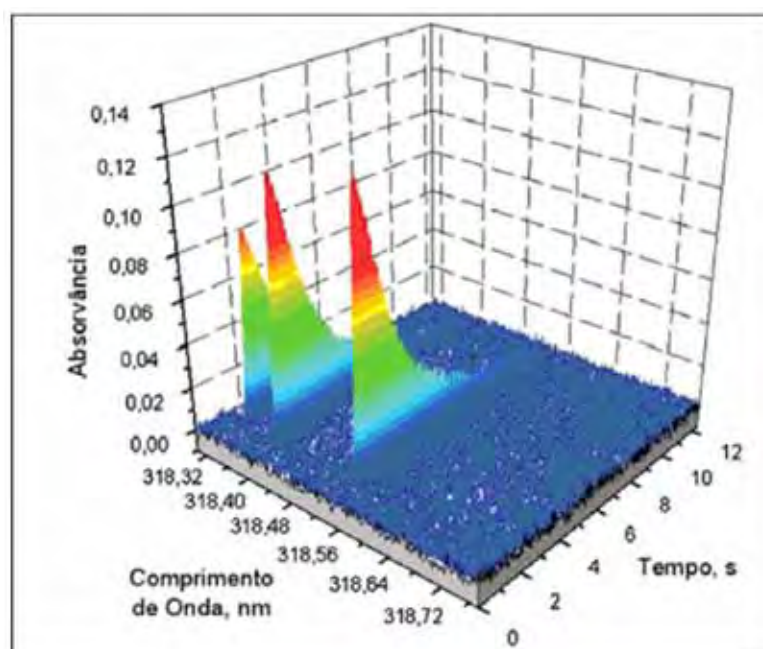
**Figura 5.** Comparação da intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de xenônio em relação a lâmpada de cátodo oco. Fonte: WELZ et al., 2005

A radiação incidente, após passagem pelo volume de absorção, é dirigida ao monocromador duplo de alta resolução denominado DEMON (Double-Echelle Monochromator), onde incidirá em um prisma e em uma rede de difração Echelle, em arranjo Littrow. O prisma desempenha o papel de pré-dispersor, selecionando a parte do espectro de interesse, ao passo que o monocromador Echelle fornece a alta resolução do intervalo espectral selecionado, que é maior que 2 pm por pixel (unidade fotossensível do detector) em 200 nm.

O comprimento de onda de interesse é, desta forma, selecionado pela rotação do prisma e da rede de difração para posições pré-ajustadas, através de motores de passos sobre os quais estes componentes estão fixados. Todos os elementos do monocromador estão combinados em um módulo estável e compacto.

Um sistema ativo de estabilização de comprimentos de onda foi desenvolvido, utilizando uma lâmpada de neônio interna posicionada em frente à fenda intermediária, emitindo várias linhas relativamente estreitas. As linhas são separadas pela rede Echelle em várias ordens sobrepostas, o que implica no fato de que para cada posição da rede há ao menos uma linha de Ne que irá atingir o detector. Estas linhas são então atribuídas a um pixel correspondente no detector e este sistema é utilizado para estabilização, de maneira que a precisão é limitada apenas pelo motor de passos, que ajusta a posição da rede. (HEITMANN et. al., 1996; WELZ et al., 2005, 2003)

Quanto aos detectores, os dispositivos de carga acoplada (CCD) (WELZ et al., 2005) têm sido os mais amplamente empregados, similar aos dispositivos utilizados em câmeras fotográficas digitais, sensível na região do UV. Cada pixel é equipado com um amplificador individual, de maneira que o instrumento opera de fato com 512 detectores completamente independentes, 200 dos quais são normalmente utilizados para propósitos analíticos (HARNLY et al., 1997; HARNLY, 1999; SCHUETZ et al, 2000). Isto significa que todo o ambiente espectral a  $\pm 200$  pm ao redor da linha analítica na região do ultra-violeta e até  $\pm 500$  pm na região visível do espectro pode ser observado, fornecendo uma série de informações indisponíveis em instrumentos convencionais. Com isso, é possível avaliar a absorbância em relação ao comprimento de onda e tempo que ocorrem no atomizador (Figura 6).



**Figura 6.** Espectro tridimensional (absorbância em função de tempo e comprimento de onda) relativo ao triplete do V a 318,397nm, 318,341nm e 318,540 nm. Fonte: LEPRI, 2005.

Apesar da disposição instrumental dos componentes do espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução, apresentado na Figura 7, ser semelhante ao convencional, o fato de se usar apenas uma lâmpada de fonte contínua e um monocromador de alta resolução torna possível a determinação seqüencial rápida de vários elementos (BECKER-ROSS et al., 1996). E ainda há possibilidade de observar uma área mais ampla do

espectro de absorção da amostra, oferecendo mais informações sobre o ambiente espectral do analito visando a correção de interferências.

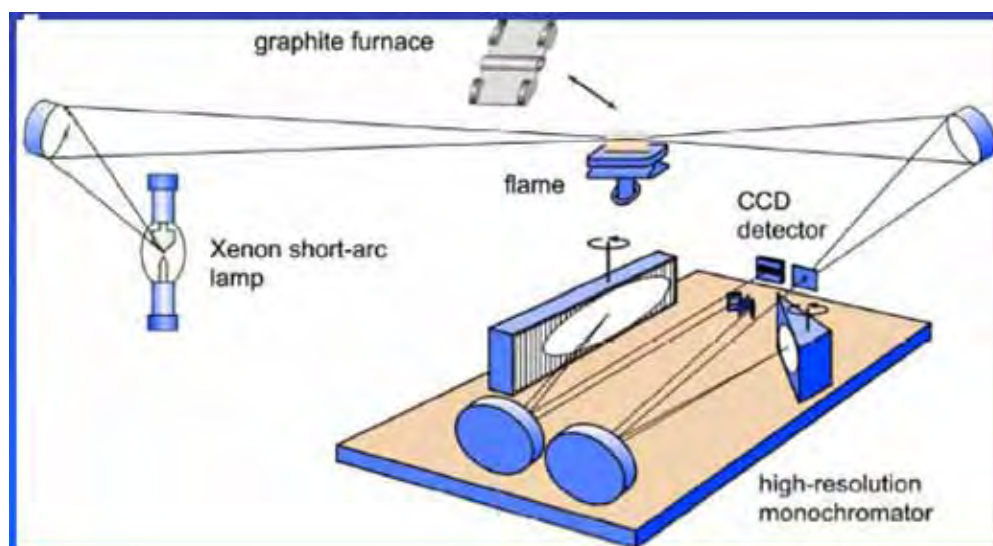


Figura 7. Esquema instrumental do Espectrômetro de Absorção Atômica com Fonte Contínua e Alta Resolução. Fonte: WELZ et al., 2003.

### 1.3 Absorção molecular: estrutura do espectro molecular

Um espectro de absorção molecular é resultado de transições de diferentes estados moleculares, cada um tendo sua própria energia. Devido à complexidade do sistema molecular e ainda de seus graus internos de liberdade (vibracional e rotacional), o número de possíveis estados é muito maior do que o encontrado nos átomos. Conseqüentemente, o espectro de absorção molecular apresenta um número maior de linhas que o atômico, ou bandas não estruturadas com intervalos de comprimento de onda relativamente maiores.

Na absorção molecular ocorrem transições eletrônicas na região do UV/Vis e suas bandas de absorção vêm sobrepostas as componentes rotacionais (região de microondas e infravermelho remoto) e vibracionais (região do infravermelho). A espectrometria de absorção molecular só é possível para moléculas estáveis em altas temperaturas, sendo utilizadas para moléculas diatômicas que tem estruturas rotacionais finas comparáveis aos átomos, ao contrário das poliatômicas que possuem bandas largas devido a alta densidade de linhas rotacionais que não podem ser resolvidas (WELZ et al., 2005).

O elemento P possui três linhas de ressonância na região do UV (177,435 nm, 178,223 nm e 178,705 nm) que não são acessíveis nos espectrômetros de absorção atômica comuns. L'vov e Khartsyzov foram os primeiros a relatar com sucesso a determinação de fósforo usando as linhas de 213,547 nm, 213,618 nm e 214,914 nm, das quais emanam de um estado meta estável. Como a HR CS AAS não requer fonte de radiação específica, em princípio pode-se medir a absorção a qualquer comprimento de onda, incluindo bandas de moléculas diatômicas (WELZ et al., 2003).

Huang et al (2006a) investigaram a possibilidade de usar as bandas de absorção molecular de PO em equipamento de baixa resolução ficando exposto a todos os tipos de interferência. O autor selecionou cinco 'linhas' de PO: 246,400 nm, 247,620 nm, 247,780 nm, 324,616 nm e 327,040 nm. A linha correspondente a 246,400 nm apresentou melhor sensibilidade, embora não muito maior em relação as demais. Não obstante a linha 324,620 nm pode ser escolhida por possuir um espectro mais simples.

#### **1.4 Fósforo em insumos agroindustriais**

Um fertilizante é qualquer material, orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, que forneça às plantas um ou mais nutrientes necessários ao seu crescimento normal, e que tem como função repor ao solo os elementos retirados em cada colheita, com a finalidade de manter ou mesmo ampliar o seu potencial produtivo (MALAVOLTA, 1980).

Os elementos químicos presentes nos fertilizantes são classificados em macronutrientes (C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, S) e micronutrientes (B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Si, Zn), conforme a quantidade ou proporção (MALAVOLTA, 1980). Os fertilizantes são capazes de aumentar a fertilidade dos solos para os níveis exigidos pelas diferentes culturas e melhorar a produtividade.

Com o avanço tecnológico do agronegócio brasileiro, verifica-se elevação no consumo de fertilizantes, os quais são fundamentais para a produção agrícola nacional. Os Departamentos de Fiscalização de Insumos Pecuários (DFIP) e de Fiscalização de Insumos Agrícolas (DFIA) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA tem a tarefa de garantir a qualidade, a inocuidade e a segurança de produtos agropecuários finais destinados aos consumidores. Dentre as necessidades prioritárias do DFIP e do DFIA está a de suprir carências científicas e tecnológicas de apoio às ações de fiscalização. Neste sentido, deve-se ressaltar que a universidade e os centros de pesquisa são considerados “janelas” de oportunidades a esses órgãos reguladores e fiscalizadores.

Devido o fósforo ser um elemento presente em todas as plantas, sendo exigido em quase todos os processos metabólicos e, freqüentemente, influenciando a utilização de outros nutrientes, ele se mostra essencial ao desenvolvimento das plantas e, portanto, de fundamental importância agrícola. Deste modo sua utilização como fertilizante é fundamental, estando presente basicamente como sais de fosfato ou mesmo como ácido fosfórico.

Outra aplicação de fósforo em produtos agroindustriais é o sal fosfito de potássio que apresenta a propriedade e estimular a autodefesa das plantas tendo assim um efeito antifúngico (DERCKX; CREASY, 1989),

Este efeito antifúngico é observado sob a forma curativa, o qual o íon fosfito atua diretamente sobre os fungos que se introduzem no tecido das plantas, debilitando-os de forma que a infecção não progride. Esta inibição se dá pelo efeito fungiestático que interfere no crescimento do micélio e na geração e germinação de esporos.

Ainda se observa o efeito preventivo que induz as plantas a produção de substâncias naturais de auto defesa, que são chamadas de fitoalexinas.

O sal de fosfito possui também a função fertilizante fornecendo fósforo às plantas. Entre as principais vantagens da utilização de fosfito na agricultura merecem destaque a absorção mais rápida de fósforo pela planta em comparação com produtos à base de fosfato, (fato decorrente de o fosfito possuir uma molécula a menos de oxigênio e assim possuir uma maior solubilidade e mobilidade), o baixo custo relativo da matéria-prima, o prolongamento do tempo de conservação do produto após a colheita, e por fim, a ação dupla do fosfito, ou seja, além de fertilizante, ele atua como fungicida (AFEK; SZTEJNBERG, 1989, MALAVOLTA, 1980).

### **1.5 Determinação de fósforo**

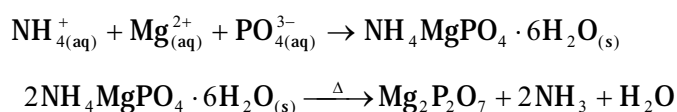
O uso de produtos à base de fosfito nas atividades agrícolas tem aumentado significativamente em função da busca por aumento na produtividade e qualidade dos produtos finais (KATZ, 1996). Nesse contexto, o desenvolvimento e aplicação de novos métodos analíticos para a determinação de fosfito em insumos agroindustriais são importantes não apenas do ponto de vista acadêmico, mas também do social e econômico: dispondo-se de um controle de qualidade eficiente, há grandes chances de se gerar mais confiança em toda a cadeia produtiva e consumidora.

E as ferramentas desenvolvidas pelos químicos analíticos têm fundamental importância no avanço desta área. Essas ferramentas constituem-se em técnicas, metodologias ou

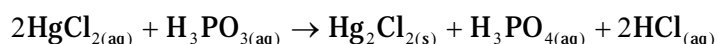
procedimentos de análise novos ou aperfeiçoados, destinados a determinar, com precisão e confiança, a identidade química (análise qualitativa) e a quantidade relativa (análise quantitativa) das espécies presentes em uma amostra desconhecida.

Entre as técnicas analíticas mais empregadas para a determinação de fósforo estão a emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (YANG et al., 2004), a gravimetria (KOLTHOFF et al., 1969; HARRIS, 2005), a espectrofotometria (MARCZENKO, 1986; ITO, 2000; DAMETTO; FRANZINI; GOMES NETO, 2007), a amperometria (FRANZINI et al., 2007) e a titrimetria (FRANZINI; GOMES NETO, 2007b). A espectrometria de absorção atômica e a de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado são caracterizadas pela relativa especificidade e sensibilidade, mas ambas determinam o teor total de fósforo presente na amostra.

Entre os métodos gravimétricos descritos na literatura para a determinação de fosfito, um se baseia na oxidação de fosfito a fosfato e então a precipitação a forma de  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ , que é determinado como pirofosfato de magnésio (KOLTHOFF et al., 1969) conforme a equação que segue:



O outro é baseado na formação de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$  (HARRIS, 2005) conforme equação química abaixo, representando a reação de oxi-redução e precipitação:

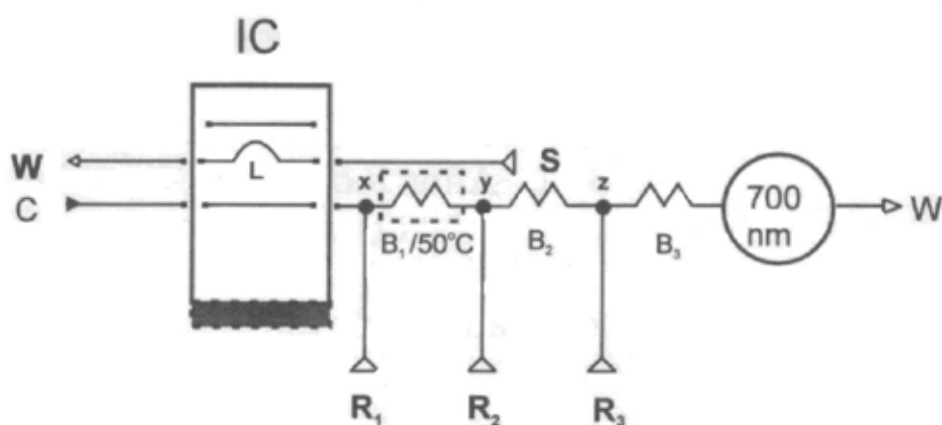


A vantagem deste último método sobre o primeiro reside na possibilidade de se empregar a amostra sem qualquer tratamento prévio. Por outro lado, este método apresenta como inconveniente a produção de grandes quantidades de resíduo de mercúrio. Isto contraria a tendência atual de se evitar o uso de métodos que utilizem reagentes que resultem em rejeitos de difícil descarte no ambiente (LEITNER, 2006). Com relação ao primeiro método, para que fosfato seja precipitado como sal duplo de magnésio e amônio, o fosfito deve ser previamente convertido quantitativamente a fosfato. O procedimento convencional baseia-se

no aquecimento da amostra em meio de ácidos nítrico ou sulfúrico concentrados por períodos relativamente longos.

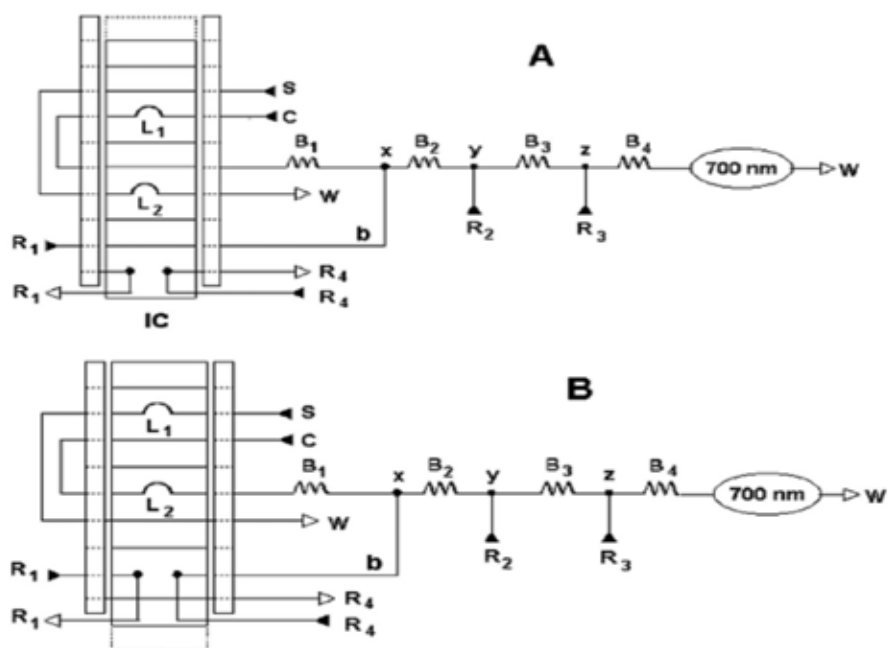
Em relação a técnica espectrofotométrica, os principais métodos convencionais disponíveis na literatura para determinar fósforo a partir de fosfato (MARCZENKO, 1986) utilizam os reagentes azul de fosfomolibdênio – PMB (Método do Azul de Molibdênio) e ácido molibdovanadofosfórico - MVP (Método do Amarelo de Molibdênio). Esses dois métodos podem ser empregados para determinar fósforo a partir de fosfito, desde que seja feita a oxidação do fosfito a fosfato, pois somente as espécies ortofosfato formam o heteropoliácido molibdofosfórico (MARCZENKO, 1986) (complexo de coloração amarela) e depois sofrem redução formando o azul de fosfomolibdênio. Diversos agentes redutores, tais como o ácido ascórbico, cloreto estanhoso e hidrazina têm sido empregados, os quais apresentam condições reacionais bem distintas, principalmente em suas cinéticas reacionais, sensibilidade analítica e seletividade (MOTOMIZU; LI, 2005)

Um método espectrofotométrico de análise por injeção em fluxo – FIA, foi proposto em 2000 para a determinação de fosfito em produtos agroindustriais utilizando-se o Método do Azul de Molibdênio (ITO et al., 2000). Os autores desenvolveram um sistema automatizado de análise com preparo da amostra ‘em linha’, ou seja, a oxidação de fosfito a fosfato com posterior reação de formação do complexo azul (Figura 8). Nesta figura, as soluções contidas nos recipientes S, C, R1, R2 e R3 fluem através de tubos flexíveis de **Tygon** com auxílio de uma bomba peristáltica e misturam-se em pontos estratégicos do sistema (x, y, z), a partir dos quais se iniciam as reações previamente planejadas. Após a injeção da amostra, fosfito é oxidado por uma solução ácida de permanganato ( $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KMnO}_4 + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) em um reator aquecido a  $50^\circ\text{C}$  (B<sub>1</sub>). O fosfato gerado é então determinado pelo Método do Azul de Molibdênio. O sistema automatizado foi aplicado na determinação de fosfito em amostras comerciais. O sistema permite determinar até 80 amostras por hora, com um intervalo linear de concentração de 0,05 a 0,40 % (m/v)  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . O consumo de reagentes equivale a 1 mg  $\text{KMnO}_4$ , 25 mg  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  e 10 mg de ácido ascórbico por amostra. Os resultados das análises foram precisos (R.S.D.  $\leq 3,5\%$ ) e concordantes com os obtidos por gravimetria, no nível de 95% de confiança.



**Figura 8.** Diagrama do sistema de fluxo para a determinação de fosfito. IC, injetor-comutador, L, alça de amostragem (80 $\mu$ L); S, amostra ou solução analítica; R<sub>1</sub>, 1,0  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> KMnO<sub>4</sub> + 1,0 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; R<sub>2</sub>, 5% (m/v) (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O + 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; R<sub>3</sub>, 1% (m/v) ácido ascórbico; C, água; W, descarte; B<sub>1</sub>, bobina de reação aquecida a 50°C; B<sub>2</sub>, bobina de reação; B<sub>3</sub>, câmara de mistura.

Um outro sistema FIA espectrofotométrico foi proposto em 2007 para operar com o tratamento da amostra ‘em linha’ e determinar seqüencialmente fosfito e fosfato (DAMETTO; FRANZIN; GOMES NETO, 2007b). O sistema de fluxos da Figura 9 ilustra duas situações distintas: o sistema operando para determinar apenas fosfato (A), e para determinar fosfito mais fosfato (B). Após a injeção da amostra, o fosfito é oxidado a fosfato por solução ácida de permanganato de potássio, e o fosfato é determinado pelo método Azul de Molibdênio, em 700 nm (sistema FIA na posição B). Quando a amostra percorre o mesmo percurso, mas sem a adição de oxidante ao sistema (sistema FIA na posição A), o sinal registrado corresponde somente à concentração de fosfato. A diferença entre os sinais permite calcular a concentração de fosfito na amostra. A velocidade analítica do sistema foi de 15 determinações por hora, o intervalo linear de 0,05% a 0,40% (m/v) H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, e os limites de detecção e de quantificação foram 9,64  $10^{-4}$  e 32,1  $10^{-4}$  % (m/v) H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, consumindo 100  $\mu$ L de amostra por determinação.



**Figura 9.** Diagrama de sistema em fluxo para a determinação de fosfito. IC, injetor-comutador, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, alças de amostragem (100 µL); S, amostra ou solução analítica; R<sub>1</sub>, 1,0 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; R<sub>2</sub>, 5% (m/v) (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O + 1,0 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; R<sub>3</sub>, 1% (m/v) ácido ascórbico; R<sub>4</sub>, 1,0 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> KMnO<sub>4</sub> + 1,0 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; C, água; W, descarte; x,y,z, pontos e confluência; B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> e B<sub>4</sub>, bobinas de reação.

Em 1966 um estudo eletroquímico do comportamento do ácido fosforoso na superfície de um eletrodo metálico de paládio revelou existir um efeito catalítico de oxidação do fosfito a fosfato (TRASATTI; ALBERTI, 1966). Essa observação foi utilizada por Ito e colaboradores os quais propuseram em 2002 um eletrodo metálico de platina recoberto com paládio como sensor para a determinação de fosfito em insumos agrícolas (ITO et al., 2002). O filme de paládio foi preparado na superfície do eletrodo rotatório de platina via eletrodeposição por 30 minutos e a corrente constante de 600 µA e agitação do eletrodo a 2000 rotações por minuto. Nestas condições o filme foi pouco aderente e de difícil reprodução para longos períodos de uso.

Esse problema foi contornado por Franzini e colaboradores por meio do desenvolvimento de um novo sensor de grafite modificado com filme de paládio-platina-paládio via deposição catódica seqüencial de paládio, platina e paládio sobre eletrodo de grafite (FRANZINI et al., 2007). Este sensor foi utilizado para a determinação automatizada de fosfito por amperometria em sistema FIA, conforme ilustração na Figura 10.

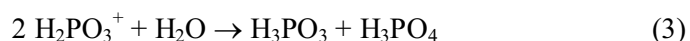
A detecção envolve a oxidação do fosfito a fosfato. O mecanismo de oxidação envolve três etapas reacionais (TRASATTI; ALBERTI, 1966): inicialmente ocorre a desidrogenação da molécula de  $\text{H}_3\text{PO}_3$  com posterior adsorção deste hidrogênio no filme de paládio:



Em seguida ocorre a etapa determinante da reação global que consiste na oxidação do hidrogênio adsorvido no filme de paládio. A corrente anódica resultante desta transferência de elétrons é então monitorada:



A espécie  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ , formada na etapa 1 do processo anódico, ao reagir com a água produz as espécies  $\text{H}_3\text{PO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  conforme a semi-reação abaixo:



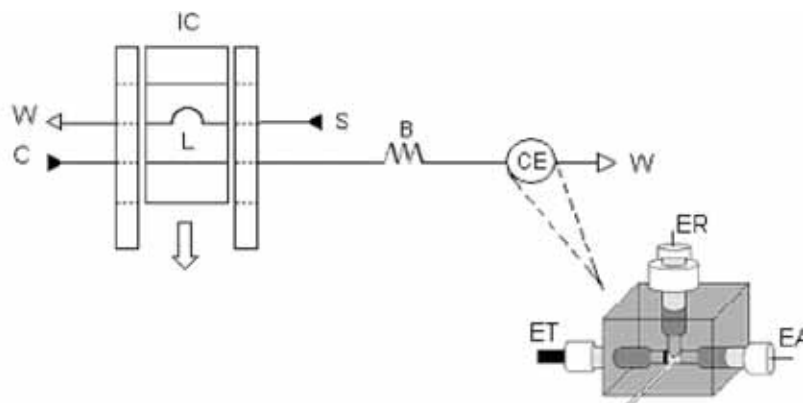
A reação global para o processo de oxidação da espécie fosfito pode ser descrita da seguinte forma:



A platina previamente depositada atua como catalisador do processo de oxidação dos íons fosfito que foram adsorvidos pelo paládio.

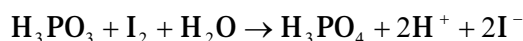
Após o condicionamento do eletrodo, o sensor exibiu efeito catalítico na oxidação de fosfito quando 0,15V foram aplicados. A velocidade analítica do sistema proposto foi de 50 amostras por hora, o intervalo linear de concentração foi de 0,01 – 0,05 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>, consumindo aproximadamente 70 μL de amostra por determinação. O limite de detecção e a sensibilidade amperométrica foram 5 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> e 1,5 mA L mol<sup>-1</sup>, respectivamente. O método foi proposto foi aplicado a análise de amostras comerciais sem qualquer pré-tratamento. Os resultados foram concordantes com os obtidos por espectrofotometria e titrimetria no nível de 95% de confiança, e boas recuperações foram obtidas (96% – 109%). O desvio padrão relativo (n = 12) de uma solução contendo 0,01 mol L<sup>-1</sup> em fosfito foi de 2%. A

vida útil do eletrodo modificado proposto foi de 220 determinações. Para análises de rotina, isto significa que este eletrodo pode ser usado continuamente por 5 horas.



**Figura 10.** Diagrama esquemático do sistema de fluxos para a determinação de fosfito. IC: injetor-comutador; L: alça de amostragem (67  $\mu\text{L}$ ); S: amostra ou soluções analíticas (1,2  $\text{mL min}^{-1}$ ); C: solução 1,0  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4,6  $\text{ml min}^{-1}$ ); W: descarte; B: bobina de reação (250 mm x 0,7 mm d.i.); CE: célula de detecção eletroquímica. Potencial aplicado: 0,15 V (vs. Ag/AgCl). A seta para baixo indica o movimento da parte central do IC.

Um método titrimétrico foi proposto em 2007 (FRANZINI; GOMES NETO, 2007b) para determinar fosfito em amostras comerciais baseado na reação do ácido fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) com uma solução padronizada de iodo em meio neutro, segundo a reação:



Amostras diluídas contendo aproximadamente 0,4% (m/v) em  $\text{P}_2\text{O}_5$  são aquecidas e tituladas com solução de iodo até que a solução torne-se amarelo claro, indicando assim o ponto final da titulação. Titulação de retorno também foi desenvolvida: um pequeno excesso de titulante é adicionado, e titulado com solução de tiosulfato de sódio, utilizando solução de amido como indicador. O consumo de reagentes corresponde a 127 mg de iodo, 200 mg de KI, 174 mg de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e 176 mg de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  por amostra. A exatidão do método foi avaliada por meio da análise de amostras comerciais pelo método proposto e por um outro método alternativo. Os resultados foram concordantes com os obtidos por espectrofotometria no nível de 95% de confiança. O desvio-padrão relativo ( $n = 10$ ) para a titulação direta e por retorno foi 0,4 e 1,3%, respectivamente. Uma das limitações do método titrimétrico direto

reside na dificuldade de identificação do ponto final, o qual acontece pela mudança de coloração da solução titulada de incolor para amarelo pálido.

Esta limitação pode ser contornada quando o monitoramento visual da reação pelo analista foi substituído por um dispositivo eletrônico simples, de baixo custo relativo e de resposta rápida. O método titrimétrico anterior foi adaptado para este dispositivo e um novo método titrimétrico amperométrico foi proposto em 2008 para determinar fosfito (FRANZINI; GOMES NETO, 2007a). Esse método se baseia no monitoramento da corrente gerada entre dois microeletrodos de platina em função da reação redox entre o fosfito e iodo (titulante). O sistema titrimétrico amperométrico proposto utiliza um simples multímetro ligado em paralelo a um potenciostato para ajuste do potencial a ser aplicado (100 mV), e posteriormente o mesmo foi ligado em série para o monitoramento da corrente resultante. O titulante foi adicionado até que um aumento de corrente aconteça e indique o ponto final da titulação, determinado experimentalmente pela extrapolação das partes lineares do gráfico de corrente **versus** volume de titulante adicionado. A exatidão do método foi avaliada aplicando-o na determinação de fosfito em cinco amostras comerciais. Os resultados foram concordantes com os obtidos por espectrofotometria, no nível de 95% de confiança, e boas recuperações foram obtidas (97% – 102%). O desvio padrão relativo ( $n = 10$ ) para amostra contendo  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_3$  foi 1%, e o consumo de reagentes foi de 127 mg de iodo, 200 mg de KI, 174 mg de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e 176 mg de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  por amostra.

No entanto, devido o uso da técnica de espectrometria de absorção atômica ser utilizada em laboratórios de análise de micro e macro nutrientes do solo e a espectrometria de absorção atômica de alta resolução e fonte contínua permitir a determinação de P através da linha atômica em 213,618 nm e das bandas de absorção em 246,400 nm e 324,616 nm, procurou-se desenvolver um método prático e robusto que permitisse a determinação de fósforo por meio desta técnica de modo a ser inserido em análises de rotina.

## 2 OBJETIVOS

O principal objetivo do presente trabalho foi avaliar as potencialidades do arranjo instrumental da HR-CS FAAS na determinação de fósforo.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a linha atômica de fósforo (213,618 nm) e as linhas moleculares (324,616 nm, 246,400 nm, 247,720 nm, 247,780 nm, 327,040 nm), com ênfase na precisão, sensibilidade, linearidade e limite de quantificação;
- Estudar o potencial da técnica para expandir o intervalo útil de concentração proposta, visando a determinação de fósforo em altas concentrações;
- Desenvolver método analítico para determinar fósforo em insumos agroindustriais.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e soluções.

As soluções foram preparadas com água de alta pureza (resistividade = 18.2 M.Ω.cm) purificada em sistema de osmose reversa Millipore Rios 5<sup>®</sup> combinado com deionizador Millipore Milli-Q Academic<sup>®</sup>.

Quatro diferentes soluções estoque de fósforo contendo 10000 mg L<sup>-1</sup> P foram preparadas por pesagem individual de 17,440 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (Riedel-de Haën), 9,286 g NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Mallinckrodt Baker), 11,375 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(Mallinckrodt), e 9,385 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Mallinckrodt) e dissolução a 250,00 mL.

Soluções analíticas de referência contendo Branco - 250 – 500 – 1000 – 2000 – 3000 – 4000 mg L<sup>-1</sup> P foram preparadas por diluição apropriada das respectivas soluções estoque em água.

Solução 5% (m/v) KCl (Mallinckrodt) foi preparada pela dissolução de 12,500 g KCl seco em estufa em água e diluição a 250,00 mL. Esta solução foi empregada para preparar as soluções analíticas de referência de fósforo.

Solução 10000 mg L<sup>-1</sup> Ca foi preparada dissolvendo-se uma suspensão contendo 6,242 g CaCO<sub>3</sub> (Mallinckrodt) em ácido nítrico concentrado gota-a-gota, e diluiu-se a 250,00 mL.

Solução 7,5% (m/v) de molibdato de amônio foi preparada pela dissolução de 18,75 g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O (Mallinckrodt) em água levadas ao volume final de 250,00 mL .

Solução 10% (m/v) de ácido ascórbico (Mallinckrodt) foi preparada dissolvendo-se 10,0 g do ácido em água e diluindo a 100,00 mL.

### 3.2 Equipamentos

As leituras de absorvância foram feitas com um espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução AnalytikJena modelo contrAA 300 equipado com lâmpada GLE (Berlin, Alemanha) de arco curto de xenônio de 300 W de potência e 17 atm de pressão interna, operante no modo “hot spot” (Figura 11).



**Figura 11.** Espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução AnalytikJena, modelo contrAA 300.

Outros equipamentos utilizados foram os de uso rotineiro em laboratórios de análise química como agitador magnético Corning Model PC-320, balança analítica Sartorius BL 2110S, estufa de circulação e renovação de ar Tecnal TE-394/2.

## 4 PROCEDIMENTOS

### 4.1 Influência do comprimento de onda na calibração

Primeiramente foi realizado a otimização das principais condições operacionais do espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução, quais sejam altura do queimador, fluxos dos gases combustível e oxidante, taxa de aspiração da solução. Esta otimização foi realizada automaticamente pelo programa do equipamento empregando-se um padrão de 500 mg L<sup>-1</sup> P.

Foram então feitas leituras de absorvância de soluções de 250 a 4000 mgL<sup>-1</sup> P, preparadas pela dissolução do reagente em água, nos seguintes comprimentos de onda:

- 246,400 nm, 324,616 nm, 327,040 nm, 247,720 nm e 247,780 nm (correspondentes a bandas de PO em chama ar-acetileno).
- 213,6175 nm (correspondente a linha atômica de P em chama acetileno-óxido nitroso).

### 4.2 Influência da adição de KCl na curva analítica

Devido na literatura encontrarmos a indicação da adição de KCl devido o potássio evitar formação de óxidos na chama e também pelo fato de o potássio funcionar como um tampão de ionização, ionizando-se preferencialmente ao fósforo e portanto, melhorando o sinal analítico de fósforo.

Deste modo para avaliar tais influências foram preparadas soluções padrão do Branco – 250 – 500 – 1000 – 2000 – 3000 – 4000 mg L<sup>-1</sup> P em água, na ausência e na presença de KCl 0,1 % (m v<sup>-1</sup>)

As leituras relativas a estas soluções foram feitas nos comprimentos de onda de 213,618 nm via absorção atômica de P nas condições ideais estabelecidas (utilizando-se a chama composta por óxido nitroso-acetileno) e via absorção molecular de PO nos comprimentos de onda de 246,400 nm e 324,616 nm nas condições ideais anteriormente estabelecidas (utilizando chama composta por ar-acetileno).

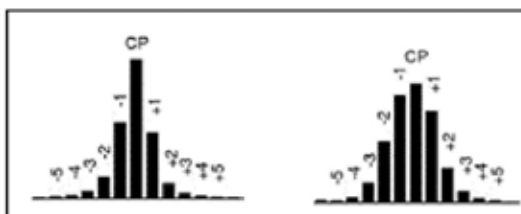
### 4.3 Influência da natureza do reagente na calibração

Foram preparadas soluções padrões de fósforo Branco – 250 – 500 – 1000 – 2000 – 3000 – 4000 mg L<sup>-1</sup>, utilizando-se Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como reagentes para fósforo.

As soluções provenientes dos quatro reagentes foram processadas no espectrômetro de absorção atômica de fonte contínua e alta resolução nos comprimentos de onda de 246,400 nm, 324,616 nm e 213,618 nm.

### 4.4 Influência da variação do volume de linha na absorbância do fósforo

A influência da variação do volume da linha (área de integração) na absorbância foi avaliada variando-se o número de **pixels** (CP ± 1, CP ± 2, CP ± 3 e CP ± 4) expostos à radiação transmitida (Figura 12). Para tanto, soluções de fósforo no intervalo de concentração de 250 a 4000 mg L<sup>-1</sup> foram utilizadas e as absorbâncias lidas nos comprimentos de onda de 246,400 nm, 324,616 nm e 213,618 nm variando a integração do sinal.



**Figura 12.** Modos de integração do sinal de Absorbância através da técnica de HR CS AAS. Fonte: Welz et al, 2005.

#### 4.5 Diferenciando fosfato de fosfito.

Com a intenção de discriminar o fósforo proveniente de fosfato e de fosfito, foram realizados testes qualitativos de solubilidade desses ânions em presença de  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  e  $\text{TiCl}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Alíquotas de 10 mL de cada solução foram adicionados a 10 mL de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  ou  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  para então verificar a solubilidade de diferentes sais de fosfito e fosfato.

Devido a insolubilidade dos sais de fosfato de cálcio realizou-se um teste para tentar diferenciar o fósforo proveniente de sais de fosfato de fosfito. Esse consistiu no preparo de soluções  $500 \text{ mg L}^{-1}$  P provenientes de fosfato e fosfito contendo diferentes concentrações de Ca (Branco - 200 - 400 - 800 - 1000 - 1500 - 2000  $\text{mg L}^{-1}$ ).

Outro teste realizado foi o de formação do azul de molibdênio o qual se determina espectrofotometricamente fosfato, reação que não ocorre para fosfito. Deste modo soluções  $500 \text{ mg L}^{-1}$  P foram preparadas a partir de fosfato e fosfito e a elas foram adicionadas diferentes concentrações de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $0,1 - 0,25 - 0,35 - 0,50 - 0,75\% \text{ m v}^{-1}$ ) em presença de 1% (m/v) ácido ascórbico e  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 4.6 Influência do uso de pixels adjacentes na redução de sensibilidade

Para realizar este teste foram preparadas soluções Branco - 5000 - 10000 - 20000 - 30000 e 40000  $\text{mg L}^{-1}$  P em água e foram feitas leituras de absorvância de fósforo por HR CS FAAS utilizando-se os seguintes comprimentos de ondas:

- 324,601 nm e 324,593 nm - adjacentes ao 324,616 nm
- 327,037 nm e 327,030 nm - adjacentes ao 327,040 nm

Foi realizado do mesmo modo a leitura das absorvâncias de soluções num intervalo mais amplo de concentração de fósforo (Branco - 250 - 500 - 1000 - 2000 - 3000 - 4000 - 5000 - 10000 - 20000  $\text{mg L}^{-1}$  em água). Estas leituras foram realizadas utilizando-se os comprimentos de onda 327,0400 nm, 327,030 nm e 327,040 nm.

#### 4.7 Estudo quimiométrico da sensibilidade na determinação de fósforo via PO

Realizou-se um estudo quimiométrico visando a obtenção das principais condições para o aumento da sensibilidade na determinação de fósforo via PO. Os níveis alto (+) e baixo (-) escolhidos para o comprimento de onda, taxa de aspiração da solução analítica e área de integração da banda de absorção constam na Tabela 1.

**Tabela 1.** Variáveis e seus valores para o estudo quimiométrico de determinação de fósforo por HR-CS FAAS.

Variáveis	Níveis selecionados	
	(-)	(+)
Comprimento de onda (nm)	246,4000	247,6200
Taxa de aspiração (mL/min)	5	9
Área de integração (pixel)	5	9

Segundo o planejamento experimental de dois níveis e três variáveis ( $2^3$ ), os 8 experimentos propostos estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Experimentos propostos para o estudo quimiométrico de determinação de fósforo por HR-CS FAAS.

Experimento	Comprimento de onda	Taxa de aspiração	Área de Integração
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+

Os experimentos foram feitos em triplicata, tendo como resposta a sensibilidade das curvas analíticas obtidas.

#### 4.8 Análise de insumos agroindustriais à base de fosfito

Para a determinação de fósforo por HR CS FAAS as amostras de insumos agroindustriais à base de fosfito foram preparadas em quadruplicata por diluição em água nas proporções descritas na Tabela 3. As leituras de absorvância foram feitas nos comprimentos de onda de 246,400 nm, 324,616 nm e 213,618 nm.

**Tabela 3.** Massas e volumes finais empregados no preparo das amostras de insumos agroindustriais em 4 repetições.

Amostra	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (m/m)	Massa pesada (g)	Volume final (mL)	Amostra	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (m/m)	Massa pesada (g)	Volume final (mL)
1.1		3.5033	250	6.1		4.9220	250
1.2		4.0070	250	6.2		5.3960	250
1.3	20	4.5721	250	6.3	30	6.0257	250
1.4		5.2143	250	6.4		7.0844	250
2.1		2.9113	250	7.1		3.0527	500
2.2		3.1068	250	7.2		5.0053	500
2.3	28	3.5606	250	7.3	30	6.1346	500
2.4		4.2267	250	7.4		8.0516	500
3.1		5.0140	500	8.1		2.6296	500
3.2		5.5119	500	8.2		2.9025	500
3.3	30	6.0621	500	8.3	28	3.2898	500
3.4		6.5981	500	8.4		4.0914	500
4.1		4.4066	500	9.1		4.5622	500
4.2		4.7913	500	9.2		6.0201	500
4.3	35	5.1960	500	9.3	20	9.1297	500
4.4		5.9263	500	9.4		10.4013	500
5.1		2.9165	250	10.1		2.5979	500
5.2		3.9481	250	10.2		2.9803	500
5.3	40	4.5893	250	10.3	28	3.2957	500
5.4		6.7094	250	10.4		4.3089	500

A validação do método de determinação de fósforo por HR-CS FAAS compreende análise de amostras por titulometria (FRANZINI; GOMES NETO, 2007b), comparando-se a precisão e exatidão estatisticamente o método proposto com o iodométrico (VOGEL, 1992).

Deste modo realizou-se os testes estatísticos como descrito abaixo:

- Teste t de student para avaliar a exatidão entre os métodos para  $\alpha = 0,05$  e  $n = 4$  e  $m = 4$ :

$$s = \left[ \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2 + \sum y_i - \bar{y})^2}{(m-1) + (n-1)} \right]$$

$$t_{\text{exp}} = \frac{(\bar{x} - \bar{y})}{s} \sqrt{\frac{m \cdot n}{(m+n)}}$$

Onde  $s$  é o desvio padrão agrupado,  $\bar{x}$  é a média da determinação por HR CS FAAS,  $\bar{y}$  é média da determinação por iodometria,  $n$  = número de medidas feitas por HR CS FAAS,  $m$  = número de medidas feitos por iodometria.

- Teste F para avaliar a precisão entre os métodos para  $\alpha = 0,05$ .

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

De modo que o valor maior de desvio padrão fique no numerador. Assim, como foram realizadas 4 medidas, para o intervalo de confiança de 95%.

#### 4.8.1 Avaliação dos modos de correção de interferência de fundo

Como o espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução dispõe de dois modos de correção de fundo (dinâmico e estático) ambos foram avaliados por meio da análise das amostras nos seguintes comprimentos de onda: 246,400 nm, 324,6161 nm e 213,618 nm.

#### 4.8.2 Teste de Adição e Recuperação de padrão.

Massas de 5,00g de cinco amostras escolhidas, aleatoriamente, foram dissolvidas em 250 mL de água. Alíquotas de 25,0 mL destas soluções foram misturadas com diferentes alíquotas de soluções 4000 mg L<sup>-1</sup> e estas soluções resultantes foram diluídas ao volume final de 50 mL conforme descrito na Tabela 4.

**Tabela 4.** Volume de solução de amostra, de solução padrão 4000 mg L<sup>-1</sup> P, e volumes finais empregados no preparo das amostras de fertilizantes em triplicata para o estudo de adição e recuperação de padrão. As amostras correspondem exatamente as mesmas do item 4.8.

<b>Amostra</b>	<b>Volume de amostra, mL</b>	<b>Volume do padrão, mL</b>	<b>Amostra</b>	<b>Volume de amostra, mL</b>	<b>Volume do padrão, mL</b>
1.3	25	-	4.3	25	-
	25	5,6		25	4,7
	25	11,2		25	9,4
2.3	25	-	5.3	25	-
	25	5,3		25	4,9
	25	10,6		25	9,8
3.3	25	-		25	-
	25	4,8		25	
	25	9,6		25	

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Influência do comprimento de onda na calibração

Para a obtenção das curvas analíticas para fósforo, primeiramente, foram realizados testes para definir as condições operacionais ótimas do equipamento, como a altura de observação (altura do queimador), fluxo de gases (acetileno-ar; acetileno-óxido nitroso) e taxa de aspiração das soluções. A composição da chama é um parâmetro importante porque a produção de átomos P no estado fundamental requer chama produzida a partir dos gases acetileno-óxido nitroso, enquanto a produção de moléculas PO é possível com chama ar-acetileno.

Esse estudo envolveu o monitoramento da absorbância de uma solução contendo 500 mg L<sup>-1</sup> nos comprimentos de onda 246,400 nm, 324,616 nm, 247,620 nm, 247,780 nm, 327,040 nm e 213,618 nm. A variação da altura de observação é feita automaticamente via programa específico do equipamento. Esta altura é correspondente a distância ótima entre o feixe de radiação (fixo) e a base do queimador (móvel) que produz a máxima absorbância (Tabela 5).

Realizou-se, posteriormente, o teste para avaliar qual o melhor fluxo de gases (acetileno/ar) a ser utilizado. Este teste consistiu na variação do fluxo dos gases utilizados de forma a obter a melhor absorbância. Esta variação também foi feita automaticamente pelo equipamento e os resultados estão contidos na Tabela 5.

Finalmente foi estudada a influência da taxa de aspiração da solução, sendo o melhor resultado obtido em 5 mL min<sup>-1</sup>, pois apesar de as taxas de aspirações superiores a este valor apresentarem maiores valores de absorbância, como as soluções de P possuíam concentrações com um máximo de 4000 mg L<sup>-1</sup> para as taxas acima deste valor era observado uma saturação da chama e com isso a perda da linearidade. Deste modo a taxa de aspiração ótima foi fixada em 5 mL min<sup>-1</sup>.

**Tabela 5.** Condições experimentais ótimas para determinação de fósforo por HR CS FAAS para os comprimentos de onda de 213,618 nm, 246,400 nm, 247,620 nm, 247,780 nm, 324,616 nm e 327,040 nm.

Comprimento de onda (nm)	Altura do queimador (mm)	Taxa de Aspiração (mL.min <sup>-1</sup> )	Taxa de gases	Composição da chama
213,618	4,0	5,0	0,450	Acetileno- Óxido nitroso
246,400	9,0	5,0	0,183	Acetileno-ar
247,620	8,0	5,0	0,170	Acetileno-ar
247,780	7,0	5,0	0,170	Acetileno-ar
324,616	7,0	5,0	0,170	Acetileno-ar
327,040	7,0	5,0	0,170	Acetileno-ar

De acordo com os resultados obtidos temos que as linhas de absorção molecular apresentaram valores distintos para a otimização dos principais parâmetros, isto pode estar ocorrendo pela absorção de moléculas diferentes as de PO, como por exemplo HPO ou HPO<sub>2</sub>, daí as diferenças das condições ótimas.

Após a otimização das principais condições operacionais do espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução, quais sejam altura do queimador, fluxos dos gases combustível e oxidante, taxa de aspiração da solução, foram construídas curvas analíticas empregando-se dos diferentes reagentes, sendo o sinal analítico obtido pela integração da área referente a 5 **pixels** do espectro de absorção, nos comprimentos de onda:

- 213,6175 nm, correspondente a linha de P (Figura 13 - Tabela 6).

- 246.4000 nm, 324.6161 nm, 247.6200 nm, 247.7800 nm e 327.0400 nm correspondentes a bandas de PO – (Tabela 6, Figuras 14, 15, 16, 17 e 18);

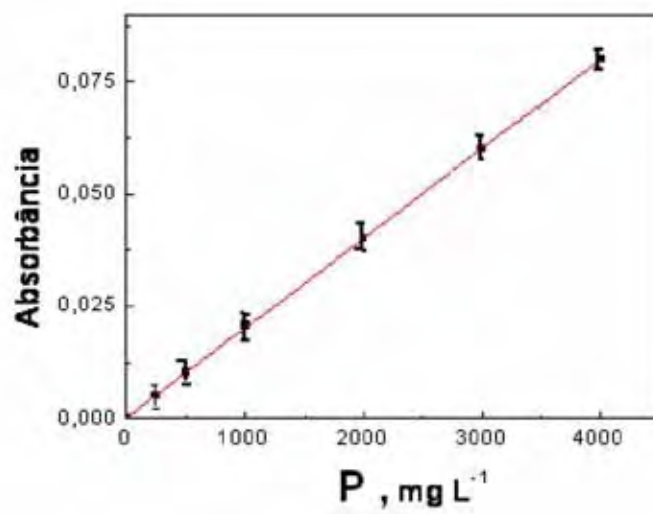


Figura 13. Curva analítica para fósforo empregando 213,618 nm, a 5 pixels.

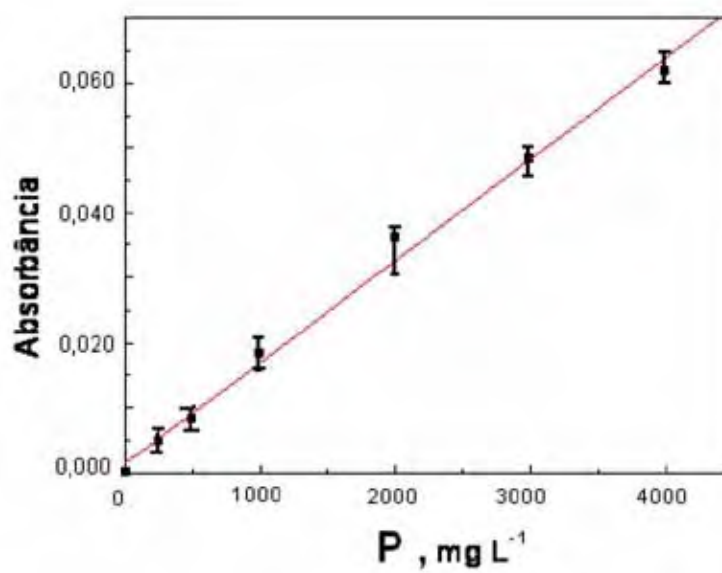


Figura 14. Curva analítica para fósforo empregando 324,616 nm, a 5 pixels.

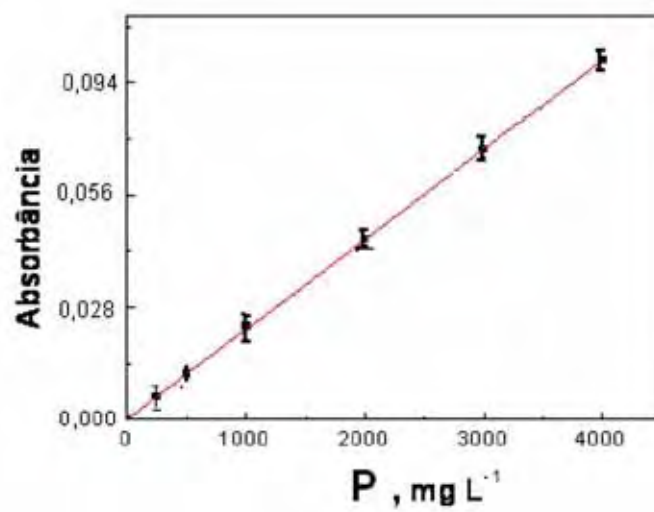


Figura 15. Curva analítica para fósforo empregando 327,040 nm, a 5 pixels.

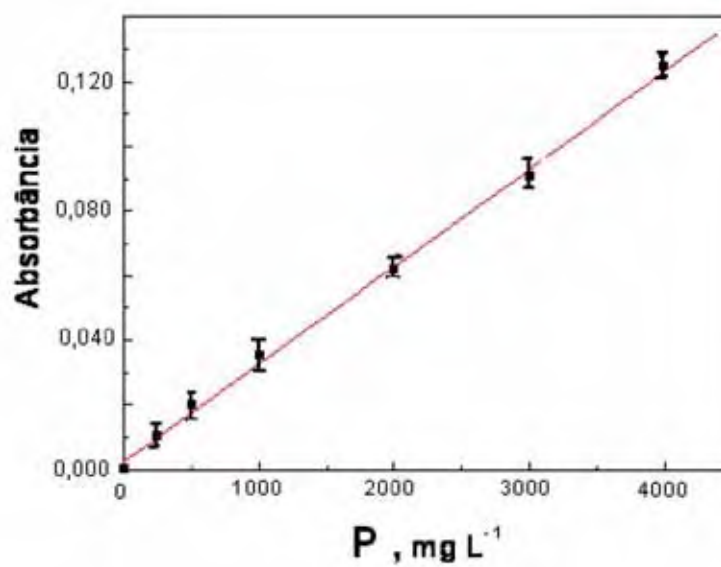


Figura 16. Curva analítica para fósforo empregando 246,400 nm, a 5 pixels.

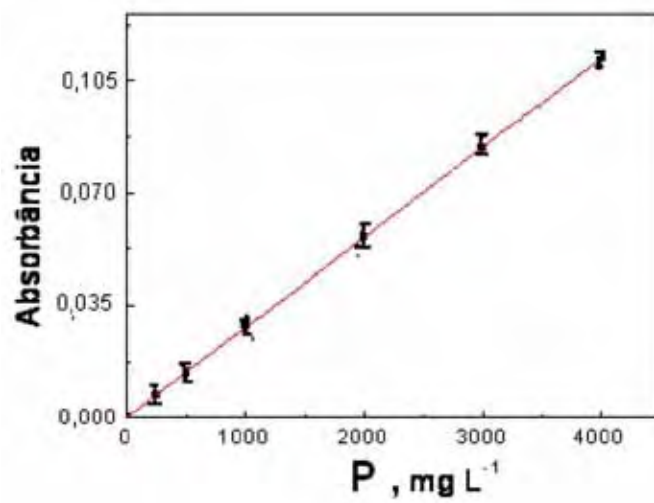


Figura 17. Curva analítica para fósforo empregando 247,780 nm, a 5 pixels.

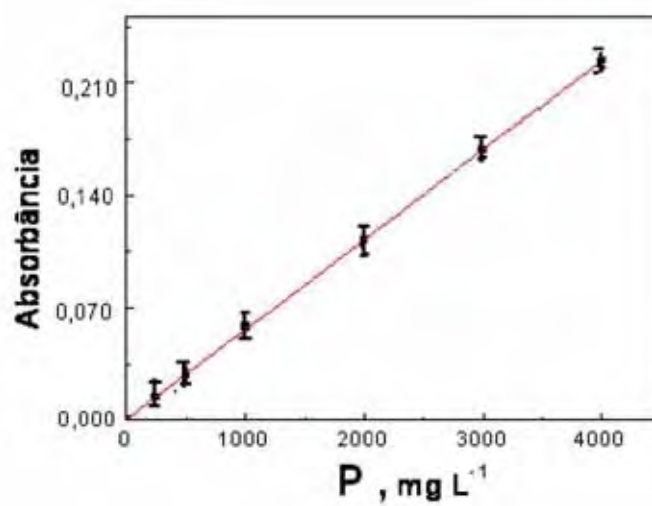


Figura 18. Curva analítica para fósforo empregando 247,620 nm, a 5 pixels.

**Tabela 6.** Parâmetros das curvas analíticas para fósforo nos comprimentos de onda 213,618 nm, 246,400 nm, 247,620 nm, 247,780 nm, 324,616 nm e 327,040 nm.

Comprimento de onda (nm)	Equação da reta	Sensibilidade relativa	Coefficiente de correlação
213,618 (P)	$A=1,5 \times 10^{-3} + 2,0 \times 10^{-5}C$	0,38	0,9992
246,400 (PO)	$A=2,7 \times 10^{-3} + 3,0 \times 10^{-5}C$	0,58	0,9998
247,620 (PO)	$A=6,2 \times 10^{-4} + 6,6 \times 10^{-5}C$	1,00	0,9997
247,780 (PO)	$A=2,7 \times 10^{-4} + 3,4 \times 10^{-5}C$	0,50	0,9988
324,616 (PO)	$A=1,5 \times 10^{-3} + 1,6 \times 10^{-5}C$	0,29	0,9989
327,040 (PO)	$A=6,6 \times 10^{-4} + 2,9 \times 10^{-5}C$	0,43	0,9979

A análise da Tabela 6 revela que coeficientes de correlação melhores que 0,998 foram obtidos para todos os comprimentos de onda estudados, no entanto, os comprimentos de onda selecionados para determinação de fósforo foram o de 213,618 nm referente a absorção atômica de fósforo e os comprimentos de onda referente a absorção molecular de 324,616 nm por apresentar um espectro de absorção melhor resolvido e o de 246,400 nm por apresentar uma boa sensibilidade. Apesar do comprimento de onda mais sensível ter sido o 247,620 nm não foi obtida uma boa repetitividade dos valores de absorção realizados, por isso selecionou-se o comprimento de onda de 246,400 nm.

## 5.2 Influência da adição de KCl na curva analítica

A adição de KCl é recomendada na literatura para determinação de fósforo, o potássio por possuir um menor potencial de ionização ([THE MERCK INDEX :AN ENCYCLOPEDIA OF CHEMICALS AND DRUGS, 1968](#)) em relação ao P inibindo a sua ionização. Deste modo a influência do KCl na determinação de fósforo foi avaliada por meio da avaliação da sensibilidade das curvas analíticas construídas em presença e na ausência deste reagente.

Pode-se notar segundo os resultados obtidos (Figura 20 e 21) que as curvas analíticas obtidas nos comprimentos de onda de 246,400 nm e 324,616 nm, as quais havia adição de KCl, não apresentou melhora visto que houve perda da linearidade. Já as curvas analíticas no comprimento de onda de 213,618 nm absorção atômica de P (figura 19), as quais havia adição de KCl, houve uma pequena melhora, não muito significativa, na sensibilidade.

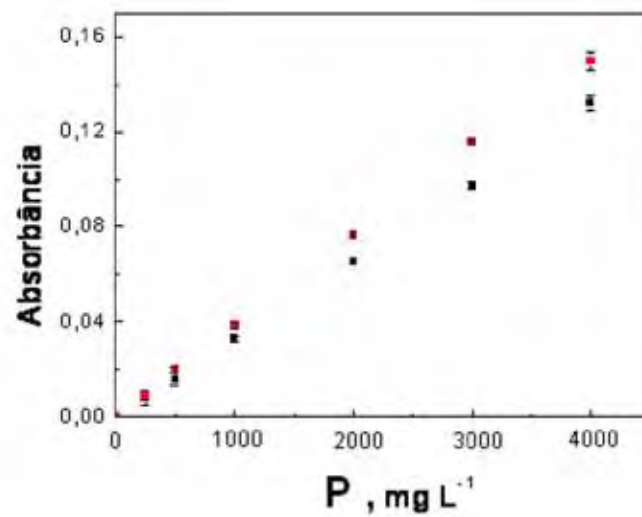


Figura 19. Curva analítica para fósforo obtida na presença (●) e ausência (■) de 0,1% (m/V) KCl empregando o comprimento de onda 213,618 nm.

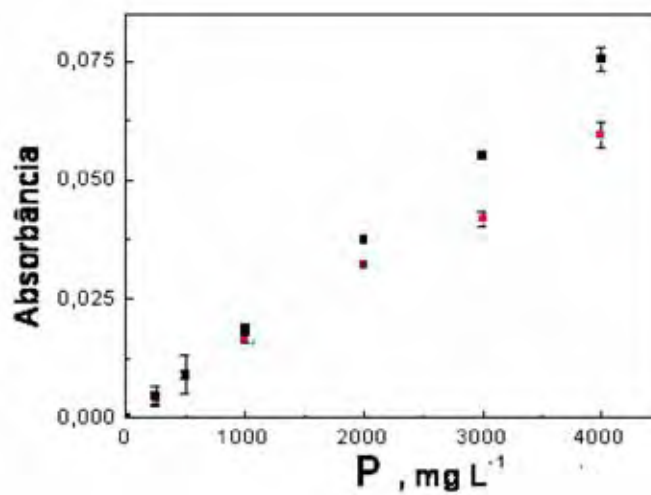
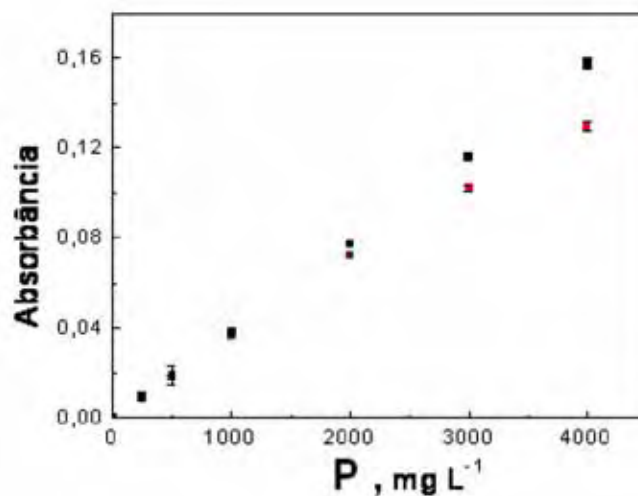


Figura 20. Curva analítica para fósforo obtida na presença (●) e ausência (■) de 0,1% (m/V) KCl empregando o comprimento de onda 324,616 nm.



**Figura 21.** Curva analítica para fósforo obtida na presença (●) e ausência (■) de 0,1% (m/V) KCl empregando o comprimento de onda 246,400 nm.

Como apenas para a curva analítica em 213,618 nm observou-se uma melhora pouco significativa, o que confirma o fato de o potássio funcionar como um tampão de ionização, foi decidido não utilizar KCl na determinação de P nos comprimentos de onda estudados.

### 5.3 Influência da natureza do reagente na calibração

Para a análise dos produtos agroindustriais a base de fosfito através do monitoramento das absorbâncias tanto das bandas PO nos comprimentos de onda 246,400 nm e 324,616 nm, assim como do átomo de P no comprimento de onda 213,618 nm, avaliou-se diferentes sais de fósforo ( $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  e  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e o ácido fosfórico como possíveis reagentes a serem empregados no preparo da solução estoque e das soluções analíticas. Curvas analíticas nos intervalos de concentração de 250 a 4000  $\text{mg L}^{-1}$  P foram construídas empregando-se esses diferentes reagentes, e os intervalos de integração dos sinais de absorbância foram equivalentes a 5 pixels (Figuras 22, 23 e 24).

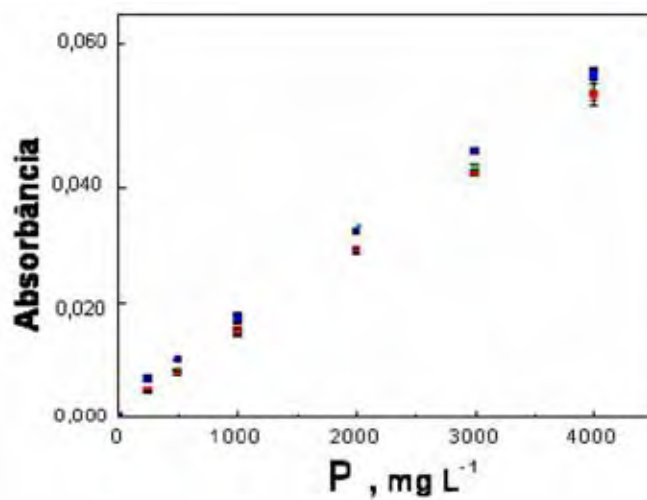


Figura 22. Curvas analíticas para fósforo empregando-se ■ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - ● Na H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O - ▲ Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O - ▼ NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. As absorbâncias referem-se ao comprimento de onda 324,616 nm.

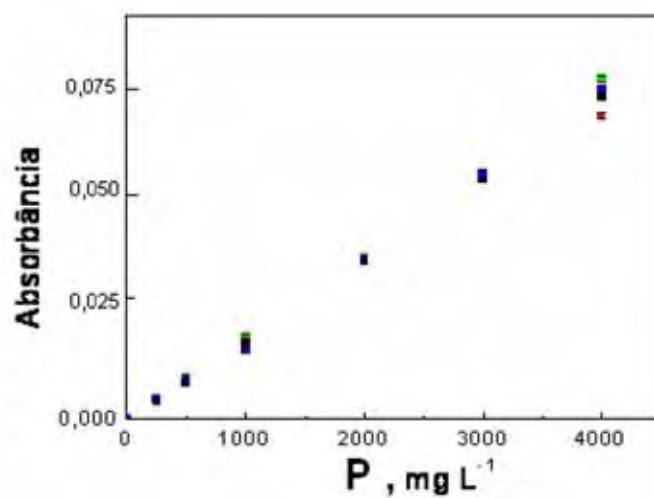


Figura 23. Curvas analíticas para fósforo empregando-se ■ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - ● Na H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O - ▲ Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O - ▼ NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. As absorbâncias referem-se ao comprimento de onda 213,618 nm.

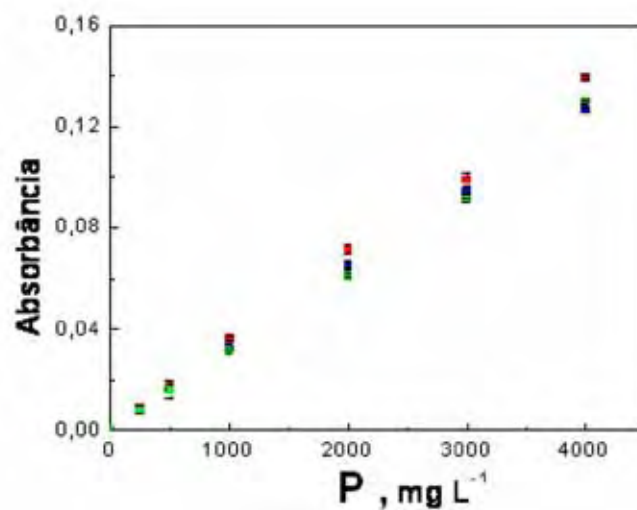


Figura 24. Curvas analíticas para fósforo empregando-se  $\blacksquare$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\bullet$   $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  -  $\blacktriangle$   $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\blacklozenge$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . As absorbâncias referem-se ao comprimento de onda de 246,400 nm.

Pode-se constatar que as curvas analíticas para fósforo construídas a determinado comprimento de onda apresentam sensibilidades bem próximas, independentemente do reagente empregado. As pequenas diferenças observadas foram decorrentes da não padronização dos reagentes. Assim sendo, fosfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) foi escolhido pois as amostras são sais de fosfito.

#### 5.4 Influência da variação do volume de linha na absorbância do fósforo

Após a escolha do reagente a ser utilizado no preparo das soluções estoque e analíticas fez-se estudo sobre o efeito da variação do intervalo de integração do sinal transiente (número de **pixels**) na absorbância do fósforo (HEITMANN et al, 2007). O teste consistiu em construir curvas analíticas de 250 a 4000  $\text{mg L}^{-1}$ .

Absorbâncias referentes às soluções analíticas (250 – 4000  $\text{mg L}^{-1}$ ) foram medidas nos comprimentos de onda de 213,618 nm, 324,616 nm e 246,400 nm variando-se o número de **pixels** ao redor do **pixel** central de 1 a 4, ou seja  $\text{CP} \pm 1$  a  $\text{CP} \pm 4$  ( Figuras 25-27).

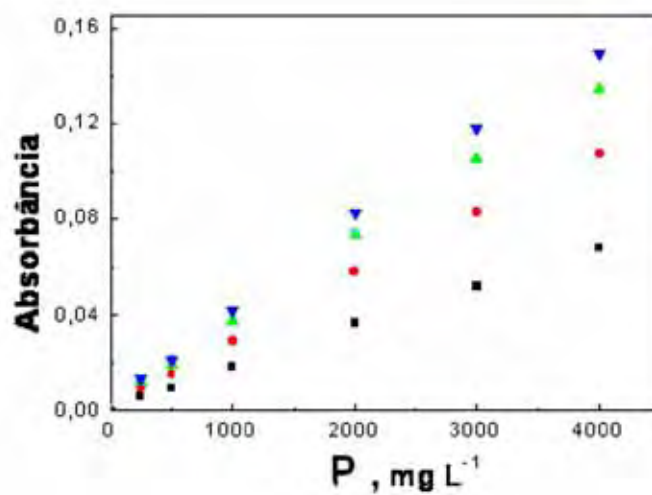


Figura 25. Curvas analíticas para fósforo empregando o comprimento de onda 213,618 nm e ( ▽ ) CP ± 4 pixels, ( ▲ ) CP ± 3 pixels, ( ● ) CP ± 2 pixels e ( ■ ) CP ± 1 pixels.

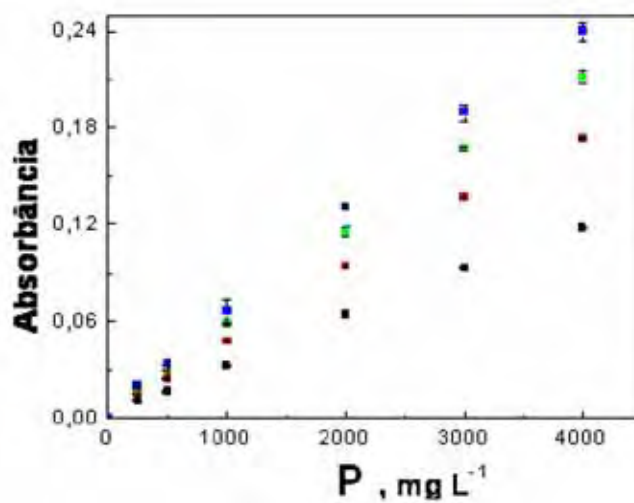
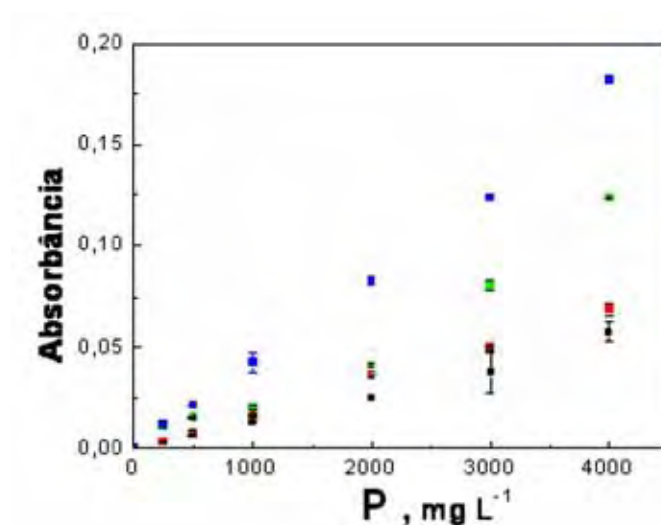


Figura 26. Curvas analíticas para fósforo empregando o comprimento de onda 246,400 nm e ( ▽ ) CP ± 4 pixels, ( ▲ ) CP ± 3 pixels, ( ● ) CP ± 2 pixels e ( ■ ) CP ± 1 pixels).



**Figura 27.** Curvas analíticas para fósforo empregando o comprimento de onda 324,616 nm e (■) CP ± 4 pixels, (▲) CP ± 3 pixels, (◆) CP ± 2 pixels e (▪) CP ± 1 pixels).

A partir dos principais parâmetros das curvas, nos diferentes comprimentos de onda e número de pixels, calculou-se as concentrações características em cada situação (Tabela 7).

**Tabela 7.** Concentrações características obtidas nos diferentes comprimentos de onda 213,618 nm, 246,400 nm e 324,616 nm, empregando diferentes pixels.

Número de pixels	Comprimento de onda, nm		
	213,618	246,400	324,616
	$C_0 \text{ P, mg L}^{-1}$		
CP ± 1	303,5	149,8	259,5
CP ± 2	174,5	100,9	165,8
CP ± 3	142,3	82,7	132,5
CP ± 4	99,8	72,6	119,1

Conforme observado pelo experimento, a concentração característica diminui com o aumento do número de pixels, pois ocorre um aumento na área de integração do sinal de pico de absorção. Podendo-se observar que o comprimento de onda 246,4000 nm apresentou a maior sensibilidade.

## 5.5 Diferenciando fosfato e fosfito

A possibilidade de produtos à base de fosfito estarem contaminados acidentalmente ou incidentalmente com fosfatos, e este último ser de pouco interesse em fertilização foliar, é interessante identificar se o fósforo provém de sais de fosfato ou de fosfito.

Primeiramente foram realizados testes qualitativos envolvendo a formação de fosfitos e fosfatos de vários metais (Tabela 8).

**Tabela 8.** Teste de solubilidade dos sais de fosfato e fosfito.

Cátions	Anions	
	PO <sub>3</sub> <sup>-3</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>
Ba <sup>+2</sup>	Solúvel	Solúvel
Bi <sup>+3</sup>	Insolúvel	Insolúvel
Mg <sup>+2</sup>	Solúvel	Solúvel
Ca <sup>+2</sup>	Solúvel	Insolúvel
Ni <sup>+2</sup>	Insolúvel	Insolúvel
Fe <sup>+3</sup>	Insolúvel	Insolúvel
Cd <sup>+2</sup>	Insolúvel	Solúvel
Sr <sup>+2</sup>	Solúvel	Solúvel
La <sup>+3</sup>	Insolúvel	Insolúvel
Ti <sup>+2</sup>	Insolúvel	Solúvel

Os resultados obtidos indicam que os elementos Ca, Cd e Ti poderiam ser utilizados para a separação. Íons Cd<sup>+2</sup> e Ti<sup>+2</sup> precipitam com fosfito, mas não com fosfato. O ideal seria o contrário, pois o interferente (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) seria extraído da amostra por precipitação e centrifugação. O processo de precipitação do analito, separá-lo para em seguida redissolvê-lo é demorado e trabalhoso para uma análise de rotina. No caso do Cd<sup>+2</sup> os compostos formados são resíduos de difícil descarte no ambiente e o emprego de reagentes tóxicos contraria o princípio de Química Verde.

Como Ca<sup>+2</sup> precipita fosfato apenas, visualizou-se a possibilidade de separar PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> via precipitação com cálcio e posterior filtração da solução (HUANG et al, 2006b).

Deste modo, a análise de soluções contendo P na forma de fosfato e fosfito, na presença de diferentes concentrações de cálcio, foram avaliados nos comprimentos de onda de 246,400 nm e 324,616 nm sendo os resultados apresentados nas Figuras 28 e 29.

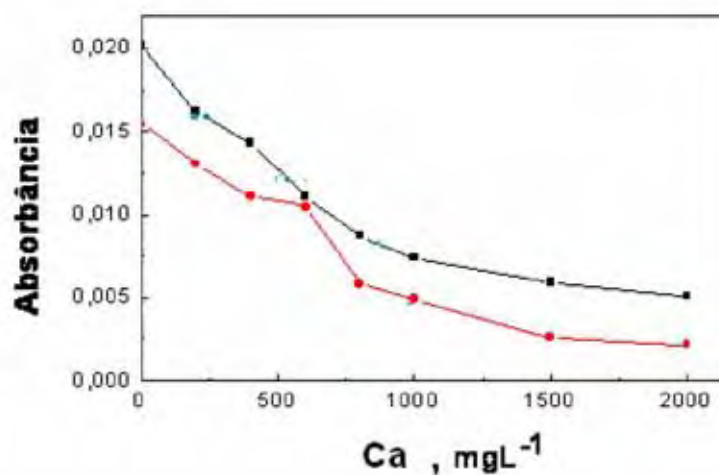


Figura 28. Influência da concentração de Ca na absorvância de 500 mgL<sup>-1</sup> P (—■— Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, —●— NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) no comprimento de onda 324,616 nm.

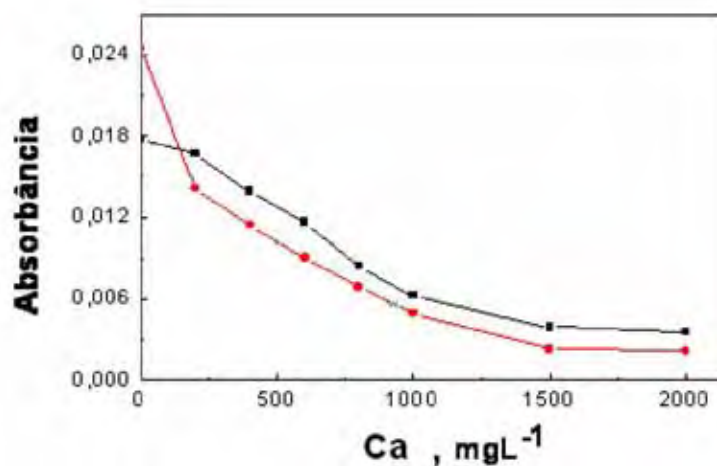


Figura 29. Influência da concentração de Ca na absorvância de 500 mgL<sup>-1</sup> P (—■— Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, —●— NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) no comprimento de onda 246,400 nm.

Apesar dos testes qualitativos indicam que o fosfito não precipita em presença de Ca<sup>+2</sup>, este cátion influenciou negativamente a absorvância do P seja pela formação de um composto de elevada estabilidade na chama ou pela oxidação térmica de fosfito a fosfato na chama, e posteriormente em um composto refratário.

O molibdato (VOGEL, 1992) age com fosfato em meio ácido formando o ácido fosfomolibdico (composto amarelo), ao adicionar ácido ascórbico à solução, ela se torna azul. Em testes preliminares o fosfito não apresentou tal característica, ou seja, a reação do molibdato com o fosfito resultou na formação de um composto solúvel.

Portanto foi realizada a reação do molibdato tanto para as soluções de P proveniente de fosfato quanto para as provenientes de fosfito, esperando-se que, devido a formação do complexo insolúvel nos compostos de fosfato, após separação o sinal de absorbância obtido fosse apenas proveniente do fósforo oriundo do fosfito. Deste modo as soluções preparadas para este experimento segundo descrito no item 4.5 foram avaliadas nos comprimentos de onda de 246,400 nm e 324,616 nm (Figuras 30 e 31)

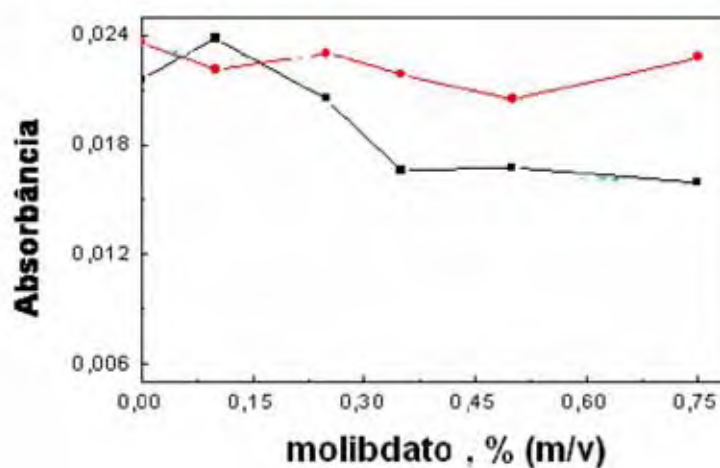


Figura 30. Influência do molibdato na absorbância de 500 mg L<sup>-1</sup> P empregando-se fosfito —■— e fosfato —●— no comprimento de onda 324,616 nm.

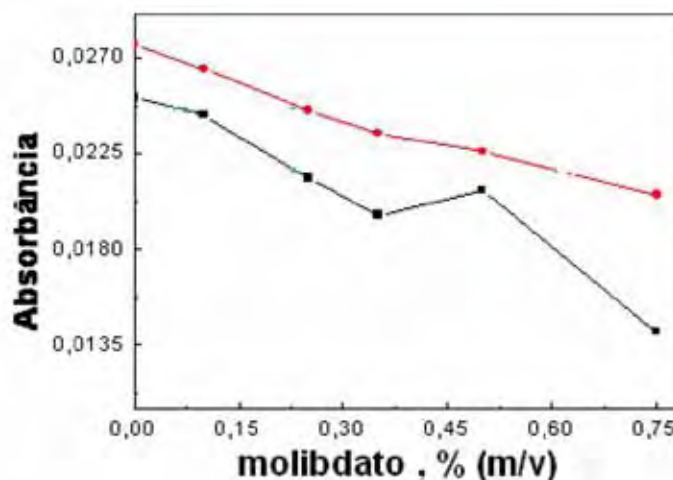


Figura 31. Influência do molibdato na absorvância de 500 mg L<sup>-1</sup> P empregando-se fosfito ■ e fosfato ● no comprimento de onda 246,400 nm.

Análise das figuras 30 e 31 revela que a diferenciação de fosfato e fosfito via molibdato difícil, pois a absorvância de P na presença de molibdato são parecidos tanto para soluções à base de fosfito quanto para fosfato.

Deste modo, como não se obteve êxito na diferenciação de fosfito e fosfato por FAAS, passou-se para a avaliação do método para a determinação de P total por HR-CS FAAS.

### 5.6 Influência do uso de pixels adjacentes na redução de sensibilidade

O intervalo linear para determinação de fósforo (usando 5 pixels, taxa de aspiração de 5 mL min<sup>-1</sup>) foi de 250 a 4000 mg L<sup>-1</sup> P. Como a concentração de fósforo em produtos agroindustriais é muito superior ao intervalo estabelecido, tentou-se atingir um novo limite superior de intervalo linear evitando diluições excessivas das amostras.

Para tanto se realizou o experimento realizando-se mediadas de absorvância de soluções de fósforo com concentrações variando de 5000 a 40000 mg L<sup>-1</sup> nos comprimentos de onda de 324,601 nm, 324,593 nm, 327,037nm e 327,030 nm obtendo-se os seguintes resultados (Figuras 32 e 33), com seus respectivos espectros de absorção (Figuras 34 e 35).

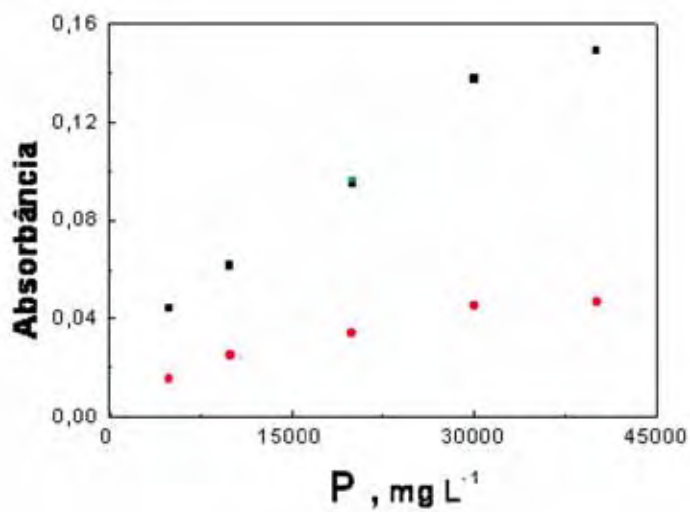


Figura 32. Curvas analíticas obtidas para fósforo nas concentrações de 5000 a 40000 mg L<sup>-1</sup> nos comprimentos de onda de (■) 324,601 nm, (●) 324,593 nm.

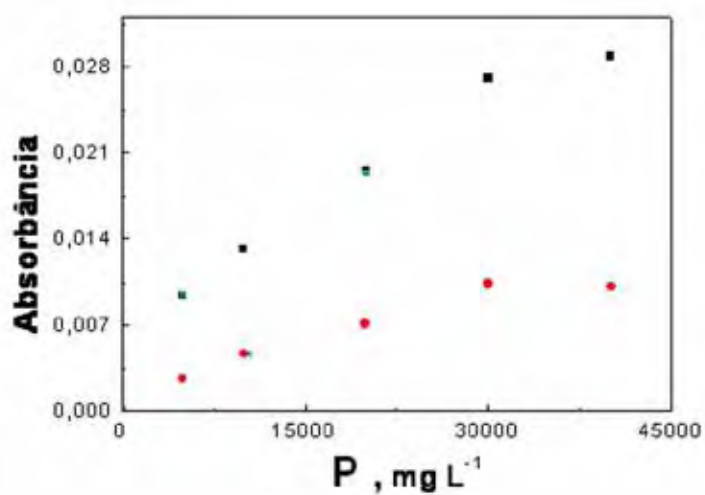


Figura 33. Curvas analíticas obtidas para fósforo nas concentrações de 5000 a 40000 mg L<sup>-1</sup> nos comprimentos de onda de (■) 327,037 nm, e (●) 327,030 nm.

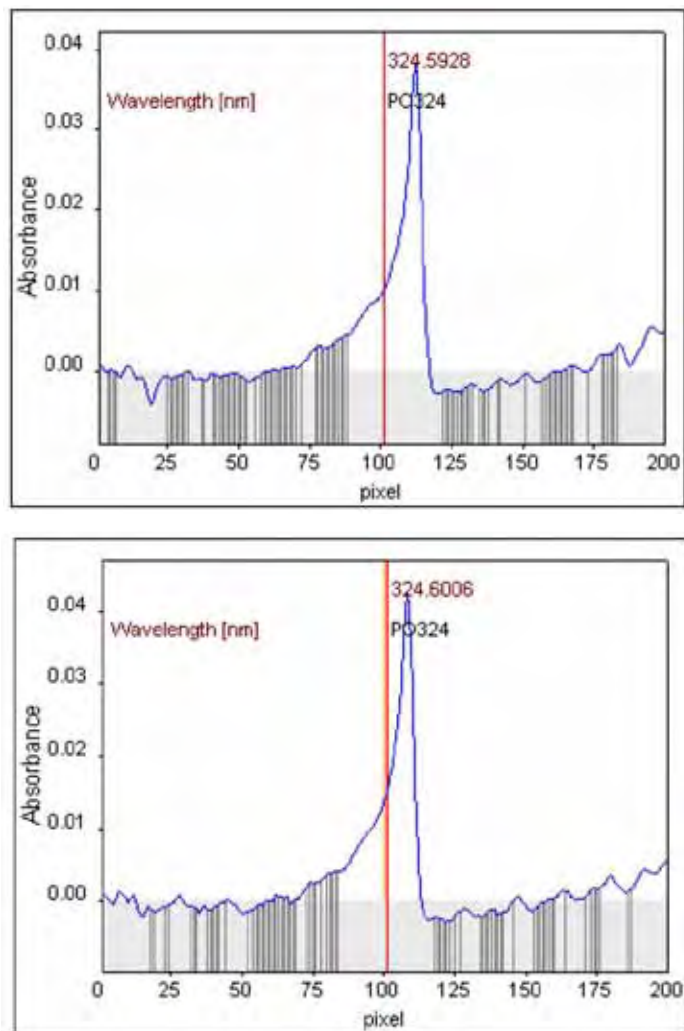


Figura 34. Espectros de absorção referente  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  P a nos comprimentos de onda de 324,593 nm e 324,601 nm.

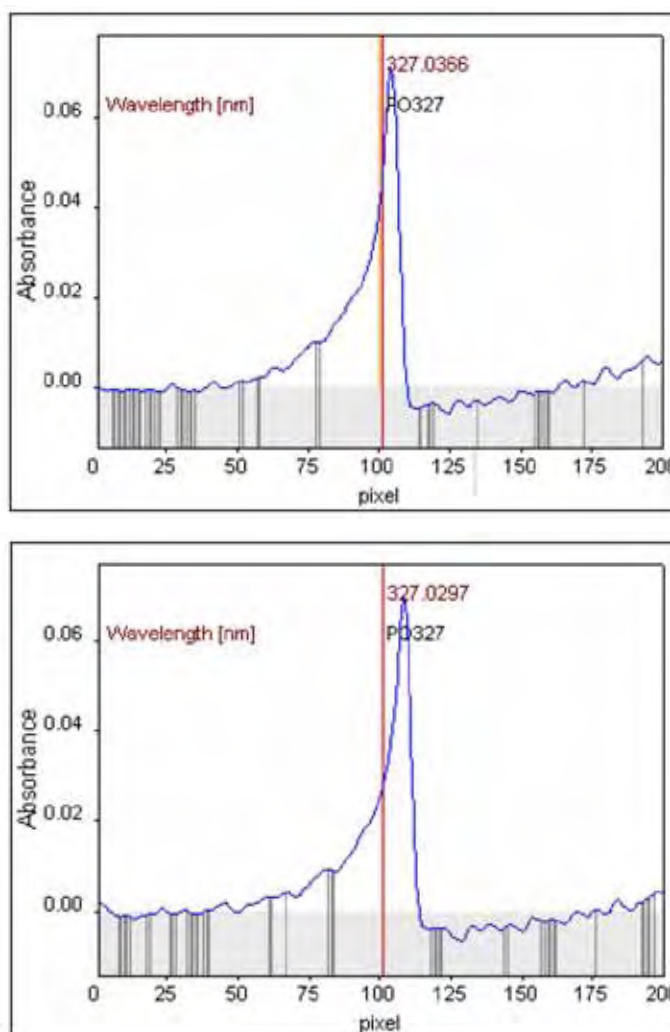


Figura 35. Espectros de absorção referente de  $3000 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$  nos comprimentos de onda de  $327,037 \text{ nm}$  e  $327,030 \text{ nm}$ .

De acordo com os resultados mostrados nas figuras 32 e 33, mesmo com a mudança de parâmetros importantes como taxa de aspiração, área de integração e deslocamento do comprimento de onda do máximo de absorção (Figuras 34 e 35) o objetivo principal que seria a linearidade no intervalo selecionado não foi possível ainda que a redução de sensibilidade da análise tenha ocorrido, isto ocorre por uma possível saturação de átomos na chama, já que as concentrações estipuladas são muito superiores às estabelecidas para análise de fósforo, fazendo com que a absorbância não aumente da forma desejada e portanto não havendo linearidade para o intervalo de  $5000$  a  $40000 \text{ mg L}^{-1}$  de fósforo.

Com o intuito de observar melhor o que ocorria caso houvesse perda da linearidade, foi realizado um experimento semelhante ao realizado anteriormente, no entanto o intervalo de concentração de fósforo variou de 250 a 20000  $\text{mg L}^{-1}$  e a determinação foi realizada para os comprimentos de onda 327,040 nm (CP), 327,037 nm e 327,030 nm como mostra a Figura 36.

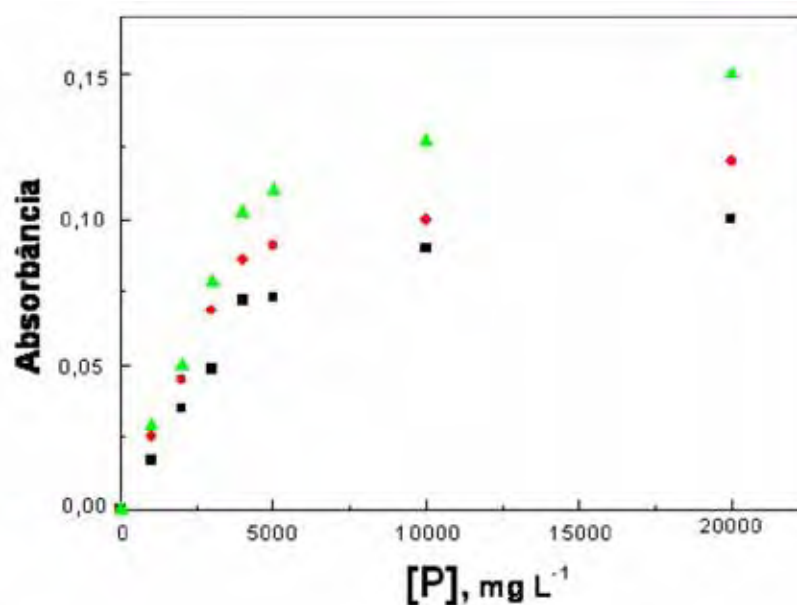


Figura 36. Curvas analíticas para fósforo<sup>1</sup> nos comprimentos de onda de ( $\blacktriangle$ ) 327,040 nm - pixel central, ( $\bullet$ ) 327,0366 nm, e ( $\blacksquare$ ) 327,0297 nm.

Na análise da Figura 35 observou-se que para concentrações superiores a aproximadamente 4000  $\text{mg L}^{-1}$ , independente do comprimento de onda que foi utilizado para a determinação, há uma perda muito significativa da linearidade. Além de se observar, na chama, que entre as aquisições de medidas ocorria uma demora maior para a solução aspirada ser consumida e parar de absorver. Fato que confirma a hipótese de uma possível saturação da chama.

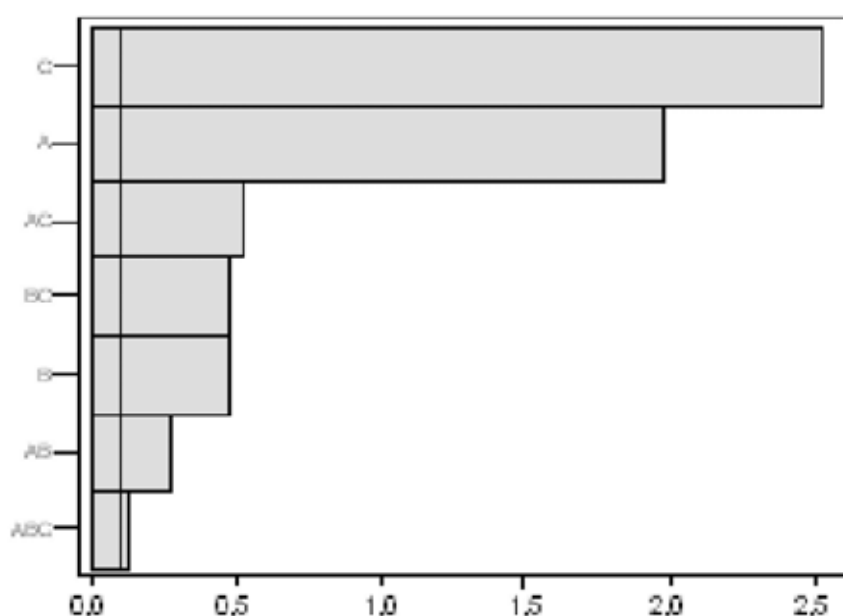
### 5.7 Estudo quimiométrico da sensibilidade na determinação de fósforo via PO

Com o objetivo de aumentar a sensibilidade da determinação de fósforo por HR CS FAAS foi realizado um estudo quimiométrico, envolvendo parâmetros: o comprimento de

onda, número de pixels na integração do sinal analítico e a taxa de aspiração. Estes parâmetros foram variados em dois níveis, resultando em oito experimentos .

Os comprimentos de onda 246,400 nm e 247,620 nm foram selecionados por apresentarem maior sensibilidade, assim como 9 pixels foi selecionado como valor ao perfil da banda de absorção.

Foi realizado os experimentos obtendo-se então o gráfico de Pareto (Figura 37) o qual mostra a influência que os fatores escolhidos, assim como suas relações, exercem sobre a sensibilidade da análise.



**Figura 37.** Influência dos parâmetros comprimento de onda, taxa de aspiração de solução analítica e área de integração na sensibilidade de análise de fósforo. Onde A é referente a influência do comprimento de onda, B a taxa de aspiração da solução analítica e C a área de integração do sinal analítico.

Observou-se assim que o parâmetro de maior influência é a área de integração seguida do comprimento de onda. Através dos resultados experimentais obtiveram-se as curvas analíticas em cada situação, assim como as doze leituras do branco analítico, e deste modo pode-se calcular os limites de detecção e quantificação (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002) (Tabela 9).

**Tabela 9.** Valores de limites de detecção e quantificação referentes aos experimentos do estudo quimiométrico para o aumento de sensibilidade.

Experimentos	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )
(1) 246,400 nm, 9 pixels, 9 mL min <sup>-1</sup>	62,7	209,0
(2) 247,6200 nm, 9 pixels, 9 mL min <sup>-1</sup>	10,6	35,2
(3) 246,400 nm, 9 pixels, 5 mL min <sup>-1</sup>	20,2	67,4
(4) 247,6200 nm, 9 pixels, 5 mL min <sup>-1</sup>	7,2	23,9
(5) 246,400 nm, 5 pixels 9 mL min <sup>-1</sup>	92,1	307,1
(6) 247,6200 nm, 5 pixels 9 mL min <sup>-1</sup>	32,0	106,8
(7) 246,400 nm, 5 pixels 5 mL min <sup>-1</sup>	88,5	295,0
(8) 247,6200 nm, 5 pixels 5 mL min <sup>-1</sup>	25,6	85,9

Os resultados obtidos mostram que o comprimento de onda de 247,620 nm possui melhor sensibilidade assim como a área de integração de 9 pixels, sendo a situação 4 a que proporcionou uma melhor sensibilidade.

No entanto, segundo as curvas analíticas obtidas deste experimento, a linearidade somente foi obtida a partir de 200 mg L<sup>-1</sup>, e apesar da proposta inicial ser a soma de linhas analíticas para aumentar a sensibilidade, este artifício não mostrou relevância, pois apesar de haver uma melhora significativa na sensibilidade a leitura do sinal de uma concentração abaixo do valor de 200 mg L<sup>-1</sup> apresenta um erro muito grande tornando a análise inviável.

## 5.8 Análise de insumos agroindustriais à base de fosfito

Iniciou-se a análise das amostras de produtos agroindustriais à base de fosfito pela técnica HR-CS FAAS. Em seguida as amostras foram também analisadas por titulação iodométrica, um método já validado e desenvolvido recentemente no próprio laboratório (FRANZINI; GOMES NETO, 2007b). Testes de adição e recuperação de padrão também foram feitos com o intuito de complementar a validação. Os resultados obtidos tanto por titulação como por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua foram comparados entre si em termos de exatidão e precisão ao nível de 95% de confiança (VOGEL, 1992). Os mesmos testes foram usados para avaliar os resultados nos três comprimentos de onda em estudo para o fósforo.

Soluções padrão foram preparadas no intervalo de concentração de 250 a 4000 mg L<sup>-1</sup> e as amostras foram diluídas sem qualquer preparo prévio. A análise foi conduzida nos comprimentos de onda 246,400 nm e 324,616 nm (referentes a bandas de absorção de PO, Figuras 39 e 40) e no comprimento de onda 213,618 nm (referente à linha de absorção de P, Figura 38), e seus respectivos espectros (Figuras 41 a 43). Utilizou-se para tanto as condições ideais dos parâmetros avaliados para cada comprimento de onda, tais como altura do queimador, taxa de aspiração e fluxo de gases, utilizando o modo dinâmico para a correção de fundo (**background**).

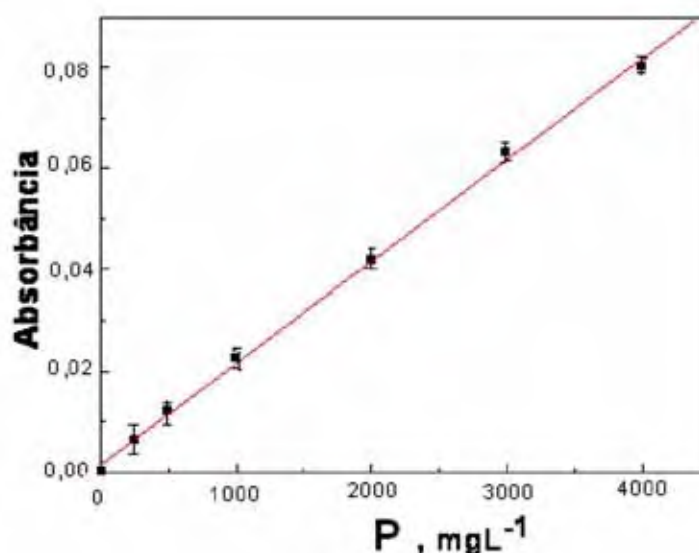


Figura 38. Curva analítica de P utilizando comprimento de onda 213,618 nm. Equação da reta:  $A=1,5 \times 10^{-3} + 2,0 \times 10^{-5}C$  – coeficiente de correlação = 0,999.

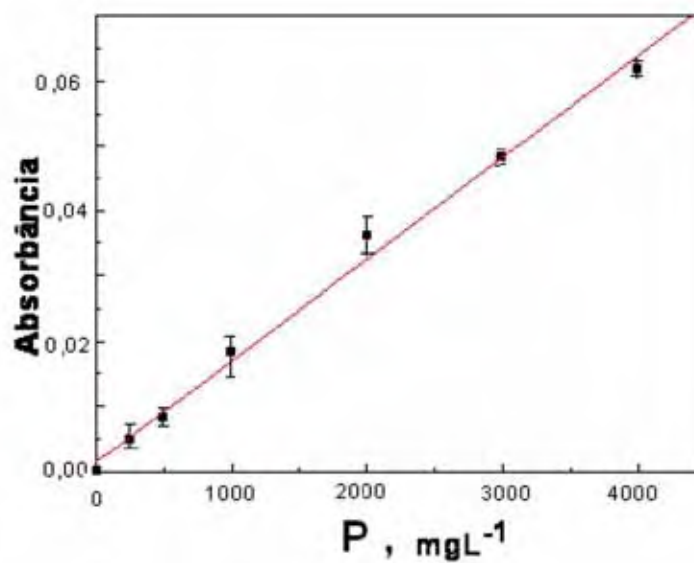


Figura 39. Curva analítica de P utilizando comprimento de onda 324,616 nm Equação da reta:  $A=1,5 \times 10^{-3} + 1,6 \times 10^{-5}C$  – coeficiente de correlação = 0,999.

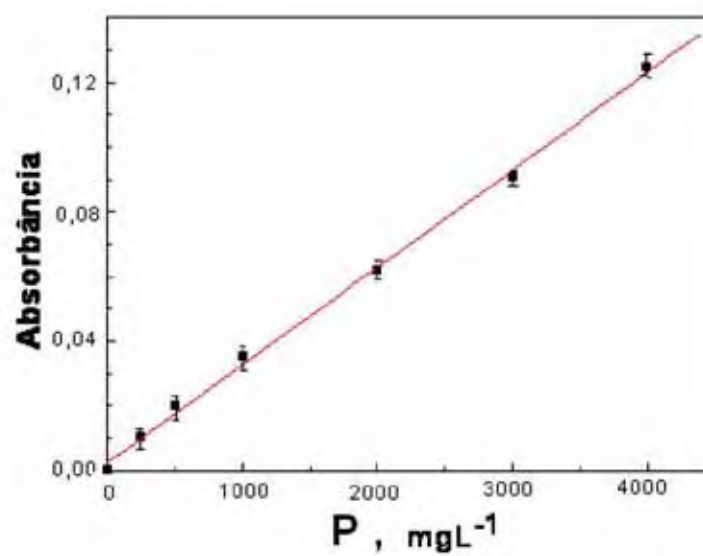


Figura 40. Curva analítica de P utilizando comprimento de onda 246,400nm Equação da reta  $A = 2,7 \times 10^{-3} + 3,0 \times 10^{-5}C$ , coeficiente de correlação de 0,999.

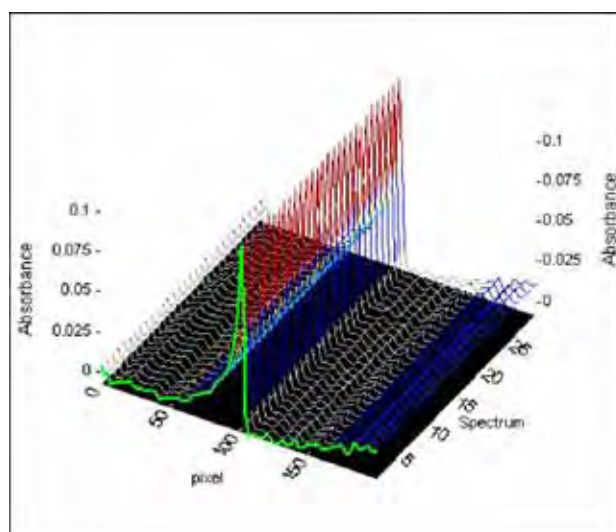


Figura 41. Espectro referente a  $4000 \text{ mg L}^{-1}$  P no comprimento de onda  $324,616 \text{ nm}$ , com área de integração de 5 pixels.

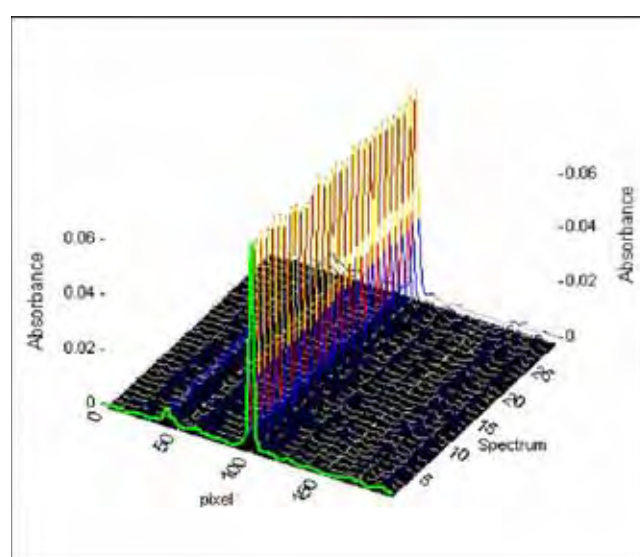
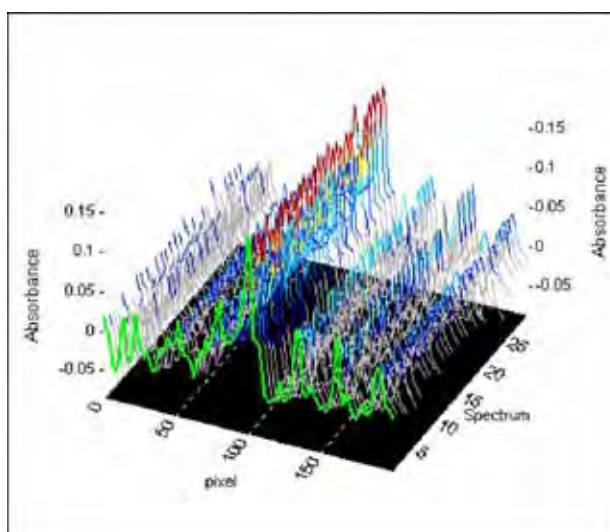


Figura 42. Espectro referente  $4000 \text{ mg L}^{-1}$  P no comprimento de onda  $213,618 \text{ nm}$ , com área de integração de 5 pixels.



**Figura 43.** Espectro referente a 4000 mg L<sup>-1</sup> P no comprimento de onda 246,400 nm, com área de integração de 5 pixels.

Como auxílio das curvas analíticas das Figuras 36, 37 e 38, os resultados dos teores de P nas amostras estão ilustrados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores de concentração de fósforo determinados por titulação e HR-CS FAAS nas amostras agroindustriais à base de fosfito. Resultados avaliados quanto a precisão e exatidão segundo os testes 'F' e 't' respectivamente, para  $\alpha = 0,05$ .

Titulação	Dinâmico		
	213,618 nm	246,400 nm	324,616 nm
% (m/m) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
<b>19,4 ± 0,1</b>	20,6 ± 0,6	21,4 ± 0,8	21,4 ± 0,6
<b>27,0 ± 0,3</b>	28,4 ± 0,5	29,8 ± 1,0	29,7 ± 0,8
<b>29,5 ± 0,4</b>	29,7 ± 0,8	31,3 ± 1,1	31,8 ± 1,4
<b>34,3 ± 0,2</b>	34,8 ± 0,1	37,8 ± 0,7	35,8 ± 1,2
<b>39,8 ± 0,5</b>	36,2 ± 1,6	37,9 ± 1,1	39,7 ± 1,6
<b>29,6 ± 0,4</b>	27,9 ± 0,3	28,3 ± 1,2	29,7 ± 0,8
<b>28,8 ± 0,5</b>	31,5 ± 0,7	29,0 ± 1,4	24,7 ± 0,9
<b>26,6 ± 0,2</b>	25,0 ± 0,7	25,2 ± 2,9	25,8 ± 0,9
<b>18,5 ± 0,2</b>	21,7 ± 1,0	18,2 ± 0,4	15,4 ± 0,1
<b>26,4 ± 0,7</b>	25,4 ± 1,2	23,7 ± 0,5	25,9 ± 0,8

Como foi observado pela Tabela 10, a determinação de fósforo via HR CS FAAS foi discordante para quase todos os valores de concentração das amostras. Muitos fatores

poderiam estar afetando a determinação dentre eles alguns elementos presentes na amostra, a matriz poderia afetar por uma diferença de densidade, ou mesmo o uso indevido do corretor de interferência de fundo. Como a amostra apresenta uma composição simples o primeiro fator a ser investigado foi o uso dos diferentes tipos de corretores de fundo disponíveis no espectrômetro.

### **5.8.1 Avaliação dos modos de correção de fundo.**

Para avaliar se o uso do modo de correção de interferência de fundo estava sendo feita corretamente, a determinação de fósforo por HR-CS FAAS foi reprocessada para os três comprimentos de onda anteriormente utilizados, no entanto o modo de correção utilizado foi o estático (Tabela 11). A diferença principal entre o modo de correção dinâmico e estático é que no primeiro a correção é realizada automaticamente pelo software do equipamento, utilizando para isto pixels de correção apropriados, contidos na base de dados do equipamento. Já o modo estático primeiramente um padrão do analito é analisado e, então através do espectro de absorção obtido os pixels de correção são informados ao software para realizar a correção.

**Tabela 11.** Valores de concentração de fósforo determinados por titulação e HR CS FAAS, utilizando o modo de correção de fundo estático e dinâmico, nas amostras agroindustriais à base de fosfito. Resultados avaliados quanto a precisão e exatidão segundo os testes 'F' e 't' respectivamente, para  $\alpha = 0,05$ .

Titulação	Estático		
	213,618 nm	246,400 nm	324,616 nm
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
19,4 ± 0,1	20,3 ± 0,3	19,7 ± 0,7	20,1 ± 0,2
27,0 ± 0,3	27,8 ± 0,5	27,7 ± 0,5	27,7 ± 0,9
29,6 ± 0,4	29,4 ± 0,6	29,5 ± 0,5	29,2 ± 0,4
34,3 ± 0,2	34,3 ± 0,3	34,5 ± 0,2	34,3 ± 0,4
39,8 ± 0,5	39,3 ± 0,3	39,5 ± 0,2	38,9 ± 0,6
29,6 ± 0,4	28,9 ± 0,4	29,3 ± 0,5	29,2 ± 0,7
28,8 ± 0,5	29,1 ± 0,3	29,2 ± 0,4	29,3 ± 0,2
26,6 ± 0,2	26,6 ± 0,4	26,7 ± 0,6	26,5 ± 0,7
18,5 ± 0,2	20,0 ± 0,8	19,0 ± 0,4	19,2 ± 0,6
26,4 ± 0,7	27,0 ± 0,7	26,8 ± 0,5	26,9 ± 0,7

Através dos valores obtidos para fósforo, pelo método proposto nos três comprimentos de onda anteriormente, selecionados desta vez utilizando o modo de correção estática, fica claro que a discrepância dos resultados na determinação era devido ao tipo do corretor de fundo. Assim, com a utilização do modo estático, temos que os resultados para determinação de fósforo por HR- CS FAAS foi concordante a 95% de confiança com a titulação iodométrica, segundo os testes estatísticos, em precisão e exatidão.

Tendo definido as condições de determinações ideais para fósforo, através das curvas analíticas e das doze medidas do branco foi calculado os limites de detecção e de quantificação segundo IUPAC (Tabela 12).

**Tabela 12.** Desvio padrão (SD), desvio padrão relativo (RSD), limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) do método.

	SD	RSD	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )
<b>246,400 nm</b>	0,00007	1,8	6,98	23,25
<b>324,616 nm</b>	0,00016	1,6	30,76	102,55
<b>213,618 nm</b>	0,00045	1,2	67,33	224,46

### 5.8.2 Teste de Adição e Recuperação de Padrão

A validação do método proposto foi complementada com o teste de adição e de recuperação de padrão. Deste modo as soluções foram analisadas nos comprimentos de onda 213,618 nm, 246,400 nm e 324,616 nm. Os resultados obtidos constam na Tabela 13.

**Tabela 13.** Recuperação de P em amostras diluídas de insumos agroindustriais utilizando os comprimentos de onda 213,618 nm, 246,400 nm e 324,616 nm.

Amostras	Adicionado	P, mg L <sup>-1</sup>					
		Encontrado					
		213,618 nm	% R	246,400 nm	% R	324,616 nm	% R
1	0,0	891,0 ± 0,5	-	890,2 ± 0,4	-	890,0 ± 0,8	-
	448,0	1351,1 ± 0,7	100,9	1354,8 ± 0,6	101,2	1330,1 ± 0,5	99,4
	896,0	1795,1 ± 0,6	100,5	1794,1 ± 0,4	100,4	1740,5 ± 0,3	97,5
2	0,0	1285,2 ± 0,6	-	1280,6 ± 0,7	-	1283,5 ± 0,4	-
	643,0	1901,8 ± 0,8	98,6	1911,7 ± 0,6	99,4	1920,4 ± 0,7	99,7
	1286,0	2549,3 ± 0,5	99,1	2563,1 ± 0,8	99,9	2537,0 ± 0,4	98,7
3	0,0	769,9 ± 0,7	-	767,9 ± 0,3	-	768,7 ± 0,6	-
	384,0	1146,2 ± 0,6	99,3	1153,1 ± 0,8	100,1	1148,1 ± 0,7	99,6
	768,0	1542,5 ± 0,7	100,3	1504,4 ± 0,6	97,9	1561,3 ± 0,6	101,6
4	0,0	751,6 ± 0,8	-	750,5 ± 0,9	-	751,0 ± 0,5	-
	376,0	1128,2 ± 0,7	100,1	1123,1 ± 1,1	99,7	1123,6 ± 0,7	99,7
	752,0	1494,6 ± 0,6	99,4	1527,3 ± 0,8	98,4	1498,2 ± 0,6	99,7
5	0,0	783,0 ± 0,7	-	783,3 ± 1,0	-	783,7 ± 0,5	-
	392,0	1171,5 ± 0,8	99,7	1175,7 ± 0,4	100,1	1180,8 ± 0,8	100,5
	784,0	1538,8 ± 0,4	98,2	1549,3 ± 0,6	98,8	1552,8 ± 0,6	99,0

Os resultados mostram uma boa recuperação para todos os comprimentos de onda em todas as amostras.

Deste modo temos resumidos na Tabela 14 os principais parâmetros para determinação de fósforo nos três comprimentos de onda selecionados.

**Tabela 14.** Parâmetros de validação do método de determinação de fósforo por HR CS FAAS utilizando os comprimentos de onda de 213,6175 nm, 246,4000 nm e 324,6161 nm.

Parâmetros	Comprimento de onda, nm		
	213,6175	246,4000	324,6161
Equação da curva	Coef. Linear = $1,46 \cdot 10^{-3}$ Coef. Angular = $2,01 \cdot 10^{-5}$	Coef. Linear = $2,67 \cdot 10^{-3}$ Coef. Angular = $3,01 \cdot 10^{-5}$	Coef. Linear = $1,45 \cdot 10^{-3}$ Coef. Angular = $1,56 \cdot 10^{-5}$
Intervalo de concentração da curva analítica ( $\text{mgL}^{-1}$ )	250 a 4000	250 a 4000	250 a 4000
Coefficiente de correlação linear	0,9993	0,9998	0,9989
Co ( $\text{mgL}^{-1}$ )	180,4	102,6	170,9
RDS	1,2	1,8	1,6
LOD	67,3	50,0	50,0
LOQ	224,5	200,0	200,0

## 6 CONCLUSÃO

Como o principal objetivo deste trabalho foi avaliar as potencialidades do arranjo instrumental da HR-CS AAS visando à determinação de fósforo, estudos foram realizados para se obter as condições experimentais ótimas para a determinação de fósforo nos comprimentos de onda 246,4000 nm, 324,616 nm (via PO) e 213,618 nm (via P). Através destas condições amostras de fertilizantes líquidos a base de fosfitos foram analisadas para determinação de fósforo, sendo que a validação foi realizada através da comparação com a titulação iodométrica e através de testes de adição e recuperação de padrão.

A redução da sensibilidade na determinação de fósforo pelo uso de linhas adjacentes ao máximo de absorção não foi obtida devido a saturação da chama por átomos de fósforo, e deste modo a linearidade acima do intervalo de concentração estabelecido não foi possível. Do mesmo modo o aumento da sensibilidade não possibilitou que um novo intervalo linear fosse obtido, pois não se conseguiu fazer medidas confiáveis (com RSD menores a 30%) para concentrações menores de 200 mg L<sup>-1</sup>.

## REFERÊNCIAS

- AFEK, U.; SZTEJNBERG, A. Effects of fosetyl-A1 and phosphorus – Acid on Scoparone, a phytoalexin associated with resistance of citrus to *Phytophthora citrophthora*. **Phytopathology**, v. 79, p. 736-739, 1989.
- BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, S.; WEISSE, R. Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS. **Journal Analytical Chemistry**, n. 335, p. 300-303, 1996.
- COSKUN, N.; AKMAN, S. Direct determination of phosphorus in different food samples by means of solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using Pd+Ca chemical modifier. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 60, n. 3, p. 415-419, 2005.
- DAMETTO, P. R.; FRANZINI, V. P.; GOMES NETO, J. A. Phosphite determination in fertilizers after online sequential sample preparation in a flow injection system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5980-5983, 2007.
- DERCKX, W.; CREASY, L. L. The significance of stilbene phytoalexins in the *Plasmopara viticola*-grapevine interaction. **Physiological and Molecular Plant Pathology**, v. 34, n.3, p.189-202, 1989.
- FRANZINI, V. P.; GOMES NETO, J. A. Desenvolvimento de método de titulação. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 14., 2007, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2007a.
- FRANZINI, V. P.; GOMES NETO, J. A. Método titrimétrico para determinação de fosfito em amostras agroindustriais. **Química Nova**, v. 30, p. 308-311, 2007b.
- FRANZINI, V. P.; FUJIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V.; RIBEIRO, C. A.; CAVALHEIRO, E. T. G.; GOMES NETO, J. A. Direct determination of phosphite in fertilizers flow-injection amperometry. **Electroanalysis**, v. 19, p. 1794-1798, 2007.
- HARNLY, J. M. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charged coupled array detector. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, p. 137-146, 1997.
- HARNLY, J. M.; SMITH, C. M. M.; WICHEMS, D. N.; IVALD, J. C.; LUNDBERG, P. L.; RADZIUK, B. Use of segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 12, p. 617-627, 1997.
- HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 669 p.
- HEITMANN, U.; FLEREK, S.; BECKER-ROSS, H. Sensitivity, linearity and working range of a modern Continuum-Source Atomic Absorption Spectrometer. In: RIO SYMPOSIUM ON ATOMIC SPECTROMETRY, 7th, 2002, Florianópolis. **Abstracts...** Florianópolis: [s.n.], 2002.

HEITMANN, U.; WELZ, B.; BORGES, D. L.; LEPRI, F. G. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source absorption atomic spectrometry. *Spectrochimica Acta, Part B*, v. 62, p. 1220-1230, 2007.

HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; OKRUSS, M. Determination of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer and air-acetylene flame. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, v. 21, p. 338-345, 2006a.

HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; OKRUSS, M. The influence of calcium and magnesium on the phosphorus monoxide molecular absorption signal in the determination of phosphorus using a continuum source atomic absorption spectrometer and an air-acetylene flame. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, v. 21, p. 346-349, 2006b.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Em 2007, a agroindústria cresce 5%. *Comunicação Social*, 11 de fev. 2008. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/noticias/noticia\\_visualiza.php?id\\_noticia=1084&id=pagina1](http://www.ibge.gov.br/home/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1084&id=pagina1)>. Acesso em: 02 set. 2008.

ITO, H. A.; OLIVEIRA, M. F. de; GOMES NETO, J. A.; STRADIOTTO, N. R. Eletrodo modificado em filme de paládio para determinação volumétrica de fosfito. *Eclética Química*, v. 27, p. 161-168, 2002.

ITO, H. A.; GOMES NETO, J. A.; FERNANDES, K. G.; MORAES, M. de; CARDOSO, A. A. Spectrophotometric determination of phosphite in fertilizers in a flow injection system with online sample preparation. *Laboratory Robotics and Automation*, v. 12, n. 6, p. 286-290, 2000.

KATZ, M. Spoon-feeding phosphorus. *Citrograph*, v. 81, n. 5, p. 245-247, 1996.

KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B.; MEEHAN, E. J.; BRUCKENSTEIN, S. *Quantitative chemical analysis*. 4th ed. New York: MacMillan, 1969. 565p.

LEITNER, W. Reflections on “green chemistry” in 2005. *Green Chemistry*, v. 8, n. 2, p. 125, 2006.

LEPRI, F. G. *Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua como ferramenta analítica para o desenvolvimento de método para a determinação de Ni e V por GF AAS em amostras de petróleo*. 2005. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MALAVOLTA, E. *Elementos de nutrição mineral das plantas*. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 251 p.

MARCKZENKO, Z. *Separation and spectrophotometric determination of elements*. Chichester: Ellis Horwood, 1986. 325 p.

MARSHAL, J.; OTTAWAY, B. J.; OTTAWAY, J. M.; LITTLEJOHN, W. D. Continuum-source atomic absorption spectrometry-new lamps for old? **Analytical Chimica Acta**, v. 180, p. 357-371, 1986.

MOTOMIZU, S.; LI, Z. H. Trace and ultratrace analysis methods for the determination of phosphorus by flow-injection techniques. **Talanta**, v. 66, n. 2, p. 332-340, 2005.

SCHUETZ, M.; MURPHY, J.; FIELDS, R. E.; HARNLY, J. M. Continuum source-atomic absorption spectrometry using a two dimensional charge-coupled device. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 55, p. 1895-1912, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. G.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 836.

STECKER, P. G. (Ed.). **The Merck index: an encyclopedia of chemicals and drugs**. 8th ed. Rahway: Merck, 1968. p. 836.

TRASATTI, S.; ALBERTI, A. Anodic oxidation mechanism of hypophosphorus and phosphorus acid on palladium. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 236-249, 1966.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992. 712 p.

WALSH, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 7, p. 108-117, 1955.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3th ed. Weinheim: Wiley-VHC, 1999.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. **High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry: the better way to do atomic absorption spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 294 p.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; VALE, M. G. R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry: What Can We Expect? **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 220-229, 2003.

YANG, I.; HAN, M. S.; YIM, Y. M.; HWANG, E.; PARK, S. R. A strategy for establishing accurate quantitation standards of oligonucleotides: quantitation of phosphorus of DNA phosphodiester bonds using inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. **Analytical Biochemistry**, v. 335, n. 1, p. 150-161, 2004.