



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA**



Carla Pereira de Moraes

“Desenvolvimento de métodos para a determinação de macronutrientes em fertilizantes de biocarvão por LIBS”

**Araraquara - SP
2016**

Carla Pereira de Moraes

“Desenvolvimento de métodos para a determinação de macronutrientes em fertilizantes de biocarvão por LIBS”

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

Orientadora: Prof. Dra. Edilene Cristina Ferreira

**Araraquara - SP
2016**

FICHA CATALOGRÁFICA

M827d Morais, Carla Pereira de
Desenvolvimento de métodos para a determinação de macronutrientes em fertilizantes de biocarvão por LIBS / Carla Pereira de Morais. – Araraquara : [s.n.], 2017
86 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Edilene Cristina Ferreira

1. Espectroscopia atômica. 2. Espectroscopia de emissão. 3. Calibração. 4. Normalização. 5. Biocarvão. I. Título.

CARLA PEREIRA DE MORAIS

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

Araraquara, 22 de fevereiro de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Edilene Cristina Ferreira (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Profª Drª Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária / EMBRAPA / São Carlos - SP

DADOS CURRICULARES

1 IDENTIFICAÇÃO

1.1 Nascimento: 04 de outubro de 1991

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: São Caetano do Sul – SP

1.4 Filiação: Heleninha Pereira de Moraes
José Pereira de Moraes

Nome em Citações Bibliográficas: Moraes, C. P.

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Graduação em Química

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara – SP.

Título do Trabalho de Conclusão de Curso: Estudo da concentração e distribuição do Al em amendoim utilizando técnicas espectroanalíticas.

Período: 03/2011 – 01/2015

Orientadora: Edilene Cristina Ferreira

3 Participação em Eventos Científicos

3.1 MORAIS, C. P.; BARROS, A. I.; SANTOS JUNIOR, D.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S.; GOMES NETO, J. A.; FERREIRA, E. C. Avaliação de estratégia para aumento da sensibilidade em LIBS para análise de amostras de biocarvão. 18º Encontro Nacional de Química Analítica, 2016, Florianópolis - SC.

3.2 LAZARO, M. C.; MORAIS, C. P.; SANTOS JUNIOR, D.; GOMES NETO, J. A.; FERREIRA, E. C. Pré-aquecimento como estratégia para aumentar a sensibilidade

em análises por LIBS. 18° Encontro Nacional de Química Analítica, 2016, Florianópolis - SC.

3.3 MORAIS, C. P.; SILVA, T. V.; GOMES NETO, J. A.; SANTOS JUNIOR, D.; FERREIRA, E. C. Estudo da concentração e distribuição de Al em amendoim utilizando técnicas espectroanalíticas. 4° Congresso Latin America, 2015, São Paulo - SP.

3.4 II Workshop Sobre Laser Em Química Analítica, 2015, São Carlos - SP.

3.5 MORAIS, C. P.; FERREIRA, E. C. Determinação de Al e Fe em amendoim utilizando Espectrometria de Absorção Atômica em Chama de Alta Resolução com Fonte Contínua. XXVI Congresso de Iniciação Científica, 2014, Araraquara - SP.

Dedico este trabalho a minha mãe

E ao meu pai (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

A minha mãe por sempre estar se esforçando ao máximo para me ajudar em todos os sentidos, pelo carinho, pelos conselhos e por cuidar tão bem de mim. Te amo muito, mãe!

E ao meu pai (in memoriam) por todo ensinamento, carinho, amor e dedicação. Sinto muito sua falta. Te amo muito, pai!

A minha irmã Sarah por ser uma grande amiga e me ajudar sempre. Te amo, irmã!

Ao meu padrasto Claudinei por ser um grande amigo e por cuidar tão bem de mim e da minha família. Te amo, Nei!

A Professora Edilene pela orientação, por ser essa pessoa tão incrível, dedicada, paciente e por ter me ajudado em tudo. Saiba que meu carinho e admiração por você é imenso. Serei eternamente grata por ter me proporcionado a oportunidade de aprender e crescer tanto. Obrigada Professora!

Ao Grupo de Espectroanalítica e Automação (GEA), por serem minha família de Araraquara e por me ajudar em tudo. Quero que saibam que sou eternamente grata por terem todos vocês como amigos. Aos amigos que o GEA proporcionou, professor José Anchieta, Ariane, Marcos, Luciana, Felipe, Tiago, Juliana, Alan, Diêgo, Samia, Thaila, Maisa e ao pequenino Joaquim, meu muito obrigada. Amo vocês!

Ao Grupo de Análise Térmica Aplicada à Materiais Tecnológicos e Matrizes Ambientais e ao Grupo de Estudos em Saúde Ambiental e Contaminantes Orgânicos por disponibilizar a estrutura do laboratório para o desenvolvimento de partes dos experimentos.

Ao professor Clóvis Augusto Ribeiro pela disponibilidade para esclarecimento de dúvidas e conversas valiosas.

As minhas amigas Deborah, Livia, Carol, Ariane Mescoloto e Jéssica por me ajudarem quando eu mais precisei, por sempre estar ao meu lado e por serem essas amigas incríveis. Amo vocês.

Ao Rodrigo por me ajudar constantemente a ser uma pessoa melhor, por ser meu melhor amigo, me ensinar a ser independente e fazer com que eu sempre veja o lado bom de tudo. Você é a pessoa em que eu me inspiro. Te amo, PC!

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida e a FAPESP pelo financiamento (Processo 2015/24757-9).

RESUMO

O biocarvão tem grande importância agrícola como condicionador de solo porque é produzido a partir da pirólise de diferentes biomassas, até mesmo as consideradas descartáveis do ponto de vista alimentar ou energético e apresenta propriedades agrícolas importantes, tais como retenção de água, fornecimento de nutrientes para as plantas, auxilia no crescimento de microrganismos e atua sobre sequestro de CO₂ atmosférico, retornando C ao solo. Além disso, devido aos seus sítios ativos, o biocarvão pode adsorver nutrientes, aumentando sua propriedade como condicionador de solo e apresentando potencial para ser usado como fertilizante de liberação gradual. No âmbito do controle de qualidade, a avaliação rápida de nutrientes nesses fertilizantes à base de biocarvão é essencial para fins agrícolas. Por isso, a proposta deste trabalho foi desenvolver métodos analíticos simples, utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para determinar Ca, K, P e N em fertilizantes de biocarvão produzidos a partir de biomassa de eucalipto, bananeira e amendoim. A técnica LIBS foi empregada por apresentar atraentes características para ser aplicada em análise direta de biocarvão e por ser uma técnica consonante com a química verde. Ressalta-se que a decomposição por via úmida desse tipo de amostra requer a utilização de ácidos concentrados, peróxido de hidrogênio, altas pressões e elevadas temperaturas. Na determinação de Ca foi utilizada a linha de emissão 612,14 nm, que é uma linha com baixa sensibilidade relativa (29%). Devido ao efeito de matriz significativo a calibração externa convencional não pôde ser utilizada. Dessa forma, uma estratégia envolvendo uso de Na como padrão interno (linha 588,95 nm) foi avaliada. Para a determinação de K foi necessário a adição de Li₂CO₃ à padrões e amostras, para aumentar a sensibilidade das linhas de emissão do duplete em 404,41 nm e 404,72 nm. As curvas analíticas obtidas para determinação de Ca e K apresentaram coeficiente de correlação de 0,971 e 0,993 respectivamente. A faixa linear de trabalho foi de 1,63% - 10,37% para o Ca e de 5,70% - 21,56% para o K. Os limites de detecção e quantificação foram de 0,82% e 2,26%, respectivamente para Ca e de 0,23% e 0,76%, respectivamente para K. A exatidão dos métodos propostos foi avaliada através de análise por método comparativo, empregando amostras digeridas em forno de microondas de alta pressão e analisadas por espectrometria de absorção atômica em chama de alta resolução com fonte contínua (HR-CS FAAS). Os resultados obtidos pelos dois métodos foram concordantes ao nível de confiança 95% (teste t-pareado). A determinação de P e N foram inviabilizadas. Para P não foram observadas linhas de emissão nas condições instrumentais utilizadas e para N não foi possível a incorporação do nutriente para obtenção do fertilizante.

Palavras-chave: LIBS. Fertilizantes de Biocarvão. Nutrientes. Efeito de matriz. Padrão Interno. Sensibilidade.K.

ABSTRACT

Biochar has gained great agricultural importance as a soil conditioner because it is produced from the pyrolysis of different biomasses, even those considered disposable for feeding or energy. Biochar shows important agricultural properties, such as water retention, nutrient supply for plants, assists in the growth of microorganisms and acts on sequestration of atmospheric CO₂, returning C to the soil. Moreover, due to its active sites, biochar can adsorb nutrients, increasing its property as soil conditioner and showing potential to be used as a gradual release fertilizer. In the context of quality control, the rapid assessment of nutrients in biochar-based fertilizers is essential for agricultural purposes. Therefore, the aim of this work was developing simple analytical methods using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) to determine Ca, K, P and N in biochar-based fertilizers produced from eucalyptus, banana and peanut biomass. LIBS technique was used since it shows attractive features to be applied in direct analysis of biochar and it is a green chemistry consonant technique. It is highlighted the biochar wet decomposition requires the use of concentrated acids, hydrogen peroxide, high pressures and high temperatures. In the determination of Ca, the emission line 612.14 nm was used, which is a line with low relative sensitivity (29%). Due to the significant matrix effect the conventional external calibration could not be used. Thus, a strategy involving the use of Na as internal standard (at 588.95 nm) was evaluated. For the determination of K it was necessary to add Li₂CO₃ to the standards and samples, to increase the sensitivity of the emission lines of the doublet at 404.41 nm and 404.72 nm. The obtained analytical curves for the determination of Ca and K showed correlation coefficient of 0.971 and 0.993 respectively. The linear range was 1.63% - 10.37% for Ca and 5.70% - 21.56% for K. The limits of detection and quantification were 0.82% and 2.26 %, respectively for Ca and 0.23% and 0.76%, respectively, for K. The accuracy of the proposed methods was evaluated by comparative analysis using high pressure microwave digested samples and analyzed by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption (HR CS FAAS). The obtained results by the two methods were in agreement the 95% confidence level (t-paired test). The determination of P and N were not feasible. For P, no emission lines were observed in the instrumental conditions used and for N it was not possible to incorporate the nutrient to obtain the fertilizer.

Keywords: LIBS. Biochar-based Fertilizers. Nutrients. Matrix Effects. Internal Standard. Sensitivity.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Número de publicações ao longo dos últimos 20 anos, associado às palavras-chave “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy”.22
- Figura 2** – Evolução temporal e espacial do plasma induzido por laser.24
- Figura 3** – Evolução temporal da radiação emitida pelo plasma.26
- Figura 4** – Sistema LIBS.....27
- Figura 5** – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, variando a massa de biocarvão.36
- Figura 6** – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, variando a massa de biocarvão.44
- Figura 7** – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, mantendo a massa de biocarvão fixa.45
- Figura 8** – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, mantendo a massa de celulose e Mo metálico constante....46
- Figura 9** – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, variando a massa de KCl e amido e mantendo a massa de biocarvão e celulose constante.47
- Figura 10** – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, variando a massa de Li_2CO_3 e amido e mantendo a massa de biocarvão e celulose constante.48
- Figura 11** – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, variando a massa de KCl e amido e mantendo a massa de biocarvão, celulose e Li_2CO_3 constante.49
- Figura 12** – Espectros médios obtidos para amostras de celulose (—), biocarvão puro (—), e biocarvão com 50,0 mg (—), 100,0 mg (—) e 150,0 mg (—) de celulose.51
- Figura 13** – Espectros médios de biocarvão de resíduo de eucalipto (n=40) puro (—) e acrescido de ureia (—) e NaNO_3 (—).52
- Figura 14** – Espectros médios de biocarvão de resíduo de eucalipto (n=40) puro (—) e acrescido de KCl (—).53
- Figura 15** – Espectros médios (n=40) obtidos a partir do biocarvão de resíduo de eucalipto puro (—) e acrescido de CaCO_3 (—).54

Figura 16 – Espectros médios de biocarvão de resíduo de eucalipto (n=40) puro (—) e acrescido de Na_2HPO_4 (—) e $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (—).	55
Figura 17 – Curvas TG (—), DTG (—) e a DTA (—) para: biocarvão de resíduo de eucalipto (a) fertilizantes de biocarvão de eucalipto contendo Ca incorporado (b) e padrão de calibração contendo 5,19% de Ca (c). 59	
Figura 18 – Curva analítica de Ca obtida por meio da razão entre as respostas da intensidade da linha de emissão do Ca em 612,14 nm e do Na em 588,95 nm.	64
Figura 19 – Curva analítica de Ca obtida por meio da razão entre as respostas da intensidade da linha de emissão do Ca em 612,14 nm e do Na em 588,95 nm.	66
Figura 20 – Espectros médios (n=40) do sal puro (—), de de biocarvão de eucalipto puro (—) e acrescido de sal (—).	69
Figura 21 – Espectros LIBS (427 a 434 nm) obtidos a partir da mistura do biocarvão com Li_2CO_3 em concentrações crescentes: 0% (—); 0,92% (—); 3,54% (—); 7,07% (—); 10,86% (—) e 14,46% (—). .	71
Figura 22 – Porcentagem média do aumento da intensidade das linhas de emissão em função da adição de Li_2CO_3	72
Figura 23 – Curva analítica obtida para determinação de K.....	72
Figura 24 – Concentração em % (m/m) de Ca liberado em função do tempo (h), em soluções com diferentes pHs: 3,80 (a); 4,50 (b); 6,10 (c) e 7,60 (d).	74
Figura 25 – Concentração em % (m/m) de K liberado em função do tempo em horas, em soluções com diferentes pHs: 3,80 (a); 4,50 (b); 6,10 (c) e 7,60 (d).	75

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Programa de aquecimento utilizado para decomposição das amostras no forno microondas.41
- Tabela 2** – Coeficiente de correlação e sensibilidade em cada método LIBS e os teores percentuais de Ca determinado em fertilizante de biocarvão de eucalipto e pelos métodos LIBS avaliados e o método de referência. ...58
- Tabela 3** – Coeficiente de correlação e sensibilidade em cada método LIBS e os teores percentuais de Ca determinado em fertilizante de biocarvão de eucalipto pelos métodos LIBS avaliados e pelo método de referência. .61
- Tabela 4** – Coeficiente de correlação e sensibilidade em cada método LIBS empregando Mo como PI e os teores percentuais de Ca determinado em fertilizante de biocarvão de eucalipto e pelo método de referência.63
- Tabela 5** – Concentração de Ca (%) determinada pelo método proposto e de referência em diferentes amostras de fertilizantes.....65
- Tabela 6** – Concentração de Ca (%) determinada pelo método proposto e de referência nas amostras em diferentes amostras de fertilizantes.67
- Tabela 7** – Energia de ionização dos cátions constituintes dos sais utilizados no estudo de aumento de sensibilidade.....70
- Tabela 8** – Concentração de K (%) determinada pelo método proposto e de referência nas amostras de fertilizantes à base de resíduo de eucalipto, fibra de bananeira e casca de amendoim.73

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CCD – Do inglês charge-coupled device, dispositivo de carga acoplada.

CF-LIBS – Do inglês calibration-free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, método LIBS quantitativo livre de calibração.

DTA – Do inglês differential thermal analysis, análise térmica diferencial.

DTG – Do inglês differential thermogravimetric, termogravimétrica derivada.

FAAS – Do inglês flame atomic absorption spectrometry, espectrometria de absorção atômica em chama.

GFAAS – Do inglês graphite furnace atomic absorption spectrometry, espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.

HR-CS FAAS – Do inglês high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry, espectrometria de absorção atômica em chama de alta resolução com fonte contínua.

ICCD Intensified charge-coupled device, dispositivo de carga acoplada intensificado.

ICP OES - Do inglês inductively coupled plasma optical emission spectrometry, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

IUPAC – Do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry, União Internacional de Química Pura e Aplicada

LIBS – Do inglês Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser.

LIP – Do inglês Laser Induced Plasma, plasma induzido por laser.

LTSD – Do inglês lens-to-sample distance, função da distância entre a lente e a amostra.

PI – Padrão interno.

PLS-R – Do Partial Least Squares Regression, regressão linear por mínimos quadrados parciais.

SLR – Do inglês Simple Linear Regression, regressão linear simples.

td – Do inglês delay time, tempo de atraso.

tb – Do inglês gate pulse width , representa o tempo em o detector integra o sinal analítico.

TG – Do inglês Thermogravimetry, termogravimetria.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 LIBS – Histórico	18
2.2 LIBS – Fundamentos da técnica	23
2.3 LIBS – Instrumentação	26
2.4 Análise quantitativa em LIBS	28
2.5 Biocarvão	32
3 OBJETIVOS	34
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
4.1 Instrumentação	35
4.1.1 LIBS.....	35
4.1.2 INSTRUMENTAÇÃO AUXILIAR.....	36
4.2 Amostras	37
4.2.1 PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DE RESÍDUO DE EUCALIPTO.....	38
4.2.2 PRODUÇÃO DOS FERTILIZANTES CONTENDO CÁLCIO.....	38
4.2.3 PRODUÇÃO DOS FERTILIZANTES CONTENDO POTÁSSIO.....	39
4.2.4 PRODUÇÃO DOS FERTILIZANTES CONTENDO NITROGÊNIO.....	39
4.3 Estudos Preliminares	40
4.3.1 HOMOGENEIZAÇÃO E COMPACTAÇÃO DAS AMOSTRAS	40
4.3.2 AQUISIÇÃO DE ESPECTROS LIBS E IDENTIFICAÇÃO DE LINHAS DE EMISSÃO	40
4.4 Método de Referência	41
4.5 Desenvolvimento do método para a determinação de Ca utilizando LIBS ..	43
4.6 Desenvolvimento do método para a determinação de K utilizando LIBS	46
4.7 Estudo preliminar da liberação dos nutrientes em água	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Estudos Preliminares	50
4.3.1 HOMOGENEIZAÇÃO E COMPACTAÇÃO DAS AMOSTRAS	50
5.1.2 IDENTIFICAÇÃO DAS LINHAS DE EMISSÃO DOS ANALITOS NO ESPECTRO LIBS.....	52
5.2 Desenvolvimento de método para a determinação de P por LIBS	54
5.3 Desenvolvimento de método para a determinação de N por LIBS	55

5.4 Desenvolvimento de método para a determinação de Ca por LIBS	56
5.4.1 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ.....	57
5.4.2 PADRONIZAÇÃO INTERNA.....	61
5.5 Desenvolvimento de método para a determinação de K por LIBS	67
5.6 Estudo da liberação de nutrientes em água	74
6 Conclusões	76
REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

A atual população mundial de 7,2 bilhões está projetada para crescer em torno de 1 milhão nos próximos 12 anos e alcançar cerca de 9,6 bilhões em 2050 (1), e esse crescimento populacional ocasionará alguns desafios globais, como o de viabilizar o acesso à alimentos a esse contingente de pessoas de maneira sustentável (2). Como a área destinada à produção agrícola não pode acompanhar esse crescimento, a solução é aumentar a produtividade das lavouras. Assim, o uso de fertilizantes para o aumento da produção agrícola parece ser a alternativa mais viável.

O uso de fertilizantes tem como objetivo aumentar a disponibilidade dos nutrientes no solo, mas o seu uso desenfreado pode contribuir para o acúmulo de nutrientes nos ecossistemas terrestres e aquáticos, afetando a biodiversidade e causando efeitos severos aos ecossistemas. O NO_3^- , por exemplo, por ser um ânion móvel, está propenso à lixiviação, podendo afetar o equilíbrio ecológico de corpos de água, causando grande impacto à saúde animal e humana (3). Os efeitos adversos da fertilização agrícola convencional têm gerado grande preocupação e esforços têm sido concentrados no sentido de aumentar a eficiência do uso dos nutrientes pelas culturas reduzindo eventuais perdas. Assim, é cada vez mais frequente na literatura a reportagem sobre o desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta e controlada, os chamados de “fertilizantes inteligentes”, cuja característica principal é preservar os nutrientes até que as plantas realmente necessitem deles. De forma geral, os fertilizantes inteligentes lançam mão da estratégia do encapsulamento de nutrientes em polímeros, cuja degradação proporciona a liberação dos nutrientes ao solo (4,5). É importante salientar que a utilização de diferentes polímeros para encapsular nutrientes eleva excessivamente o custo da produção do fertilizante, o que inviabiliza sua aplicação em larga escala. Além disso, muitos reagentes utilizados para o encapsulamento constituem materiais exógenos de difícil degradação no solo (6).

Nesse sentido, Dias e colaboradores com o propósito de obter um fertilizante capaz de liberar os nutrientes gradativamente, apresentaram uma nova proposta de fertilizante, produzido a partir de biomassas de rejeitos agrícolas, sendo, portanto, altamente sustentável. Nessa proposta, ureia foi incorporada à biocarvão de fibra de bananeira, gerando um interessante fertilizante nitrogenado. Além das vantagens da liberação gradual, destaca-se para esse tipo de fertilizante a contribuição para a matéria orgânica do solo, pois como já é conhecido o biocarvão é fonte de carbono e

apresenta importantes propriedades para o condicionamento de solo, promovendo a melhoria das propriedades físicas, físico-químicas e da atividade biológica do solo (7,8). Apesar dos resultados iniciais promissores, do ponto de vista de obtenção do fertilizante, evidenciados por estudos de caracterização térmica, a caracterização relativa à quantidade de nutrientes incorporados é essencial para avaliação do desenvolvimento do fertilizante de biocarvão.

As técnicas analíticas mais comumente utilizadas para a determinação elementar (em níveis de concentrações da ordem de mg kg^{-1}) em amostras de solos e plantas e que poderiam também ser aplicadas para análise do fertilizante de biocarvão são a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (9,10) e a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) (11). Contudo, essas técnicas demandam o preparo da amostra para compatibilizá-la com o sistema usual de introdução de amostras (amostras em solução). A conversão de amostras sólidas em soluções é, na maioria das vezes, feita por procedimentos de decomposição via úmida utilizando a combinação de misturas oxidantes ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e/ou $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$) com auxílio de HF quando há a necessidade de solubilizar silicatos refratários (9,12,13). O inconveniente da decomposição por via úmida está relacionado com a utilização de ácidos concentrados, elevadas temperaturas e as vezes altas pressões (14). Esses procedimentos põem em risco a segurança do analista, e geram uma grande quantidade de resíduos, aspectos esses dissonantes com os princípios da química verde. Adicionalmente destaca-se a dificuldade de decomposição de carvões, uma vez que a decomposição desse tipo de amostra só é possível em forno microondas de alta pressão com misturas oxidantes, sendo inviável a sua decomposição em bloco aberto com ácido sulfúrico, o que inviabiliza a determinação de alguns nutrientes de interesse em fertilizantes, como o N. Assim, a análise direta da amostra é a forma mais simples para evitar processos complexos e perigosos de tratamento da amostras e conseqüentemente a geração de resíduos químicos (15).

Nesse contexto, a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser, conhecida pelo acrônimo LIBS (do inglês Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) apresenta características bastante atraentes, como: aplicabilidade a qualquer tipo de amostra (sólida, líquida e gasosa) praticamente sem preparo, capacidade de sensoriamento remoto, custo de análise relativamente baixo, capacidade de detecção simultânea e multielementar, simplicidade, análise rápida e

em tempo real, possibilidade de análise *in-situ* e potencial para avaliação de estruturas finas de moléculas diatômicas (16–18). Contudo, o desenvolvimento de métodos analíticos quantitativos utilizando a técnica LIBS não é tão simples no que concerne a calibração, pois as análises são fortemente influenciadas pelos efeitos de matriz. As diferenças entre amostras e padrões resultam em variação da quantidade de material amostrado, condições específicas de evaporação, diferenciados processos de quebra (breakdown) e excitação das espécies geradas em cada caso (19). Assim, considerando as dificuldades em se encontrar padrões que representem as diferentes amostras analisadas, a seleção de padrões para calibração externa é praticamente impossível (20). Nesse sentido, a calibração é um importante obstáculo a ser superado no desenvolvimento de métodos quantitativos utilizando a técnica LIBS.

Todavia, considerando a importância do desenvolvimento de fertilizantes inteligentes para a agricultura e a necessidade de métodos analíticos limpos, rápidos e de baixo custo que possam contribuir no processo de desenvolvimento desses fertilizantes, são propostos estudos para superar os desafios da calibração em LIBS e desenvolver métodos para determinação de P, N, Ca e K, em amostras de fertilizantes inteligentes a base de biocarvão. A escolha dos nutrientes a serem avaliados foi baseada na importância desses para agricultura. O N é o nutriente mais exigido pelas plantas e sua absorção ocorre de preferência na forma de NO_3^- (21,22); K é o segundo nutriente mais exigido pelas plantas, sendo o mais consumido como fertilizante pela agricultura brasileira (22); Ca é importante, pois reduz a acidez do solo, diminuindo assim a toxicidade do Al, Cu e Mn (23,24) e o P apesar de ser um nutriente exigido em menores quantidades, é o mais utilizado em adubação, uma vez que sua presença no solo é escassa e apresenta uma forte interação com o solo, o que reduz sua disponibilidade (21,22).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi dividida em cinco subitens contemplando o desenvolvimento da técnica LIBS, os fundamentos, a instrumentação básica, o desenvolvimento das análises quantitativas em LIBS e desenvolvimento de biocarvão como condicionador de solo e potencial fertilizante.

2.1 LIBS – Histórico

O desenvolvimento da técnica LIBS está diretamente relacionado com evolução dos lasers (25–27). A produção da luz laser é baseada na emissão estimulada, que consiste no retorno de um elétron ao estado de menor energia, devido a ação de um fóton externo. O causador desse efeito sai intacto e o fóton gerado é idêntico a ele. Esses dois fótons vão perturbar outros átomos com elétrons em seus estados excitados, havendo emissão de mais fótons que se juntam aos fótons iniciais. Desse modo, a luz laser provém justamente da emissão que ocorre quando elétrons decaem de seus níveis energéticos de forma estimulada, produzindo um feixe de luz, no qual todas as pequenas porções (fótons) comportam-se identicamente. Os fótons que emergem do sistema são novamente jogados sobre ele por meio do uso de espelhos, que são colocados em cada extremidade da cavidade ótica, assim produzindo mais emissão estimulada, aumentando a quantidade de luz que sairá do sistema (amplificação da luz laser). Uma abertura em um dos espelhos em uma das extremidades permitirá que continuamente uma fração dessa luz deixe o sistema (28). A luz Laser é monocromática, isto é, composta de apenas um comprimento de onda; de alta intensidade, sua potência pode atingir ordens de tera watts (10^{12} W); é direcional, ou seja, todo feixe propaga-se na mesma direção, havendo um mínimo de dispersão e fótons emitidos inclinados com relação ao eixo central não contribuirão para o feixe de laser final; é coerente, isto é, ondas de mesma frequência e direção mantêm uma relação de fase constante entre si (28).

Essa radiação estimulada foi explicada em 1917 por Albert Einstein, e somente após 40 anos que Theodore Harold Maiman construiu o primeiro laser feito de rubi com bombeamento óptico (29,30). O primeiro relato publicado na literatura que menciona o uso do laser para induzir plasma foi feito por Fred Brech e Lloyd Cross

em 1962 (25). Para a formação do plasma, os cientistas utilizaram um laser de rubi e uma fonte auxiliar de centelha. Eles utilizaram o plasma como uma fonte de excitação e analisaram metais e não metais por espectroscopia de emissão atômica (31). Em 1963, Debras-Gue'don e Liodec publicaram o primeiro uso analítico do plasma induzido por laser (32).

Maker e colaboradores, em 1964, relataram a primeira observação do plasma induzido por laser (LIP) em um gás (25). No mesmo ano LIBS tornou-se uma técnica espectroquímica de análise direta (26,27), quando Runge e colaboradores relataram o uso de um laser Q-switched de rubi para fazer excitação direta com centelha em metais. Eles construíram curvas analíticas para Ni e Cr em amostras de metais com precisões de 5,3% e 3,8%, respectivamente, baseando-se na emissão detectada diretamente do plasma induzido por laser (33).

Ao mesmo tempo em que as aplicações espectroquímicas estavam se desenvolvendo, a teoria e a modelagem estavam progredindo para auxiliar na compreensão do plasma induzido por laser de baixa energia. Com a previsão feita por Basov e Khrokhin, em 1964, de que o LIP poderia ser utilizado para fusão nuclear (34), em 1965, Zeldovich e Raizer, juntos e de forma independente, desenvolveram o primeiro modelo teórico que descreveu os processos físicos envolvidos na ruptura de gases induzida por lasers. Eles publicaram os processos que são ativos na iniciação do plasma a laser e o desenvolvimento de plasma no ar. Eles consideraram a dinâmica de choque do plasma em evolução, seu aquecimento e decaimento, e o efeito sobre os espectros (35,36). Seis anos depois, foi publicada por Ready a primeira monografia sobre os desenvolvimentos teóricos e experimentais de LIP e LIBS (37).

O interesse em LIBS até o início dos anos 70 está relacionado com sua evolução instrumental (27), quando alguns instrumentos comerciais foram fabricados pela VEB Carl Zeiss (Alemanha) e Jarrell-Ash Corporation (EUA) (38). Nesses equipamentos o laser era usado para ablação e uma centelha de eletrodos convencional era usado para a formação do plasma (25,27). Os instrumentos não progrediram e o interesse diminuiu até o final da década de 70 (39), porque o custo da instrumentação LIBS era relativamente elevado e seu desempenho analítico era inferior aos de técnicas analíticas modernas como a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) e a espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (27). O interesse em LIBS somente voltou a crescer em meados dos anos 80, devido o desenvolvimento de lasers robustos,

compactos e de menor custo, juntamente com o desenvolvimento de detectores mais sensíveis e versáteis, como os detectores de carga acoplada intensificados (ICCD, do inglês, intensified charge-coupled device), que possibilitam melhor sensibilidade, velocidade de resposta e capacidade de amostrar sinais em janelas temporais da ordem de nano a microssegundos (40). Uma grande quantidade de trabalhos começou a surgir com o foco na melhoria na instrumentação e nas técnicas, como a introdução do espectrômetro com rede echelle compacto acoplado com detectores CCD ou ICCD (41,42). Os lasers com novos parâmetros disponíveis foram aplicados em LIBS, como por exemplo, os lasers de diodo, devido ao seu pequeno tamanho e simplicidade de operação, laser de microchip Nd:YAG Q-switched, diodo bombeado, que possuía potência máxima de aproximadamente 0,5 MW (43,44).

O interesse em tornar a técnica LIBS cada vez mais quantitativa cresceu nos anos 90. Davies e colaboradores fizeram análise *in situ* de amostras de aço leve e inox para determinação de Cr, Ni, Mn, Mo, Si e V (45). O grupo de Winefordner na Universidade da Flórida iniciou estudos das variáveis que influenciam a precisão das medições em LIBS e Castle e colaboradores (46) publicaram o primeiro artigo nessa área, no qual foram considerados vários fatores e foram calculadas as precisões das medições inter-pulso e intra-pulso. Um procedimento denominado LIBS quantitativo livre de calibração, do inglês calibration-free LIBS (CF-LIBS) foi desenvolvido no grupo de Palleschi e relatado no artigo de Ciucci e colaboradores (47). Esse método foi desenvolvido devido as dificuldades encontradas para estabelecimento de curvas de calibração convencionais (triviais para outras técnicas analíticas de emissão).

No final da década de 1990, as aplicações voltaram-se para problemas muito práticos, Barrette e Turmel (48) usaram LIBS para monitoramento on-line de suspensão de minério de ferro para controle de processo em tempo real. Buckley e colaboradores (49) implementaram LIBS como um monitor de emissões contínuas para metais tóxicos. Palanco e Laserna (50) estudaram a automação completa de um LIBS para avaliação da qualidade na indústria siderúrgica com manipulação de amostras, preparação de superfície e capacidade de análise quantitativa. St-Onge e Sabsabi (51) publicaram uma análise quantitativa do perfil de profundidade em revestimentos galvanizados em aço usando LIBS. Eppler e colaboradores (52) relataram efeitos de matriz na detecção de Pb e Ba no solo e foram determinados limites de detecção de 57 e 42 ppm (m/m) para Pb e Ba, respectivamente. Miles e Cortes realizaram a detecção de metais pesados no subsolo com o uso de um sistema

penetrômetro de cone (53). Theriault e colaboradores utilizaram uma sonda LIBS de fibra óptica em tempo real para a detecção *in situ* de metais em solos (54).

Cerrai e Trucco reconheceu que os efeitos da matriz física e química teriam de ser tratados se a técnica LIBS se desenvolvesse como um método quantitativo, porque as propriedades físicas das amostras, tais como a dureza da superfície, influenciam fortemente a quantidade de materiais ablatados através da interação laser-amostra. Eles relataram que é possível estabelecer uma relação entre a intensidade da linha espectral do componente e as condições de endurecimento ou recristalização, o tamanho do grão e a deformação mecânica presente na mesma amostra (55). Em seguida, Marich e colaboradores publicaram um artigo concluindo que os efeitos físicos eram mais importantes que os químicos (56). No entanto, Scott e Strasheim encontraram supressão de sinal devido a vários efeitos ligados aos componentes da matriz (57). E atualmente é aceito que uma variedade de efeitos físicos e químicos desempenham papéis importantes na intensidade e na repetibilidade do sinal (26).

Alguns trabalhos foram publicados pelo grupo Niemax em Dortmund com enfoque em tornar a técnica LIBS mais quantitativa. Ko e colaboradores investigaram a estabilidade da padronização interna em amostras binárias de Fe/Cr e observaram excelentes resultados analíticos para Fe e Cr, quase independentes da temperatura do plasma e do estado de evaporação do material da amostra ablada. No entanto, para as amostras de latão, os erros das medidas foram maiores para Zn/Cu quando comparado com os resultados obtidos para Fe/Cr nas amostras binárias de Fe/Cr, porque as propriedades térmicas de Zn e Cu são muito diferentes. Eles observaram que a padronização interna só pode ser utilizada nesse caso, se o processo de atomização no plasma estiver concluído, desse modo, as medidas devem ser feitas com o tempo de atraso maiores (delay time $\geq 16 \mu\text{s}$) e com a temperatura do plasma mais elevada (6000 – 8000 K) (58). Leis e colaboradores estudaram condições ótimas para a ablação e atomização a laser para fins analíticos. Para isso monitoraram Si e Cr em amostras de liga de aço e observaram desvios padrão relativo de 6% para as medidas das intensidades das linhas de emissão, mas quando utilizou-se linha de Fe apropriada como PI, o desvio padrão relativo da razão entre as intensidades foi de apenas 2,4% (59).

Conforme iniciava-se o novo milênio, encontros internacionais ocorreram em Pisa na Itália, Cairo no Egito, Orlando nos EUA e na Espanha e forneceram excelentes

resumos que impulsionaram a pesquisa em LIBS, em diversas categorias, desde o desenvolvimento de dispositivos de laboratório até a instrumentação disponível para compra (26).

A compactação dos lasers e outros componentes constituintes de LIBS e as vantagens da aplicabilidade a qualquer tipo de amostra (sólida, líquida e gasosa) praticamente sem preparo, a capacidade de sensoriamento remoto, custo de análise relativamente baixo, capacidade de detecção simultânea e multielementar, simplicidade, análise rápida e em tempo real, a possibilidade da análise *in-situ* e da emissão de estruturas finas de moléculas diatômicas têm contribuído para a difusão da técnica (16,17,25,26,60,61).

Atualmente LIBS ocupa um lugar de destaque nos principais periódicos especializados, com um número crescente de publicações. Uma busca na base de dados ISI Web of Science com a palavra-chave “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy” revelaram 4.858 trabalhos indexados de 1997 até dezembro de 2016. Na Figura 1 é possível visualizar um crescimento exponencial do número de trabalhos que fazem uso da técnica LIBS.

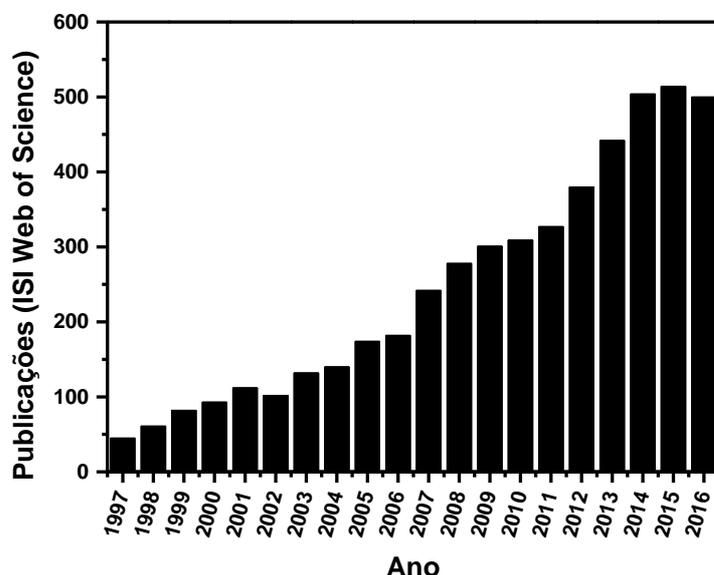


Figura 1 – Número de publicações ao longo dos últimos 20 anos, associado às palavras-chave “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy”.

Fonte: Autora.

O resultado mostrado no gráfico acima é consonante com a evolução da instrumentação LIBS somada as técnicas matemáticas sofisticadas que estão sendo

aplicadas para extrair informações dos espectros LIBS. Os trabalhos publicados no período avaliado contemplam a aplicação da técnica aos mais diversificados tipos de amostras como: ligas metálicas, materiais eletrônicos, materiais geológico, poliméricos, explosivos, amostras de plantas, solos, fertilizantes, tecidos animais, alimentos, entre outros (62–69).

2.2 LIBS – Fundamentos da técnica

LIBS é uma técnica espectroanalítica que permite a condução de análise direta em diferentes tipos de amostras e fundamenta-se na microamostragem por ablação a laser seguida de excitação de átomos, íons e fragmentos moleculares presentes no plasma durante e/ou imediatamente após ablação. O acrônimo LIBS é a forma reduzida do acrônimo LIBOES, Laser-Induced Breakdown Optical Emission Spectrometry (16). O termo “breakdown” refere-se a um fenômeno de ruptura dielétrica das ligações moleculares do material que ocorre antes da formação do plasma e envolve propriedades da amostra, tais como elasticidade e compressibilidade. Essas características da amostra determinam os mecanismos de deposição e dissipação de energia em que ocorre o processo de ablação, formação do plasma, excitação, emissão atômica, iônica e/ou molecular (70).

Quando um pulso de laser de alta potência interage com a superfície da amostra, a irradiação no ponto focal remove parte do material, esse fenômeno é conhecido como ablação. O material ablado comprime a atmosfera circundante e leva à formação de uma onda de choque. Durante este processo, muitos fenômenos ocorrem, como o aquecimento local rápido, derretimento e evaporação intensa. Em seguida, o material evaporado expande-se sob a forma de uma pluma acima da superfície da amostra e, devido à elevada temperatura, um plasma de aproximadamente 10.000 K é formado. Este plasma contém elétrons, íons e espécies neutras, bem como espécies excitadas da matéria ablada, cuja emissão de luz constitui o sinal analítico medido por LIBS. E por fim, ocorre a extinção do plasma. (31). A evolução temporal e espacial do plasma é mostrada em etapas na Figura 2.

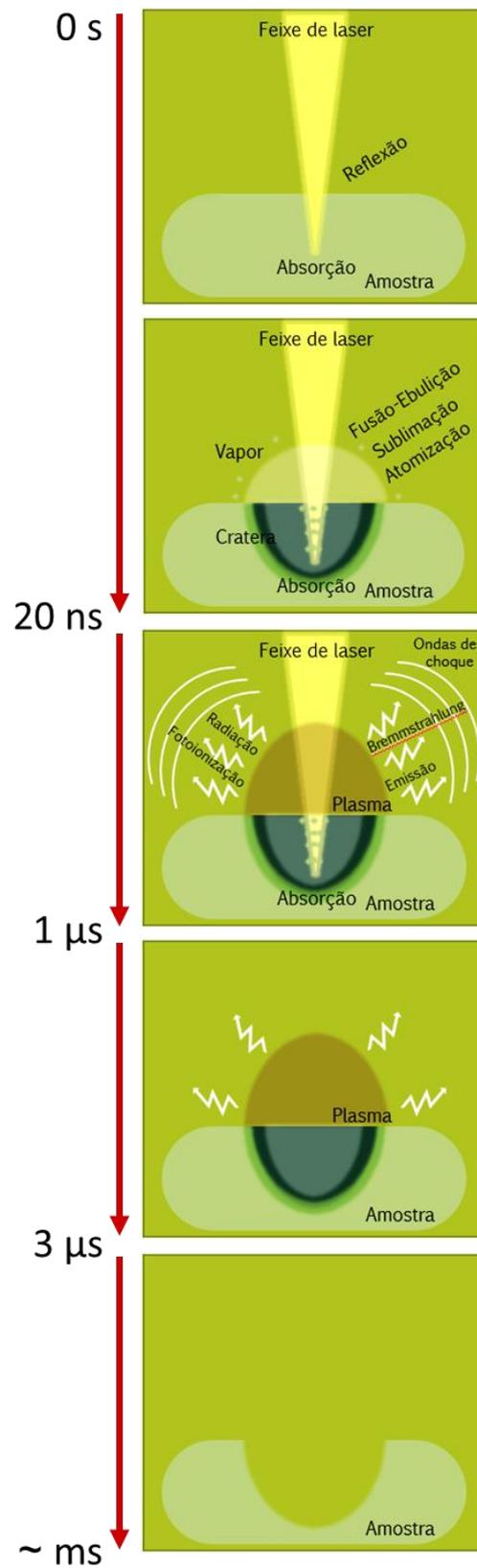


Figura 2 – Evolução temporal e espacial do plasma induzido por laser.

Fonte: Adaptado de Noll (57).

A natureza e as características dos plasmas induzidos por laser são fortemente afetadas pelas condições de funcionamento do laser (comprimento de onda do laser, duração do impulso e energia), do tipo de material e da atmosfera circundante, composição e pressão, pois a atmosfera é o meio circundante onde o plasma evolui (71).

A formação do plasma se dá pela interação entre o laser e a amostra. A energia radiante promove ablação e há formação de um vapor quente da amostra. Nesse vapor quente, elétrons livres absorvem os fótons do laser incidente, esse fenômeno consiste no *bremstrahlung* inverso. Os elétrons ganham energia suficiente para ionizar os átomos adicionais por colisão. Os novos elétrons por sua vez absorvem mais fótons durante o pulso, de modo que uma avalanche de ionização irá ocorrer e o plasma será formado. No plasma se verifica a presença de fragmentos moleculares, átomos, íons e elétrons. Quando as espécies excitadas retornam ao estado de menor energia emitem radiação eletromagnética (60).

Os plasmas são caracterizados por uma variedade de parâmetros, sendo o mais básico o grau de ionização. Um plasma fracamente ionizado é aquele em que a proporção de elétrons para outras espécies é inferior a 10%. Enquanto, plasmas altamente ionizados podem ter átomos desprovido de muitos dos seus elétrons, resultando uma elevada razão de elétrons para átomo ou íon. Os plasmas LIBS se enquadram na categoria de plasmas fracamente ionizáveis (71).

Em LIBS, a emissão proveniente do plasma evolui rapidamente com o tempo, como mostrada na Figura 3. Nos primeiros momentos a ionização é alta, e o espectro é caracterizado pela intensa emissão de radiação do contínuo e de espécies iônicas excitadas, nesse momento não é possível obter informações sobre os elementos presentes na amostra. O contínuo é a “luz branca” emitida pelo plasma e ocorre devido os eventos de *bremstrahlung* e recombinação. No processo de *bremstrahlung* os fótons são emitidos por elétrons acelerados em colisões ou desacelerados, os quais perdem energia cinética convertendo-a em radiação eletromagnética. À medida que a recombinação de elétrons-íons prossegue, formam-se átomos neutros e, em seguida, moléculas. O plasma resfria, resultando no decaimento do contínuo e o aparecimento de linhas espectrais, que são caracterizadas pela radiação emitida por átomos neutros e moléculas simples, que possibilita extrair informações qualitativas e quantitativas a respeito da amostra. A otimização das informações obtidas pelo espectro é feita por meio da seleção do tempo de atraso adequado. Por fim, ocorre o

processo de recombinação, no qual um elétron livre é capturado em um nível de energia iônico ou atômico e entrega seu excesso de energia cinética na forma de um fóton. Na Figura 3, o símbolo t_d representa o atraso desde a iniciação do laser até à abertura da janela durante a qual o sinal será coletado; t_b representa o comprimento dessa janela (71).

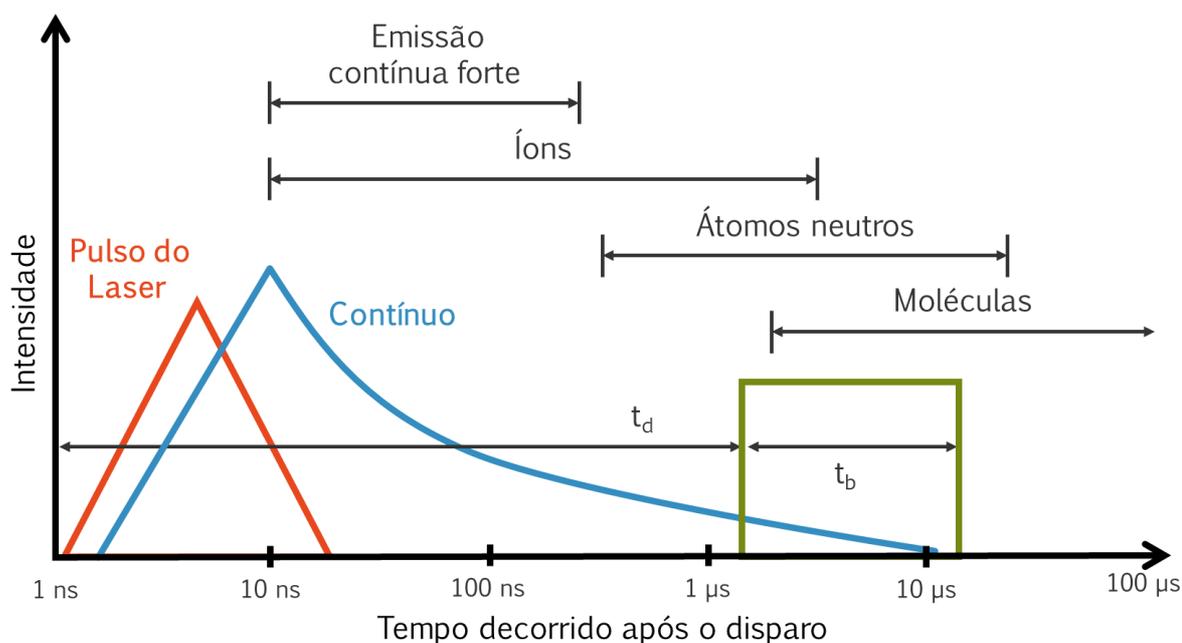


Figura 3 – Evolução temporal da radiação emitida pelo plasma.

Fonte: Adaptado de Cremers e Radziemski (67).

2.3 LIBS – Instrumentação

O sistema LIBS é constituído basicamente por um laser pulsado para geração do plasma, um conjunto óptico que direciona e focaliza os pulsos do laser na superfície da amostra, um suporte para amostra, conjunto óptico de coleta da radiação emitida pelo plasma composto por lentes, espelhos, colimadores e fibras ópticas, uma unidade de detecção de radiação, como espectrógrafos e detectores para registrar os espectros e um computador para aquisição e processamento de dados. Os pulsos do laser são focalizados sobre a amostra por meio de uma lente, com o objetivo de obtenção do plasma. A luz proveniente do plasma, decorrente do retorno das espécies excitadas ao estado de menor energia, é coletada utilizando outra (s) lente (s) e direcionada à um sistema dispersivo ou seletivo por meio de fibra ótica para ser

detectada em seguida. Guardando as proporções dos limites de detecção de LIBS, linhas de emissão dos componentes elementares da amostra são todas registradas em um espectro, após um único pulso do laser (60). Para exemplificar, na Figura 4 está mostrado o diagrama de um sistema LIBS.

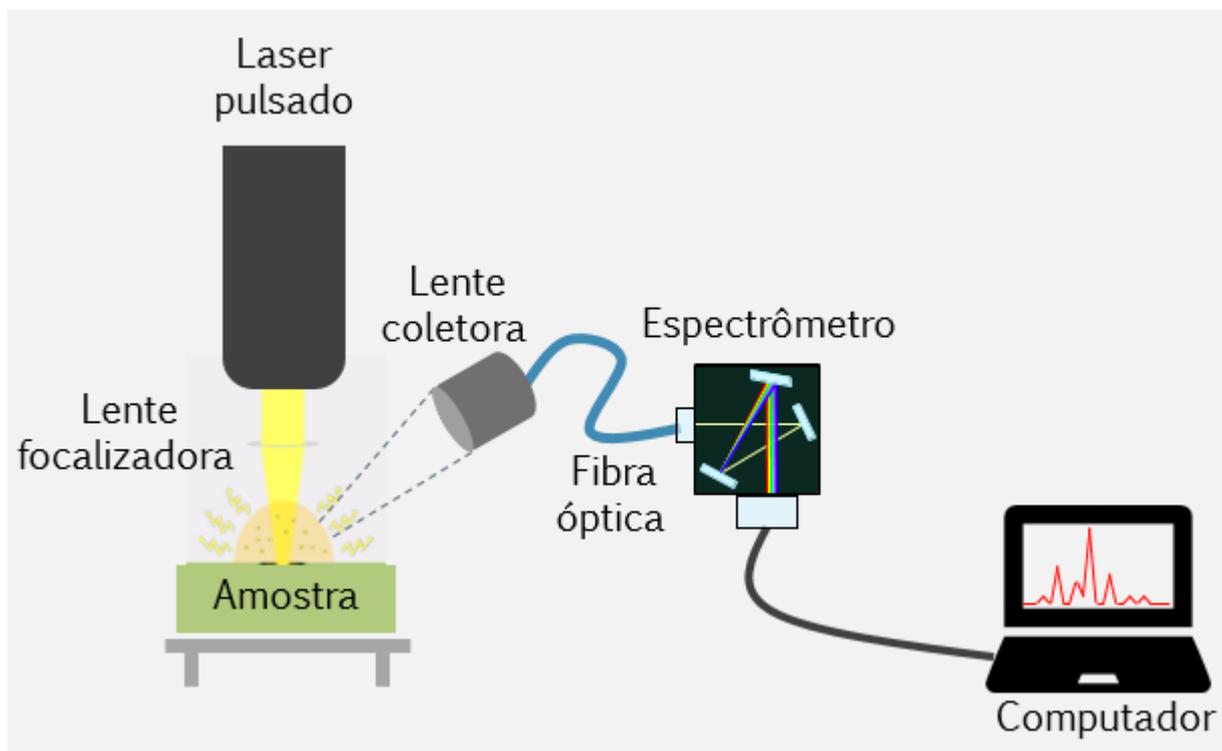


Figura 4 – Sistema LIBS.

Fonte: Adaptado de Miziolek (56).

Os componentes do sistema LIBS devem ser adequados conforme a aplicação, assim, alguns aspectos técnicos devem ser considerados, como o comprimento de onda que o laser opera, a energia de cada pulso, a resolução espectral proporcionada pelo espectrômetro, a sensibilidade e eficiência do detector (72).

O laser pode operar para emitir radiação continuamente ou pode gerar radiação em pulsos curtos. Geralmente em LIBS são utilizados lasers pulsados na produção de plasmas. É possível gerar pulsos de laser de curta duração com comprimentos de onda que variam do infravermelho ao ultravioleta, com potências da ordem de milhões de watts. Para LIBS, a potência por unidade de área no ponto focal é mais importante do que o valor absoluto da potência do laser. A potência por unidade de área no feixe de laser é denominada "irradiância" e também é chamada de "fluxo" ou "densidade de fluxo". Para que um plasma se forme é necessário que a irradiância atinja o limite de

ruptura, o qual varia de acordo com as características da amostra. Em geral, irradiâncias da ordem de 10^9 W/cm^2 a 10^{15} W/cm^2 são necessárias para formação do plasma (72).

2.4 Análise quantitativa em LIBS

Seja qualitativa ou quantitativa, o componente básico de qualquer medida de LIBS é o espectro de emissão registrado a partir de um único plasma. As análises qualitativas envolvem apenas a identificação das linhas de emissão presentes no espectro, as quais são características para cada espécie. Já as análises quantitativas são baseadas nas intensidades registradas para as linhas de interesse em um método de calibração adequado, o que ainda é considerado um grande desafio para diversos tipos de amostras, uma vez que muitos são os fatores que podem influenciar a obtenção do sinal analítico (71).

A vantagem da análise direta proporcionada pela técnica LIBS, com pouca ou nenhuma preparação da amostra, é também um desafio ao desenvolvimento de métodos quantitativos, pois as propriedades físicas e químicas da amostra podem influenciar drasticamente as correlações diretas entre intensidade de sinal e concentração do analito (71). A falta de preparo também complica a análise de amostras não homogêneas por LIBS. As amostras bem misturadas, tais como gases e líquidos contendo materiais dissolvidos, podem assumir-se homogêneas, uma vez que cada pequeno volume amostrado apresenta composição representativa da amostra global. Contudo, as amostras sólidas nem sempre podem ser consideradas homogêneas, com exceção de alguns metais e plásticos (73–78). Stipe e colaboradores avaliaram a técnica LIBS para o desenvolvimento de um instrumento para análise do solo de Marte capaz de quantificar K em padrões de vidros basálticos e amostras de rochas basálticas, utilizando o duplete de K em 766,49 e 769,90 nm. As amostras de rochas mostraram maior variação do sinal de K do que os padrões de vidro, devido a falta de homogeneidade das amostras. Para normalizar as variações pulso a pulso na remoção de material, formação do plasma e emissão atômica, a área integrada do duplete de K foi dividida pela área de base do pico. Para os padrões de vidro, os limites de quantificação foram 920 e 66 ppm para os métodos de calibração utilizando a regressão linear não ponderada e ponderada, respectivamente. Para as

rochas basálticas, os limites de quantificação foram 2650 e 328 ppm para os métodos de calibração utilizando a regressão linear não ponderada e ponderada, respectivamente (76).

As mudanças nos aspectos geométricos do sistema LIBS também podem afetar fortemente os resultados da análise. Isto inclui a focalização dos pulsos de laser na amostra e a focalização da coleta da radiação emitida do plasma. São função da distância entre a lente que focaliza o feixe laser e a amostra (do inglês lens-to-sample distance, LTSD) a densidade de potência incidente na amostra, que determina a intensidade das linhas de emissão, as intensidades relativas das linhas e a massa ablada de amostra, e a temperatura do plasma (79).

Como LIBS é uma técnica de análise de superfície, os depósitos superficiais, tais como revestimento ou sujeira na superfície da amostra, podem interferir na determinação da composição do material. Em alguns casos, a ablação repetitiva pode remover essas camadas para permitir a amostragem dos materiais (71). Abdel-Kareem e colaboradores avaliaram o uso de um laser Nd:YAG Q-switched emitindo no comprimento de onda de 1064 nm para limpeza e análise de dois tipos de moedas arqueológicas corroídas. As moedas foram investigadas, antes e depois da limpeza com laser. Os resultados mostraram que o primeiro pulso foi muito útil para investigar a camada de corrosão, o quinto pulso foi a melhor condição para limpar a moeda com uma camada média de corrosão, enquanto o segundo pulso foi a melhor condição para limpar a moeda com uma camada muito fina de corrosão (74).

A compactação da amostra também pode influenciar no processo de amostragem, formação do plasma e detecção. Quando a amostra não está compacta, uma parte do material amostrado pode ficar suspensa na pluma do plasma bloqueando a captura da radiação eletromagnética emitida pelas espécies excitadas. Algumas amostras, mesmo finamente moídas podem não formar uma pastilha compacta (80–82). Na análise de amostras solas, Shi e colaboradores avaliaram a cola de resina epóxi como um aglutinante, enquanto grânulos de polietileno foram utilizados para estudos comparativos. Foram monitoradas as intensidades de emissão de Fe (I) em 404,58 nm, Ca (I) em 443,57 nm e Cr (I) em 453,52 nm. As intensidades de emissão das amostras com resina epóxi foram, em média, cerca de 2 vezes maiores do que as obtidas com grânulos de polietileno. Além disso, também foram observados melhores valores R^2 : 0,981, 0,985 e 0,979 para curvas de Fe (I) 404,58 nm, Ca (I) 443,57 nm e Cr (I) 453,52 nm, em comparação com os valores de 0,974,

0,950 e 0,934, das amostras compactadas com grânulos de polietileno. Estes resultados experimentais indicaram que a resina epóxi pode conferir às amostras propriedades elevada de compactação, coesão, suavidade e dureza, que levam à estabilidade do sistema, à precisão e ao aumento do sinal (81).

As flutuações no plasma oriundas da variação intrínseca da intensidade do laser emitido e também devido à interação não linear entre o laser e diferentes matrizes também provocam deslocamentos de intensidade que levam à desvios de proporcionalidade entre intensidade de emissão e a concentração (72). Esse efeito é agravado para amostras complexas que apresentam composições bastante variadas tanto com relação à textura quanto à composição química (20). Com o intuito de corrigir os efeitos de matriz, modelos de calibração multivariados lineares (83) e altamente não-lineares (20) têm sido propostos. Na calibração multivariada é necessário um grande conjunto de amostras de referência, cuja concentração dos analitos tenha sido determinada previamente por um método analítico de referência ou um grande número de CRMs para a construção e validação dos modelos de calibração (84–88). Bilge e colaboradores desenvolveram um método para determinar a adição de Ca à farinha utilizando LIBS e validaram utilizando espectroscopia de absorção atômica. Para isso diferentes quantidades de CaCO_3 foram adicionadas à farinha de trigo e analisadas por LIBS para determinar o teor de Ca e a relação Ca/K, que é usada para a discriminação da farinha natural da adicionada de Ca. Os espectros LIBS foram avaliados utilizando o método de mínimos quadrados parciais (PLS) como método de análise de dados multivariados para eliminar o efeito da matriz. O método desenvolvido apresentou resultados concordantes com os valores determinados pelo método de referência, que utilizou a espectrometria de absorção atômica como técnica de análise (85).

Contudo, devido a sua simplicidade, a calibração univariada linear é preferida e nesse contexto, diversas estratégias de padronização interna têm sido desenvolvidas para viabilizar a calibração linear univariada. A padronização interna é um método de correção bem-conceituado em espectrometria atômica. Em 1929, Gerlach e Schweitzer propuseram o uso da padronização interna para minimizar variações na temperatura da chama e na taxa de aquecimento do tubo de grafite para as técnicas FAAS e GFAAS, respectivamente (89). A padronização interna consiste em adicionar às amostras, padrões de calibração e brancos analíticos um elemento de referência, denominado padrão interno (PI). O PI normalmente apresenta

concentração conhecida e durante o processo analítico deve experimentar os mesmos processos experimentados pelo analito. Assim, é esperado que a razão entre o sinal do PI e do analito corrija os efeitos de matriz (90). Dessa forma, a curva de calibração é construída correlacionando-se as concentrações de padrões (variáveis independentes) com as razões sinal do analito/sinal do PI (variáveis dependentes) (60). De acordo com o estabelecido para técnicas consolidadas de espectrometria atômica, a escolha do PI demanda que: (i) a relação entre os sinais do analito e do PI deve ser próxima da unidade; e (ii) as propriedades físico-químicas de ambos devem ser semelhantes para assegurar o mesmo processo durante as medidas (90).

Para superar a incompatibilidade de matriz Shirvani-Mahdavi e Shafiee desenvolveram dois métodos LIBS distintos para determinar Ca em solo, um utilizando a adição de PI e outro utilizando a combinação de adições padrão e métodos de padronização interna. Para isso, dez amostras padrão com diferentes concentrações de Ca (analito) e cobre (PI) foram preparadas na forma de pastilhas, de modo que o solo desempenhasse o papel da matriz em todos eles. O erro relativo da concentração determinada por LIBS comparado com os valores de referência obtidos por meio da espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado foi de 3,97% e 2,23% para os métodos adição de PI e adição de padrão combinatório, respectivamente (91).

Sanghapi e colaboradores investigaram a viabilidade de aplicação da técnica da LIBS para análise de Al, Ca, Fe, Si e V em escórias. Os métodos de regressão linear por mínimos quadrados parciais (PLS-R) e regressão linear simples (SLR) foram avaliados e um teste t pareado ao nível de 95% de confiança mostrou que não houve diferença significativa entre a SLR univariada com padronização interna e a PLS-R multivariada para a maioria dos analitos. O uso simultâneo das curvas de calibração univariadas com PI (razão de intensidade) e regressão PLS na análise multielemental ajudou a reduzir o efeito da matriz de escórias associadas à sua alta variação na concentração (92).

Yao e colaboradores utilizaram LIBS para determinação de elementos inorgânicos em carvão. Para isso, um novo método de padronização interna (padronização interna alterada), que utilizou a linha atômica de carbono em 247,86 nm e a banda molecular de CN em 388,34 nm e C₂ em 516,32 nm para normalizar as linhas de elementos inorgânicos, foi comparado com a padronização interna tradicional e sem padronização interna. O desempenho do novo método foi avaliado

utilizando um conjunto de amostras de carvão, incluindo vinte amostras de calibração e cinco amostras de validação. Os resultados mostraram que os coeficientes de determinação, o coeficiente angular, a precisão e a reprodutibilidade dos modelos de calibração com padronização interna alterada são melhores comparados aos dos modelos de calibração com padronização interna tradicional e sem padronização interna, porque o novo método corrige os efeitos da matriz e a influência da diferença na resposta espectral do sistema de coleta de luz (93).

Sheng e colaboradores determinaram o teor de Fe em minério de ferro utilizando LIBS associado à calibração externa em conjunto com padronização interna. Para isso quatro curvas de calibração foram avaliadas utilizando quatro linhas atômicas de Fe (373,48, 373,71, 404,58 e 438,35 nm) normalizadas pela linha atômica Mn (405,52 nm), assim eliminando a influência do efeito matricial e melhorando a precisão da análise quantitativa (94).

Unnikrishnan e colaboradores também tiveram sucesso na minimização do efeito de matriz ao determinar La e Nd dopados em fósforo utilizando LIBS. Os espectros LIBS foram registados de cinco amostras com concentrações variáveis de La e Nd e curvas de calibração foram construídas para as linhas de La e Nd, utilizando oxigênio como PI. Os valores determinados foram concordantes com os valores certificados (95).

As observações da literatura indicam que a padronização interna pode ser um importante aliado na minimização dos efeitos de matriz e viabilizando a construção de modelos de calibração lineares simples.

2.5 Biocarvão

Apesar de praticamente todas as atividades humanas dependerem de energia e recursos naturais, o consumo crescente desses bens tem gerado sérios problemas energéticos e ambientais. O setor agrícola é quem responde pela demanda crescente por alimentos, mas o seu desenvolvimento precisa vir acompanhado de um aumento na eficiência do uso da terra. Considerando que o aumento da população global demanda maiores quantidades de alimentos e que a extensão territorial empregada mundialmente para o cultivo agrícola permanece praticamente inalterada ao longo de anos (ou até mesmo diminuiu em função do crescimento urbano), aumentar a

produtividade das lavouras é a solução de maior alcance para melhorar a eficiência econômica da cadeia produtiva e também uma maneira inteligente de reduzir a emissão de combustíveis fósseis do próprio processo de produção.

Pelo exposto, novas estratégias têm sido avaliadas, entre elas está a utilização de biocarvão como condicionador de solo (96). O biocarvão tem ganhado importância agrícola como condicionador de solos por apresentar propriedades importantes, tais como: retenção de água, fornecimento de nutrientes às plantas, promover o crescimento de microorganismos, influenciar positivamente na estrutura do solo, textura, porosidade, distribuição granulométrica e densidade e contribuir para os processos de sequestro de carbono e para neutralização de acidez do solo (97,98).

O biocarvão é um material sólido obtido a partir da conversão termoquímica da biomassa em um ambiente com oxigênio limitado (99) e pode ser obtido a partir de uma grande variedade de matérias-primas, incluindo material vegetal e até mesmo estrume. Por isso, é considerado uma das mais importantes fontes de energia renovável (100).

Considerando a importância das pesquisas e regulamentação da aplicação de biocarvão como condicionador de solos, em 2006, durante o Congresso Mundial de Ciências do Solo foi criada a Iniciativa Internacional do Biocarvão (IBI, do inglês International Biochar Initiative) (101). A missão da IBI é fornecer uma plataforma para fomentar a colaboração das partes interessadas, boas práticas industriais e padrões ambientais e éticos para apoiar sistemas de biocarvões seguros e economicamente viáveis. A IBI possui diversos programas que incluem desde seminários e cursos de treinamento online sobre aspectos do biocarvão até um programa de certificação de biocarvão. O objetivo do programa de certificação é fornecer aos produtores de biocarvão a oportunidade de certificar seu produto como tendo cumprido os critérios mínimos estabelecidos na versão mais recente do IBI Biochar Standards.

Recentemente, Dias e colaboradores propuseram o uso de biocarvão como potencial fertilizante. Para esse propósito os autores converteram resíduos de bananeira em biocarvão e incorporaram ureia como fonte de nitrogênio. O material resultante foi convertido em pastilhas no intuito de retardar a liberação do nutriente no solo (8). Essa proposta sugere a produção de fertilizantes de liberação gradual a base de biocarvão, ideia deveras atraente, considerando que as perdas de nutrientes utilizados em processos de fertilização convencional, além de aumentarem o custo da produção, ainda causam danos ao meio ambiente, quando lixiviados.

3 OBJETIVOS

A presente proposta teve como principal objetivo o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de K, Ca, N e P em amostras de fertilizantes de biocarvão utilizando a técnica LIBS e assim contribuir com métodos para controle de qualidade de fertilizante de biocarvão.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A descrição do procedimento experimental será feita de forma fragmentada em sete subitens com o objetivo de descrever como foi produzido o biocarvão a partir de resíduo de eucalipto e os fertilizantes a partir de diferentes biomassas, o pré tratamento das amostras para análise por LIBS, a identificação das linhas de emissão dos elementos no espectro do biocarvão deles adicionados, os métodos de referência, o desenvolvimento e aplicação dos métodos para determinar as concentrações de Ca e K incorporadas ao fertilizante de biocarvão.

4.1 Instrumentação

4.1.1 LIBS

Cada pastilha foi individualmente analisada por LIBS. O sistema LIBS utilizado é equipado com um laser Nd:YAG emitindo em 1064 nm (Quantel, Big Sky Laser, Ultra 50) operando a uma energia de pulso de 50 mJ. A duração do pulso é de 20 ns, o diâmetro do feixe de laser (spot laser) de cerca de 0,5 mm e a taxa de repetição de 500 Hz. O dispositivo de separação dos comprimentos de onda de emissão e detecção de sinais é composto por quatro espectrômetros (HR2000+, Ocean Optics, EUA), operando na faixa de 199-631 nm com resolução óptica de aproximadamente 0,1 nm (FWHM). O tempo de integração do detector é fixo em 1 μ s e o tempo de atraso, entre o disparo do pulso e início da integração selecionado foi de 2 μ s. A câmara de amostragem possui um dispositivo para colocação das amostras, cujo deslocamento nas direções X-Y é controlado pelo analista através de um joystick. A interação do pulso do laser com a amostra no interior da câmara de amostragem é monitorada em tempo real por uma câmera de vídeo. Todo controle do sistema para o disparo dos pulsos do laser, tempo de atraso e tempo de integração, além da aquisição espectral são feitas por um microcomputador por meio do software OOILIBS (Ocean Optics). Na Figura 5 é mostrado o sistema LIBS montado no laboratório.

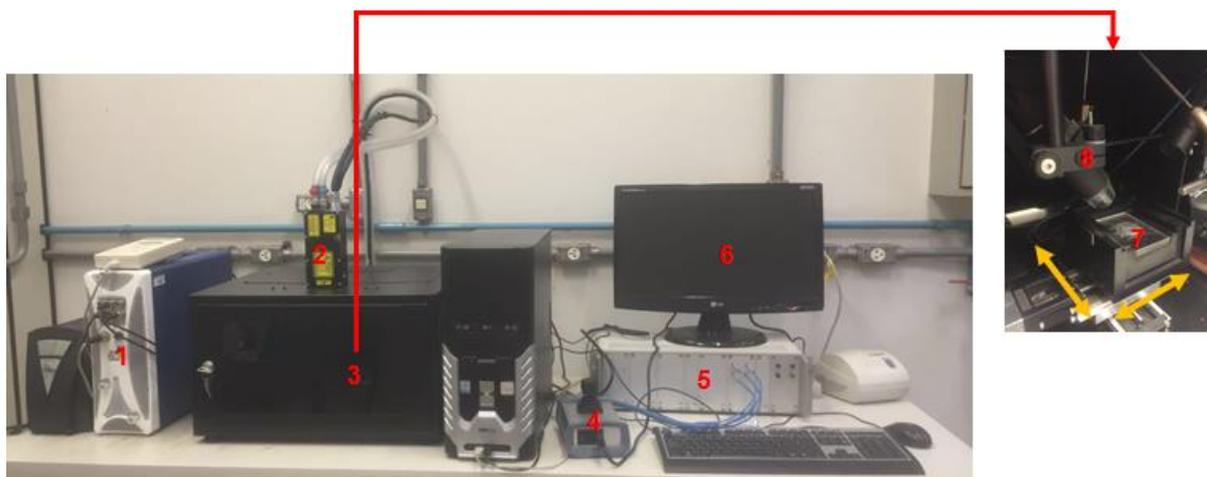


Figura 5 – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, variando a massa de biocarvão.

Fonte: Autora.

(1) Fonte do laser, (2) laser, (3) câmara de amostragem, (4) joystick, (5) espectrômetro, (6) sistema de aquisição de dados, (7) porta amostra (interior da câmara de amostragem) e (8) câmera de vídeo (interior da câmara de amostragem).

4.1.2 INSTRUMENTAÇÃO AUXILIAR

Como instrumentação auxiliar ao desenvolvimento dos métodos, foi utilizado um moinho de facas tipo Willey (TE 340, Tecnal®, Piracicaba, SP, Brasil) para moagem do resíduo de eucalipto. A torrefação das amostras foi feita utilizando uma mufla (EDGCON 5P, EDG Equipamentos e Controles Ltda, São Carlos, SP, Brasil). Para o preparo dos fertilizantes de diferentes biomassas foi utilizada uma câmara incubadora refrigerada com agitação orbital (MA830, Marconi, Piracicaba, SP, Brasil), com variação de velocidade entre 50 a 240 rpm e alcance de temperatura de 0 a 70 °C. A secagem das amostras foi feita em uma estufa com circulação forçada de ar (TE-394/2, Tecnal®, Piracicaba, SP, Brasil), com alcance de temperatura de +7 a 150 °C.

A exatidão dos métodos LIBS desenvolvidos para a determinação de Ca ou K e a quantidade de N incorporado no fertilizante nitrogenado foram avaliadas através

da comparação com métodos de referência utilizando HR CS-FAAS. Para esse propósito, um espectrômetro de absorção atômica com chama de alta resolução e fonte contínua (ContrAA 300, AnalytikJena®, Jena, Turíngia, Alemanha), foi utilizado. O instrumento é equipado com lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W (XBO 301, GLE®, Alemanha) com emissão contínua abrangendo a faixa de 190 a 900 nm; um monocromador duplo de alta resolução (Double-Echelle Monochromator), o qual é composto por um prisma e uma rede de difração echelle, em arranjo Littrow e um detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD). Para compatibilização das amostras de fertilizante contendo Ca ou K com o sistema de introdução na técnica de referência, as amostras de biocarvão de eucalipto e de fertilizantes produzidos a partir das biomassas de eucalipto, fibra de bananeira e casca de amendoim foram submetidas a decomposição ácida em forno de micro-ondas (Multiwave, Anton Paar, Graz, Estíria, Austria) equipado com um rotor de 6 posições e frascos de reação de quartzo.

A caracterização térmica das amostras de fertilizante de eucalipto, um ponto da curva de calibração no qual a massa de biocarvão foi variável e o biocarvão puro foi realizada em equipamento TGA-DTA (SDT 2960, TA Instruments, New Castle, DE, United States of America) simultâneo.

4.2 Amostras

Amostras de fertilizantes de biocarvão foram produzidas tomando-se como referência a inovadora proposta de Dias e colaboradores, sobre a utilização de biocarvão como incorporador de nutriente, e possivelmente agindo como fertilizante de liberação gradual (8). Assim as amostras de fertilizantes de biocarvão foram produzidas a partir da conversão termoquímica de diferentes biomassas na presença de pouco oxigênio, juntamente com o elemento de interesse. O biocarvão de eucalipto também foi produzido sem adição de qualquer elemento com o objetivo de utilizá-lo como o branco analítico e na construção das curvas analíticas para compatibilização da matriz.

4.2.1 PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO A PARTIR DE RESÍDUO DE EUCALIPTO

Resíduos de eucalipto foram coletados e triturados. Afim de diminuir o tamanho de partícula, a biomassa foi moída em moinho de facas tipo Willey. Para que a torrefação da biomassa fosse uniforme e homogênea, foram pesadas aproximadamente 2 g de biomassa de eucalipto e colocada em um cadinho de porcelana, o qual foi fechado com papel alumínio e com uma tampa de porcelana, a fim de manter a atmosfera com pouco oxigênio. O conjunto foi levado à mufla, com o propósito de converter termoquimicamente a biomassa em biocárvão.

Em seguida, iniciou-se o programa de aquecimento, que consistiu em uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir a temperatura de $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, essa temperatura foi mantida durante 60 minutos. Ao fim do programa de aquecimento esperou-se a mufla resfriar e atingir temperaturas próximas de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, para que o cadinho fosse retirado com segurança. A segunda etapa do resfriamento foi conduzida na capela de exaustão de gases até temperatura ambiente. O biocárvão produzido foi armazenado em frasco de polipropileno.

4.2.2 PRODUÇÃO DOS FERTILIZANTES CONTENDO CÁLCIO

Para produzir os fertilizantes de biocárvão contendo Ca, massas de aproximadamente 3,0 g de biomassa de eucalipto foram inseridas em diferentes erlenmeyers contendo 100 mL de uma solução de $1,80\text{ g L}^{-1}$ Ca. A solução de Ca foi preparada com CaO (Alfa Aesar) e água deionizada de alta pureza, obtida a partir de um sistema de osmose reversa Millipore Rios 5TM combinado com deionizador Millipore Milli-QTMacademic® ($18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}$, Millipore, Bedford, MA, EUA). O Fertilizante foi preparado em triplicata. A incorporação máxima de Ca pela biomassa foi de 6% (m/m).

Os erlenmeyers foram colocados na câmara incubadora com velocidade de 150 rpm e uma temperatura de 25°C por 24 horas. Após retirar os erlenmeyers da câmara incubadora, uma filtração simples foi feita com a finalidade de separar as biomassas da solução de CaO. Em seguida, a biomassa foi seca em estufa a 40°C por 24 horas. Para avaliar se o método desenvolvido para determinação de Ca por LIBS respondia a outros tipos de matrizes, também foi produzido fertilizantes à base de biomassa de

fibra de bananeira e casca de amendoim, seguindo o mesmo procedimento descrito para biomassa de eucalipto.

O processo de torrefação para a produção de fertilizante se deu da mesma forma que para a produção biocarvão, respeitando os mesmos parâmetros, como a massa pesada e o programa de aquecimento.

4.2.3 PRODUÇÃO DOS FERTILIZANTES CONTENDO POTÁSSIO

Para produzir os fertilizantes de biocarvão contendo K, massas de aproximadamente 3,0 g de diferentes biomassas (eucalipto, fibra de bananeira e casca de amendoim) foram inseridas em diferentes erlenmeyers contendo 100 mL de uma solução de 4,51 g L⁻¹ de K, que foi preparada com KCl (Mallickrodt) e água deionizada de alta pureza. Esse procedimento foi feito em triplicata para cada amostra. A máxima incorporação de K por biomassa foi de 15% (m/m). O mesmo procedimento experimental utilizado para a produção do fertilizante contendo Ca foi aplicado para produzir os fertilizantes contendo K.

4.2.4 PRODUÇÃO DOS FERTILIZANTES CONTENDO NITROGÊNIO

Para produzir os fertilizantes de biocarvão contendo N, foram preparados biocarvões de resíduo de eucalipto, fibra de bananeira e casca amendoim. E massas de aproximadamente 2,0 g dos diferentes biocarvões foram inseridas em diferentes erlenmeyers contendo 100 mL de uma solução de 2,00 g L⁻¹ de N, que foi preparada com KNO₃ (Mallickrodt) e água deionizada de alta pureza. Esse procedimento foi feito em triplicata para cada amostra. A máxima incorporação de N por biocarvão foi de 10% (m/m).

Outro procedimento para produzir fertilizantes de biocarvão contendo N foi avaliado. Para isso massas de aproximadamente 2,0 g de biomassa de eucalipto, fibra de bananeira e casca de amendoim foram inseridas em diferentes erlenmeyers contendo 100 mL de uma solução de 2,00 g L⁻¹ N, que também foi preparada com KNO₃ e água deionizada de alta pureza. O Fertilizante foi preparado em triplicata. A incorporação máxima de N pela biomassa foi de 10% (m/m). O mesmo procedimento

experimental utilizado para a produção do fertilizante contendo Ca e K foi aplicado para produzir os fertilizantes contendo N.

4.3 Estudos Preliminares

Fatores que comumente influenciam as análises por LIBS foram preliminarmente avaliados para posterior desenvolvimento dos métodos analíticos propostos.

4.3.1 HOMOGENEIZAÇÃO E COMPACTAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para garantir a homogeneidade das amostras a serem analisadas por LIBS um estudo foi conduzido com biocarvão de eucalipto para avaliar a moagem utilizando almofariz e pistilo. E com intuito de avaliar a compactação da amostra foram feitos estudos adicionando diferentes massas de H_3BO_3 (Sigma-Aldrich) e celulose (tipo 101 Sigmacell). Cada aglutinante foi misturado a 250 mg de biocarvão com a ajuda de um almofariz. As massas de aglutinantes avaliadas foram: 50 mg; 100 mg e 150 mg.

4.3.2 AQUISIÇÃO DE ESPECTROS LIBS E IDENTIFICAÇÃO DE LINHAS DE EMISSÃO

Para identificação das linhas de emissão dos elementos a serem incorporados no biocarvão foram pesados 125 mg de biocarvão e 125 mg de um composto químico que contivesse o analito. As massas pesadas foram colocadas em um almofariz junto com 100 mg de celulose. As substâncias foram misturadas e em seguida foram confeccionadas as pastilhas para análise. Para caracterizar as linhas de N foram utilizados ureia (Synth) e $NaNO_3$ (Mallickrodt), para P foi utilizado Na_2HPO_4 (Mallickrodt) e $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (Carlo Erba), para K foi utilizado KCl (Mallickrodt) e para Ca foi utilizado $CaCO_3$ (Synth). As pastilhas foram confeccionadas com o auxílio de uma prensa hidráulica (GS15011, Specac, Swedesboro, NJ, United States of America), aplicando-se uma pressão de 10 t.

Os espectros foram capturados a partir de diferentes regiões de cada pastilha e cada espectro correspondeu a média de dois pulsos. Dessa forma, foi possível

analisar toda a superfície da pastilha com um total de 80 pulsos, sendo 20 pontos de captura espalhados em cada face da pastilha. Os espectros adquiridos em cada ponto de amostragem foram armazenados para posterior análise da composição do biocarvão. A confirmação das linhas de emissão de cada elemento foi feita utilizando-se a base de dados NIST (National Institute of Standards and Technology) (102).

4.4 Método de Referência

Uma das formas de avaliar a exatidão dos métodos foi por meio da comparação dos teores de Ca ou K determinados pelos métodos propostos com os teores determinados por outros métodos. Para isso, métodos de referência baseado na decomposição por via úmida da amostra e determinação de Ca ou K por HR CS-FAAS, foram desenvolvidos e validados.

No procedimento de decomposição, massas de aproximadamente 100 mg das amostras homogêneas foram transferidas para os frascos de decomposição. Três frascos foram utilizados para obtenção do branco analítico. À cada frasco foram adicionados 3,00 mL de HNO₃ 70% (v/v) (J.T. Baker), 2,00 mL de água deionizada de alta pureza e 1,00 mL de H₂O₂ 30% (v/v) (Merck). Após as adições, todos os tubos foram fechados, alocados no rotor e levados ao forno de microondas. O programa de aquecimento utilizado encontra-se descrito na Tabela 1.

A exatidão do método de referência, por sua vez, foi avaliada utilizando o material de referência certificado Pine Needles NIST – 1575a, o qual foi preparado em triplicata pelo mesmo procedimento de decomposição descrito para as amostras.

Tabela 1 – Programa de aquecimento utilizado para decomposição das amostras no forno microondas.

Etapa	Potência inicial (W)	Potência final (W)	Rampa (min)	Permanência (min)	Temperatura atingida (°C)	Ventilação
1	0	900	15	-	120	1
2	900	900	-	30	220	2
3	900	0	20	-	25	3

Fonte: Autora.

A temperatura máxima dos frascos foi de, aproximadamente, 220 °C e o tempo para a digestão completa foi de 65 minutos. Após a finalização das etapas de aquecimento, as amostras e os brancos foram transferidos para frascos de polietileno, diluídos para 25,00 mL com água deionizada e mantidos sob refrigeração até o momento da análise.

As condições instrumentais selecionadas para as determinações dos teores de Ca e K foram fixadas de acordo com as condições padrão pré-estabelecidas pelo equipamento. No caso da determinação de Ca foi utilizada chama composta pela mistura gasosa óxido-nitroso/acetileno com vazões de 210 L min⁻¹ e 80 L min⁻¹, respectivamente, queimador de 50 mm em altura de 6 mm, taxa de aspiração da amostra de 5 mL min⁻¹ e linha de absorção de 239,8559 nm (linha secundária, com 1,1 % de sensibilidade). Para o K foi fixada a chama ar/acetileno com vazão 80 L min⁻¹, queimador de 100 mm em altura de 6 mm, taxa de aspiração da amostra de 5 mL min⁻¹ e linha de absorção de 404,414 nm (linha secundária, com 0,5 % de sensibilidade). As determinações dos valores de absorbância de cada solução foram repetidas cinco vezes.

Para obtenção de curvas de calibração foram utilizadas soluções padrão de Ca com concentrações iguais a 0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 e 100,0 mg L⁻¹ e K com concentração de 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 e 35,0 mg L⁻¹. Essas soluções foram preparadas em balões volumétricos de 25,00 mL a partir da diluição de uma solução padrão estoque 10000 mg L⁻¹ de Ca (Specsol) e 10000 mg L⁻¹ de K (Specsol). HNO₃ 70% (v/v) (J.T. Baker) foi adicionado antes de completar o volume dos balões, de forma a manter o meio com concentração 1 % (v/v) na solução adicionada.

Após fixar os parâmetros instrumentais, foram conduzidas as determinações de Ca e K no CRM, para checar a exatidão dos métodos de referência, e em digeridos de biocarvão de resíduo de eucalipto e fertilizantes à base de resíduo de eucalipto, fibra de bananeira e casca de amendoim.

Para as amostras de fertilizantes contendo N, as análises foram realizadas na solução que foi mantida em contato com o biocarvão e com a biomassa. As condições de partida para a adaptação do método de análise de N foram baseadas nas propostas de Bechlin e colaboradores (108). A chama utilizada foi ar/acetileno com vazão 80 L min⁻¹, queimador de 100 mm em altura de 6 mm, taxa de aspiração da amostra de 5 mL min⁻¹ e linha de absorção molecular em 215,360 nm. As

determinações dos valores de absorvância de cada solução foram repetidas cinco vezes.

Para obtenção da curva de calibração foram utilizadas soluções padrão de N com concentrações iguais 0; 100,0; 250,0; 500,0; 1000,0; 2500,0; 5000,0 e 10000,0 mg L⁻¹. Essas soluções foram preparadas em balões volumétricos de 10,00 mL a partir da diluição de uma solução padrão estoque 2500 mg L⁻¹ de N, que foi preparada com NaNO₃.

Outro método de referência utilizado para verificar a quantidade de N incorporada no biocarvão produzido a partir do contato da biomassa com a solução contendo N foi o método por combustão via seca. Para esse propósito utilizou-se um analisador elementar CHNS/O (PE 2400 Series II CHNS/O, Perkin Elmer, Norwalk, CT, United States of America). A determinação do N total foi feita no biocarvão de resíduo de eucalipto, no fertilizante de resíduo de eucalipto contendo N e num ponto da curva contendo 6,93% de N adicionado na forma de KNO₃.

Para avaliar a exatidão do método LIBS, os resultados obtidos pelos métodos de referência foram comparados aos obtidos por LIBS aplicando o teste t Student a 95% de confiança.

4.5 Desenvolvimento do método para a determinação de Ca utilizando LIBS

A curva analítica de Ca foi construída de duas formas, tendo em conta o método de compatibilização de matriz. A primeira consistiu em adicionar massas crescentes de CaO às massas de biocarvão de eucalipto. A medida que a massa de CaO aumentava a massa de biocarvão diminuía obtendo uma massa final de 200 mg. Para adequada compactação das pastilhas foi utilizado uma massa fixa de 80 mg de celulose. A homogeneização foi feita com auxílio de almofariz e pistilo. Foram confeccionadas 7 pastilhas com concentrações de Ca iguais a 0%; 1,67%; 2,66%; 4,16%; 5,19%; 7,83% e 10,37 % (m/m), como mostrado na Figura 6. As pastilhas foram analisadas no sistema LIBS sendo capturados 60 espectros de emissão referentes 30 pulsos de laser espalhados em cada uma das faces planas de cada pastilha.

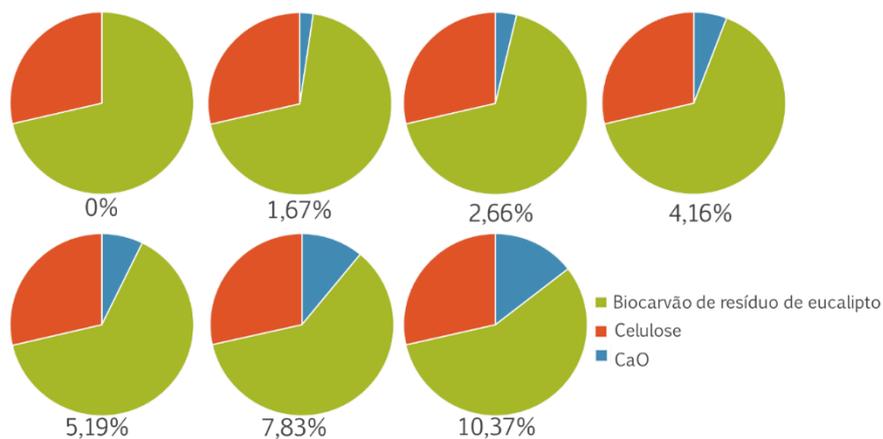


Figura 6 – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, variando a massa de biocarvão.

Fonte: Autora.

A segunda também consistiu na adição de CaO, porém a massa de biocarvão foi mantida constante em 156 mg. Para isso, foi misturado amido de milho (Duryea, Unilever) de forma a sempre adicionar uma massa fixa de 44 mg da mistura de amido e CaO. Foram confeccionadas 6 pastilhas com concentrações de Ca iguais a 0%; 1,02%; 2,55%; 5,10%; 8,17% e 11,23% (m/m), como mostrado na Figura 7. O procedimento experimental utilizado para a análise dos padrões se deu da mesma forma que para a análise dos padrões variando a massa de biocarvão.

As amostras de fertilizantes produzidas com CaO foram moídas com o auxílio de um almofariz e pistilo, para diminuir o tamanho de partícula. Para confecção das pastilhas foi pesada uma massa de 200 mg de fertilizante de biocarvão e 80 mg de celulose. A partir das amostras homogeneizadas foram confeccionadas pastilhas, as quais, na sequência, foram analisadas por LIBS. Foram capturados 60 espectros de emissão referentes 30 pulsos de laser espalhados em cada uma das faces das pastilhas.

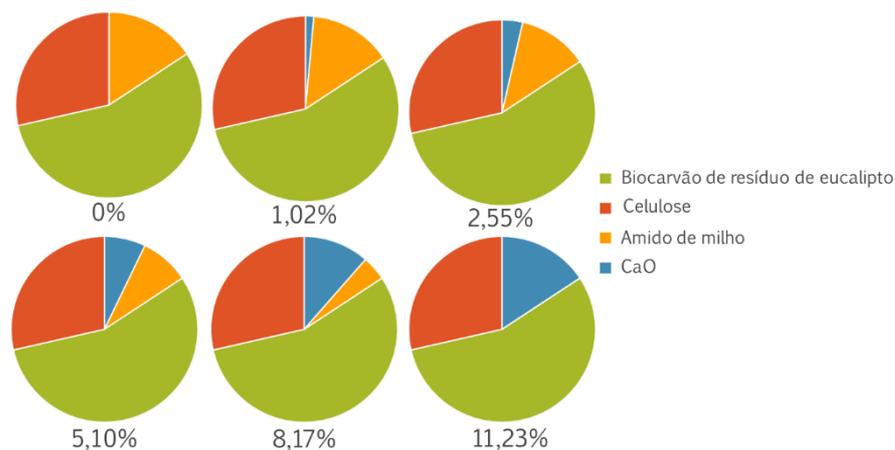


Figura 7 – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, mantendo a massa de biocarvão fixa.

Fonte: Autora.

A amostra de fertilizante de eucalipto, um ponto da curva de calibração no qual a massa de biocarvão foi variável e o biocarvão puro foram caracterizados utilizando análise térmica. As amostras foram aquecidas na razão de $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de ar comprimido, com fluxo de 100 mL min^{-1} .

Para contornar efeitos de matriz foi avaliada a padronização interna, utilizando Mo como PI. O Mo metálico (Honeywell Specialty Chemicals Seelze) foi adicionado aos padrões e à amostra em concentração fixa, aproximadamente 1,8%, em seguida foram homogeneizados e as pastilhas confeccionadas. A concentração de Ca nos padrões foi igual a 0,00%; 1,67%; 2,66%; 4,16%; 5,19%; 7,83% e 10,37% (m/m), como mostrado na Figura 8. Os padrões de calibração e amostras foram analisadas no sistema LIBS sendo capturados 60 espectros de emissão referentes 30 pulsos de laser espalhados em cada uma das faces planas de cada pastilha. O limite detecção e quantificação dos métodos foram calculados de acordo com o recomendado pela IUPAC (103).

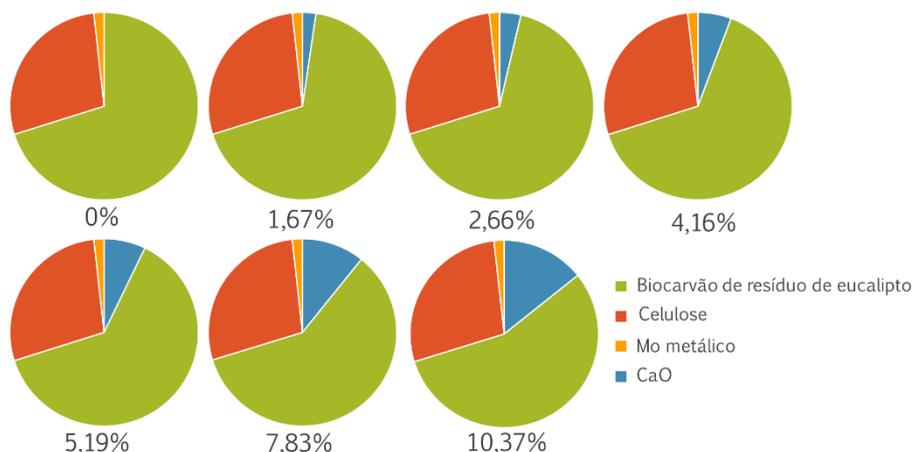


Figura 8 – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, mantendo a massa de celulose e Mo metálico constante.

Fonte: Autora.

4.6 Desenvolvimento do método para a determinação de K utilizando LIBS

A curva analítica de K foi construída adicionando massas crescentes de KCl em biocarvão. A fim de manter a massa de biocarvão constante em 160 mg, foi misturado amido de milho (Duryea, Unilever) de forma a sempre adicionar uma massa fixa de 40 mg da mistura de amido e KCl. Como aglutinante foi utilizada 80 mg de celulose.

A homogeneização foi feita com auxílio de almofariz e pistilo. Foram confeccionadas 6 pastilhas com concentrações crescentes de K: 0%; 1,55%; 5,58%; 8,69%, 15,46% e 20,06% (m/m), como mostrado na Figura 9. As pastilhas foram analisadas no sistema LIBS sendo capturados 60 espectros de emissão referentes a 30 pulsos de laser distribuídos em cada uma das faces planas de cada pastilha.

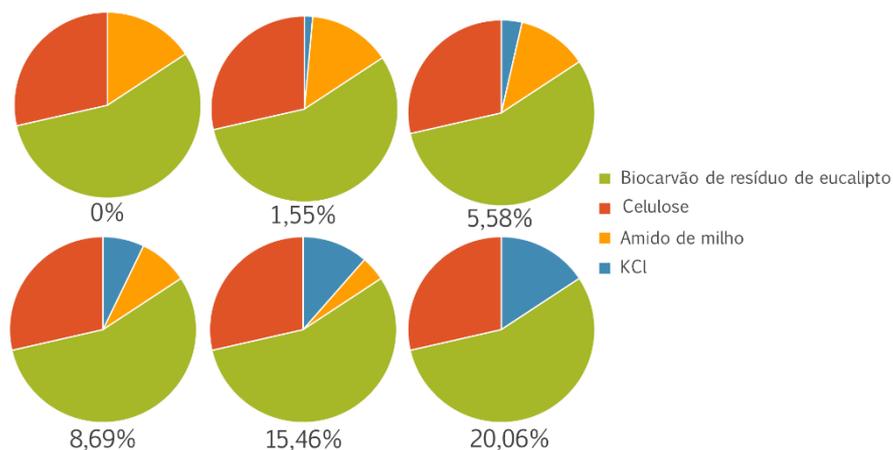


Figura 9 – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, variando a massa de KCl e amido e mantendo a massa de biocarvão e celulose constante.

Fonte: Autora.

Com intuito de aumentar a sensibilidade das linhas de emissão do K, as quais apareciam pouco pronunciadas no espectro, um estudo envolvendo a adição de diferentes sais à amostra de biocarvão de eucalipto foi conduzido e as linhas de emissão dos elementos naturalmente presentes no biocarvão de eucalipto foram monitoradas em função dos diferentes sais adicionados. Para esse experimento, foram misturados, com auxílio de almofariz e pistilo, 160 mg de biocarvão, 80 mg de celulose e 40 mg de sal. Os sais avaliados foram: CuSO_4 (Synth), KCl (Mallickrodt), Li_2CO_3 (Vetec), MgSO_4 (Synth), NaCl (Mallickrodt). A partir das misturas foram confeccionadas pastilhas aplicando-se 10 toneladas de pressão. As pastilhas foram feitas em triplicata e submetidas à análise por LIBS, sendo capturados 40 espectros correspondentes a 20 pulsos de cada lado de cada pastilha.

Para avaliar a influência da massa de Li_2CO_3 adicionada no aumento da sensibilidade das linhas de emissão dos elementos presentes no biocarvão, pastilhas foram preparadas em triplicata com concentrações crescentes de Li_2CO_3 : 0%; 0,92%; 3,54%; 7,07%; 10,86% e 14,46%. Para essa avaliação a massa de biocarvão foi fixada em 160 mg e 80 mg de celulose foram adicionadas para aglutinação. A massa final das pastilhas foi completada com amido de milho para que todas as pastilhas tivessem massa final fixa de 280 mg. As proporções de cada componente utilizado para o preparo das pastilhas estão representadas na Figura 10:

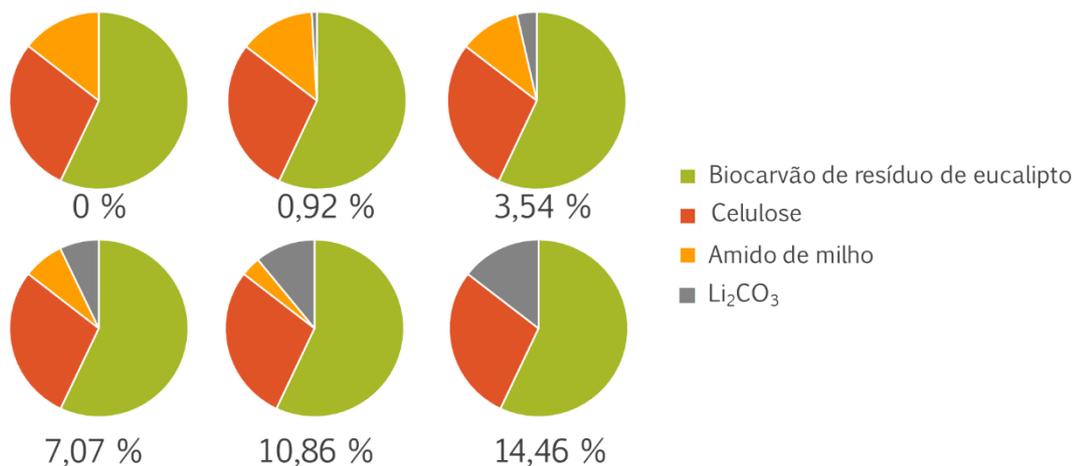


Figura 10 – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, variando a massa de Li₂CO₃ e amido e mantendo a massa de biocarvão e celulose constante.

Fonte: Autora.

A partir dos resultados do estudo com Li₂CO₃, a adição desse sal foi considerada importante para o método de determinação de K. Desta forma, Li₂CO₃ foi adicionado aos pontos da curva e às amostras de fertilizantes. Para a curva analítica foram utilizadas 60 mg de biocarvão, 80 mg de celulose e 28 mg de Li₂CO₃. Massas variáveis de KCl e amido foram adicionadas de maneira a manter a massa dos padrões igual a 285 mg. Foram confeccionadas 6 pastilhas com concentrações de K iguais a 0,00%; 5,70%; 8,26%; 12,91%; 16,50% e 21,56% (m/m), como mostrado na Figura 11.

Para confecção das pastilhas de amostras de fertilizantes de K, 177 mg do fertilizante, previamente moído com auxílio de um almofariz e pistilo, foram misturados a 80 mg de celulose e 28 mg de Li₂CO₃. Em seguida as amostras foram homogeneizadas e analisadas por LIBS. O limite de detecção e quantificação dos métodos foram calculados de acordo com o recomendado pela IUPAC (103).

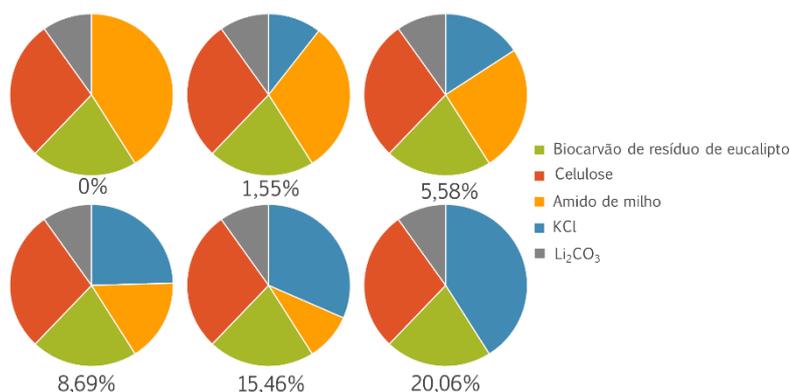


Figura 11 – Representação esquemática da confecção das pastilhas dos padrões de calibração, variando a massa de KCl e amido e mantendo a massa de biocarvão, celulose e Li₂CO₃ constante.

Fonte: Autora.

4.7 Estudo preliminar da liberação dos nutrientes em água

Com o objetivo de avaliar se os fertilizantes de biocarvão produzidos apresentavam potencial de liberação gradual dos nutrientes, a avaliação da liberação de Ca e K em função do tempo foi feita através da determinação dos mesmos em soluções aquosas. Foram preparadas quatro soluções aquosas com diferentes pHs: 3,80; 4,5; 6,10 e 7,60. Para obter os pHs ácidos foi adicionado HCl 0,01 mol L⁻¹ e os pHs básicos, NaOH 0,01 mol L⁻¹.

Cada solução foi colocada em sete tubos de polietileno juntamente com, aproximadamente, 300 mg de fertilizante contendo Ca ou K. Esse experimento foi realizado em duplicata. Afim de manter a temperatura constante, os tubos foram colocados na estufa em uma temperatura de 27°C.

Os fertilizantes foram retirados das soluções em diferentes tempos: 1, 2, 3, 7, 9, 11 e 22 horas. Cada retirada era conduzida utilizando filtração à vácuo para separação da solução aquosa. Após a finalização dessa etapa as soluções foram mantidas sob refrigeração até o momento da análise.

As análises foram feitas utilizando HR CS-FAAS e as condições instrumentais selecionadas para a determinação de Ca e K foram as mesmas que as utilizadas no método de referência.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A descrição dos resultados foi organizada em seis subitens, a fim de descrever de forma detalhada os resultados obtidos a partir dos estudos preliminares para estabelecer a forma de condução das análises por LIBS e o desenvolvimento e aplicação dos métodos para determinação de Ca e K incorporada aos fertilizantes de biocarvão.

Salienta-se a inviabilidade do desenvolvimento de métodos analíticos quantitativos para determinação de N e P nos fertilizantes de biocarvão por motivos que serão oportunamente descritos.

5.1 Estudos Preliminares

Antes dos estudos para o desenvolvimento dos métodos para determinação de Ca, K, N e P nos fertilizantes de biocarvão foram conduzidos estudos preliminares para definir a forma de condução das análises por LIBS. Tais estudos focaram a homogeneização das amostras, compactação das pastilhas e a identificação das linhas de emissão dos analitos a serem incorporados ao fertilizante.

5.1.1 HOMOGENEIZAÇÃO E COMPACTAÇÃO DAS AMOSTRAS

Em LIBS, a área de superfície amostrada pelo pulso de laser é pequena, tipicamente de 0,1-1 mm de diâmetro, portanto massas do material da ordem de nanogramas são consideradas durante cada análise. Assim, tanto a precisão quanto a exatidão das medidas podem ser comprometidas se o analito não estiver distribuído de forma homogênea (60).

A heterogeneidade da amostra muitas vezes é consequência de diferentes tamanhos de partículas que podem segregar o analito de forma diferente (104). Assim, amostras finamente moída são mais indicadas, pois garantem uma melhor representatividade amostral (105). No caso da amostra de biocarvão a precisão das medidas foi consideravelmente melhorada pela trituração das amostras. Os valores de desvios padrão relativos de 40 medidas, para a linha de emissão de Na I em 588,95 nm foram 13,63% e 29,97% para amostras moídas e sem moer, respectivamente.

Considerando a simplicidade do processo de homogeneização utilizado, a moagem com almofariz e pistilo foi fixada para o preparo das amostras.

Outro parâmetro que pode influenciar no processo de amostragem, formação do plasma e detecção das espécies excitadas é a compactação da amostra (108). Normalmente, para as determinações por LIBS as amostras são analisadas na forma de pastilhas. Se a amostra não está compacta, pode ocorrer espalhamento de parte do material retirado no processo de amostragem, ocasionando a formação de uma nuvem de partículas suspensas na pluma do plasma. As partículas suspensas podem bloquear a captura dos sinais de emissão das espécies presentes no plasma. Além disso, as amostras finamente moídas podem não formar uma pastilha compacta. Dessa forma, foram conduzidos estudos para avaliar a compactação da amostra utilizando H_3BO_3 e celulose. A adição de H_3BO_3 não indicou melhoras nas linhas de emissão observadas sem a presença do aglutinante. Entretanto, a celulose proporcionou melhoras expressivas nas intensidades das linhas de emissão, conforme pode ser observado na Figura 12.

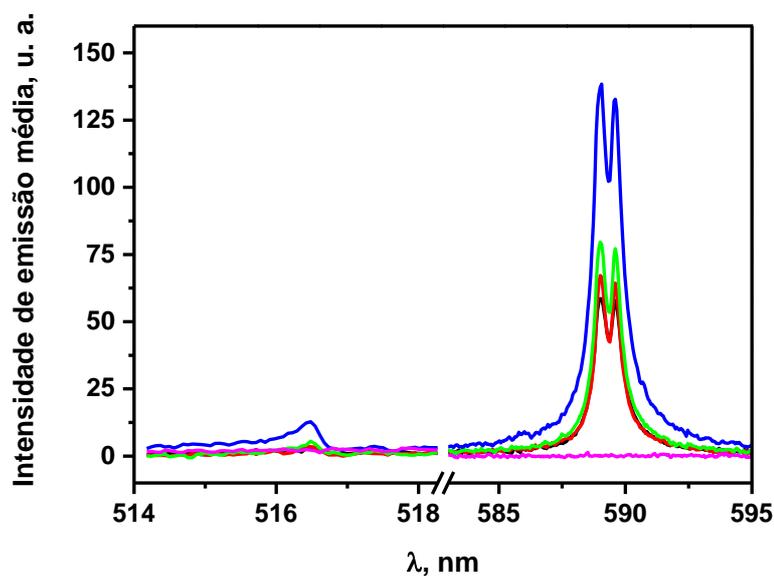


Figura 12 – Espectros médios obtidos para amostras de celulose (—), biocarvão puro (—), e biocarvão com 50,0 mg (—), 100,0 mg (—) e 150,0 mg (—) de celulose.

Fonte: Autora.

A adição de 100,0 mg de celulose proporcionou um aumento na intensidade de emissão de algumas linhas e o aparecimento de novas linhas no espectro do

biocarvão. Portanto, a adição de celulose foi fixada para o preparo das amostras a serem analisadas por LIBS.

5.1.2 IDENTIFICAÇÃO DAS LINHAS DE EMISSÃO DOS ANALITOS NO ESPECTRO LIBS

Considerando os analitos propostos, as linhas de emissão de Ca, K, N e P foram avaliadas nos espectros obtidos a partir de amostras de biocarvão de eucalipto acrescidas de compostos químicos que continham os analitos.

A identificação das linhas de emissão de N se deu com a adição de ureia e NaNO_3 . Na Figura 13 é mostrado que com a adição de NaNO_3 foram observadas linhas de emissão molecular de CN nos comprimentos de onda de 385,46 nm, 386,14 nm, 387,17 nm e 388,36 nm, identificadas de acordo com Kongbonga et al. 2014 (106), essas linhas podem ser estudadas e exploradas para determinação de N.

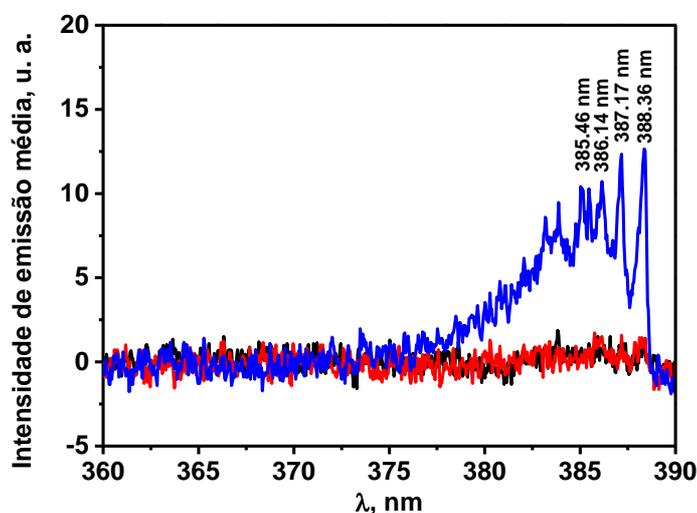


Figura 13 – Espectros médios de biocarvão de resíduo de eucalipto (n=40) puro (—) e acrescido de ureia (—) e NaNO_3 (—).

Fonte: Autora.

A linha de emissão de K, avaliada utilizando biocarvão com KCl foi observada no comprimento de onda de 404,64 nm. Essa linha corresponde a um duplete de K I em 404,41 nm e 404,72 nm, linhas identificadas de acordo com a base de dados do

National Institute of Standards and Technology (NIST) (102), o qual não é resolvido pelo espectrômetro utilizado, como mostrado na Figura 14. Porém por se tratar de duas linhas não resolvidas, mas de um mesmo elemento, esta pode ser utilizada para monitoramento do mesmo.

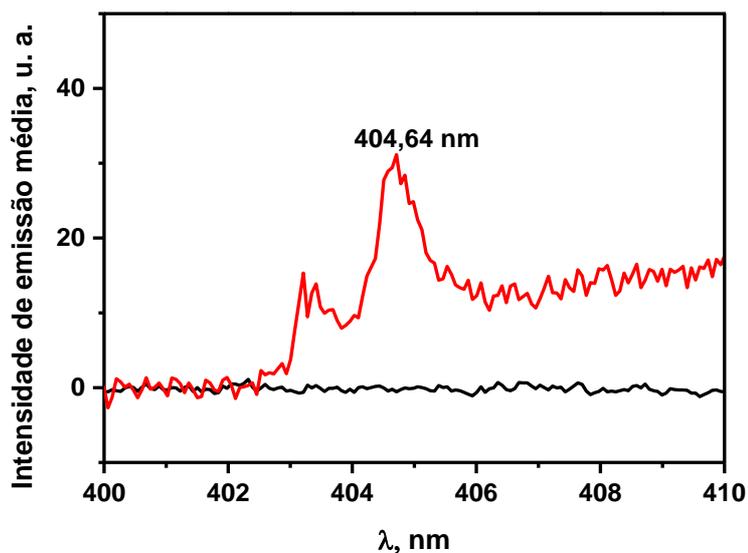


Figura 14 – Espectros médios de biocarvão de resíduo de eucalipto ($n=40$) puro (—) e acrescido de KCl (—).

Fonte: Autora.

Para identificar as linhas de emissão do Ca, CaCO_3 foi adicionado à amostra de biocarvão de resíduo de eucalipto. Na Figura 15 são comparados os espectros médios ($n=40$) do biocarvão puro com o de biocarvão acrescido de CaCO_3 .

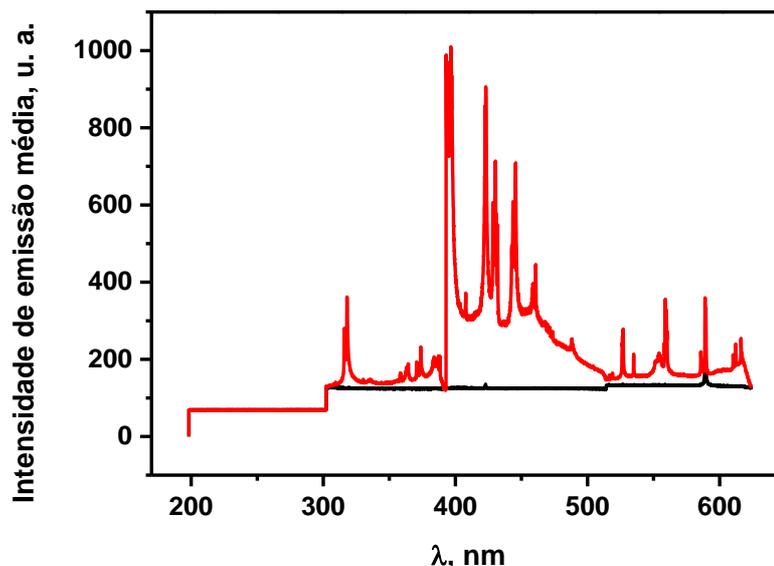


Figura 15 – Espectros médios ($n=40$) obtidos a partir do biocarvão de resíduo de eucalipto puro (—) e acrescido de CaCO_3 (—).

Fonte: Autora.

As linhas de emissão do Ca atômico e iônico observadas no espectro de biocarvão com CaCO_3 e identificadas com auxílio da base de dados NIST(102) são: 315,87; 317,91; 370,62; 373,69; 422,65; 428,38; 430,28; 431,98; 443,6; 445,64; 526,24; 526,55; 558,17; 558,87; 559,4; 559,81; 560,11; 560,22; 585,78; 610,22; 612,19 e 616,14 nm. Assim, uma grande variedade de linhas pode ser utilizada para o monitoramento desse analito por LIBS.

Com relação as linhas de P, não foi possível visualizá-las na análise de biocarvão adicionado de Na_2HPO_4 e $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e tampouco na análise dos sais puros.

5.2 Desenvolvimento de método para a determinação de P por LIBS

O desenvolvimento do método LIBS para a determinação de P em fertilizantes de biocarvão não foi possível, uma vez que não foram observadas linhas de emissão de P nos sais contendo fósforo. A Figura 16 mostra os espectros do biocarvão puro e adicionado de Na_2HPO_4 e $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Provavelmente, a sensibilidade do equipamento utilizado não foi adequada para a detecção desse elemento aliada ao fato do P possuir uma elevada energia de ionização, 10.4867 eV, sendo necessário a

utilização de lasers de maior energia para que ocorra a excitação do analito. Dessa forma, tornou-se inviável a determinação desse analito.

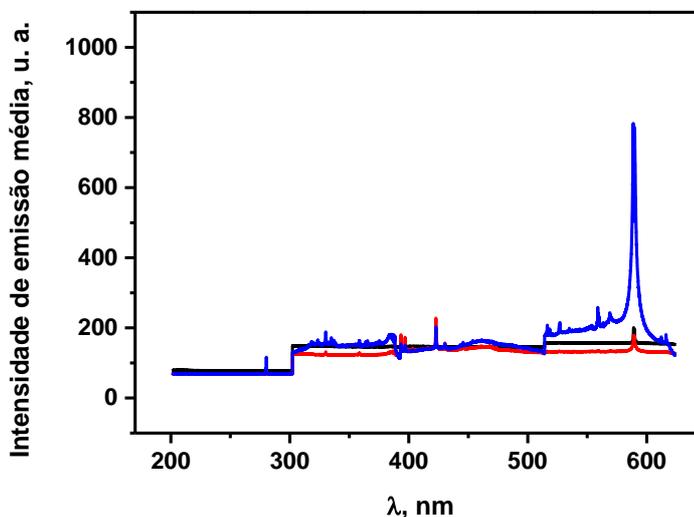


Figura 16 – Espectros médios de biocarvão de resíduo de eucalipto (n=40) puro (—) e acrescido de Na_2HPO_4 (—) e $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (—).

Fonte: Autora.

5.3 Desenvolvimento de método para a determinação de N por LIBS

De acordo com os procedimentos utilizados para obtenção dos fertilizantes de Ca e K, os compostos de elementos contendo os nutrientes foram submetidos à torrefação juntamente com a biomassa. Considerando que o N é um elemento de baixo ponto de ebulição ($-195,798\text{ }^\circ\text{C}$) e que poderia ser perdido durante a torrefação, primeiramente foi experimentada a incorporação deste diretamente no biocarvão, mantendo-se sob agitação uma solução 2000 mg L^{-1} de N com $2,00\text{ g}$ de biocarvão. Para avaliar se houve incorporação, as soluções que ficaram em contato com o biocarvão de resíduo eucalipto, fibra de bananeira e casca de amendoim foram analisadas utilizando-se uma adaptação do método desenvolvido por Bechlin e colaboradores (107). Os valores determinados de N em todas as soluções foram em torno de 2000 mg L^{-1} , indicando que não há incorporação de N pelo biocarvão somente pelo contato. Esse é um indicativo de que a temperatura é um fator essencial para a incorporação do nutriente na estrutura do biocarvão. Esses resultados também

corroboram com os resultados das análises termogravimétricas obtidos para a incorporação do Ca, onde a incorporação se deu de forma diferente em padrões, produzidos pela mistura física de biocarvão e CaO e em amostras de fertilizantes, obtidas pela torrefação da biomassa com CaO.

Considerando os resultados anteriormente descritos, experimentou-se produzir o fertilizante deixando a biomassa em contato com a solução contendo N, e após separar a solução conduzir da torrefação da biomassa. Nesse caso, verificou-se que a temperatura de decomposição do composto nitrogenado utilizado (400° C) era bem superior às temperaturas utilizadas no processo de torrefação, e que, portanto, não haveria perdas de N antes da obtenção do fertilizante. Após a obtenção do fertilizante, análise elementar foi conduzida. Os resultados obtidos mostraram que no biocarvão de eucalipto puro há em média $1,06\% \pm 0,02\%$ de N, enquanto no fertilizante produzido a base desse mesmo resíduo há $1,30\% \pm 0,02\%$ de N, sendo, portanto, 0,24% a incorporação de N no biocarvão após aquecer a biomassa e o nutriente simultaneamente. A exatidão dos resultados obtidos pela análise elementar foi avaliada com a determinação do teor de N em um ponto da curva, no qual foi adicionado 6,93% de N na forma de KNO_3 . A quantidade determinada de N adicionado ao ponto da curva foi de $6,94 \pm 0,07\%$, a qual é concordante com o valor de N adicionado ao nível de 95% de confiança, o que confere credibilidade dos resultados obtidos através da análise elementar. Dessa forma, conclui-se que de fato a temperatura é essencial para incorporação do nutriente ao biocarvão.

O desenvolvimento de método LIBS para a determinação de N nos fertilizantes de biocarvão nitrogenados não foi possível, devido a pequena quantidade de N incorporado ao fertilizante nitrogenado, dessa forma estudos devem ser conduzidos com intuito de otimizar a produção de tais fertilizantes.

5.4 Desenvolvimento de método para a determinação de Ca por LIBS

Para o desenvolvimento do método para determinação de Ca nos fertilizantes a calibração externa com compatibilização de matriz foi avaliada e o efeito de matriz foi identificado e contornado com a padronização interna.

5.4.1 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ

A padronização externa com compatibilização da matriz foi utilizada para construção da curva analítica de Ca, para isso massas crescentes de CaO foram adicionadas à biocarvão de resíduo de eucalipto.

A linha de emissão monitorada foi a linha atômica em 612,14 nm, por apresentar intensidade relativamente baixa, ou seja, baixa sensibilidade. A escolha de uma linha menos sensível permitiu a análise das altas concentrações de Ca presentes nas amostras.

Quatro diferentes métodos analíticos foram avaliados considerando correlações lineares entre a concentração de cálcio e propriedades extraídas dos espectros LIBS pré-processados de diferentes formas: i) intensidade da linha de emissão do analito, após a correção da linha base; ii) área sob a linha de emissão de cálcio, calculada após ajuste da função de Lorentz; iii) área sob a linha de emissão de cálcio, calculada após ajuste da função de Voigt; iv) taxa de variação máxima considerando a primeira derivada da linha de emissão do analito. Cabe destacar que os diferentes ajustes escolhidos para o cálculo da área sob o sinal de emissão do analito diferem um pouco com relação aos fenômenos de alargamento das linhas de emissão contemplados. A função de Lorentz leva em consideração os alargamentos naturais, Stark e instrumental e a função de Voigt, os alargamentos natural, Stark, instrumental e devido ao efeito Doppler (71). Na Tabela 2 são mostrados os coeficientes de correlação (r) e a sensibilidade das curvas analíticas obtidas em cada método e os teores de Ca determinados em fertilizante de biocarvão de eucalipto pelos quatro métodos e pelo método de referência (HR CS-FAAS).

Tabela 2 – Coeficiente de correlação e sensibilidade em cada método LIBS e os teores percentuais de Ca determinado em fertilizante de biocarvão de eucalipto e pelos métodos LIBS avaliados e o método de referência.

	Métodos LIBS				Método de Referência
	Intensidade	Área Lorentz	Área Voigt	Derivada	
r	0,974	0,963	0,952	0,971	0,999
Sensibilidade (%)	9,35	6,62	6,02	55,11	1,23x10 ⁻⁰³
Fertilizante de eucalipto	1,2 ± 0,4	1,2 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,3 ± 0,1	5,4 ± 0,3

Fonte: Autora.

Conforme pode ser observado, embora boas curvas analíticas tenham sido obtidas em cada método, nenhuma das proposições proporcionou determinação exata da quantidade de Ca no fertilizante. Esses resultados sugerem a interferência da matriz nas determinações. Embora as curvas tenham sido construídas por compatibilização de matriz, ou seja, contendo biocarvão na composição dos padrões, a forma como o Ca está sendo incorporado no fertilizante, deve provavelmente ser distinta da forma em que se encontra nos padrões da curva analítica, ocasionando um efeito de matriz. Para melhor avaliação da hipótese das diferentes formas de Ca no fertilizante e em padrões de calibração, uma análise termogravimétrica foi conduzida. Na Figura 17 são mostradas as curvas termogravimétricas (TG), termogravimétrica derivada (DTG) e de análise térmica diferencial (DTA) para o biocarvão de resíduo de eucalipto, fertilizante de resíduo de eucalipto contendo Ca incorporado e um ponto da curva analítica contendo 5,19% de Ca.

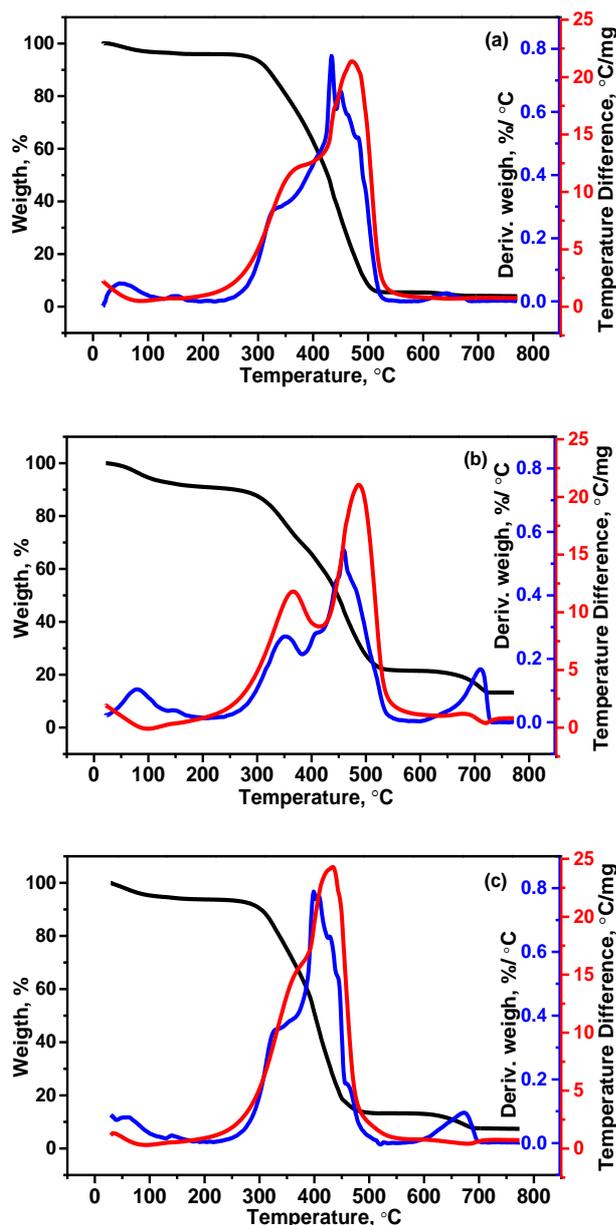


Figura 17 – Curvas TG (—), DTG (—) e a DTA (—) para: biocarvão de resíduo de eucalipto (a) fertilizantes de biocarvão de eucalipto contendo Ca incorporado (b) e padrão de calibração contendo 5,19% de Ca (c).

Fonte: Autora.

As curvas DTA mostram que para as três amostras as somatórias de evento são exotérmicas. A análise das curvas TG e DTG indicam que o primeiro evento de perda de massa, que é referente a desidratação da amostra, para o biocarvão de resíduo de eucalipto (Fig. 6a) inicia em 18,27 °C e termina em 197,65 °C, e que 4,01% de água externa é perdido. Para o fertilizante de biocarvão (Fig. 6b) esse mesmo evento inicia em 21,87 °C e termina em 207,20 °C, e é perdido 9,06% de massa

enquanto para o ponto da curva (5,19% Ca) (Fig. 6c) o evento de perda de massa tem início em 29,07 °C e termina em 203,70 °C, e é perdido 6,26% de massa. Provavelmente a água perdida nas amostras é proveniente da absorção da água do ambiente, porque o biocarvão absorve umidade quase que imediatamente ao ser retirado do forno. Uma vez que esta foi anteriormente torrada até 260 °C, temperatura suficiente para perder toda a água da amostra.

Para todas as análises termogravimétricas o segundo evento de perda de massa ocorreu em duas etapas, porque as decomposições de compostos mais complexos geram produtos que são precursores para novas rotas de decomposição. Para o biocarvão a perda de 90,58% de massa iniciou em 197,65 °C e terminou em 572,80 °C. Para o fertilizante iniciou em 207,20 °C e terminou em 597,57 °C, e foi perdido 69,49% de massa e para o padrão iniciou em 203,70 °C e terminou em 559,01 °C, e foi perdido 80,52% de massa. Essas perdas de massas são referentes a evaporação de compostos voláteis e decomposição da matriz.

O terceiro evento de perda de massa para o biocarvão iniciou em 572,80 °C e terminou em 770,97 °C, e foi perdido 1,43% de massa, para o fertilizante iniciou em 597,57 °C e terminou em 771,86 °C, e foi perdido 8,20% de massa e para o padrão de calibração iniciou em 559,01 °C e terminou em 773,82 °C, e foi perdido 5,83% de massa. Conforme a literatura essa perda de massa é referente a decomposição do CaCO_3 (108):



As diferenças nas perdas de massa indicam que as matrizes são diferentes entre si e que a incorporação de Ca ao biocarvão por meio de uma mistura física para confecção dos pontos da curva analítica é diferente da incorporação do Ca no fertilizante de biocarvão. Esses resultados confirmam a hipótese do efeito de matriz observado nos resultados com os métodos LIBS desenvolvidos. Por estar presente em diferentes formas nos padrões e nas amostras, os processos físicos experimentados pelo Ca desde a amostragem até a produção da espécie excitada podem ser diferentes ou temporalmente destoantes em padrões e amostra.

Outra curva analítica de Ca foi construída também utilizando a padronização externa com compatibilização da matriz, mas deixando a massa fixa de biocarvão para

avaliar se o efeito de matriz era minimizado. Os métodos analíticos de i-iv considerando correlações lineares entre a concentração de cálcio e propriedades extraídas dos espectros LIBS pré-processados de diferentes formas, foram avaliados. Na Tabela 3 são mostrados os coeficientes de correlação e a sensibilidade das curvas analíticas obtidas em cada método e os teores de Ca determinados em fertilizante de biocarvão de eucalipto pelos quatro métodos e pelo método de referência (HR CS-FAAS).

Tabela 3 – Coeficiente de correlação e sensibilidade em cada método LIBS e os teores percentuais de Ca determinado em fertilizante de biocarvão de eucalipto pelos métodos LIBS avaliados e pelo método de referência.

	Métodos LIBS				Método de Referência
	Intensidade	Área Lorentz	Área Voigt	Derivada	
r	0,986	0,954	0,942	0,956	0,999
Sensibilidade %	13,10	6,03	5,98	52,03	$1,23 \times 10^{-03}$
Fertilizante de eucalipto	$0,72 \pm 0,07$	$1,1 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,3$

Fonte: Autora.

Como pode ser observado, os valores determinados da quantidade de Ca no fertilizante foram bem próximos aos valores determinados pelo método em que a massa de biocarvão foi variada. Esses resultados mostram que mesmo mantendo-se a massa de biocarvão constante nos padrões de calibração, o efeito de matriz ainda persiste.

5.4.2 PADRONIZAÇÃO INTERNA

Considerando que a padronização interna pode atuar na minimização dos efeitos de matriz (109), essa estratégia foi avaliada para o desenvolvimento de um novo método LIBS para a determinação de Ca nos fertilizantes de biocarvão. Com

esse propósito uma quantidade fixa e constante de Mo foi adicionada aos padrões de calibração e à amostra de fertilizante. A razão entre o sinal da linha de Ca em 612,14 nm e de Mo em diferentes comprimentos de onda (550,58 nm, 553,26 nm, 556,99 nm e 603,03 nm) foi utilizada como parâmetro analítico.

Dois métodos foram avaliados considerando correlações lineares entre a concentração de cálcio e propriedades extraídas dos espectros LIBS pré-processados de diferentes formas: i) Área sob a linha de emissão de cálcio dividida pela área de emissão de linhas de Mo, ambas ajustadas pela função de Lorentz; ii) taxa de variação máxima, considerando a primeira derivada, da linha de emissão de Ca dividida pela taxa de variação máxima de linhas de emissão do Mo. A utilização da intensidade de pico não foi considerada para esse estudo, pois foi a condição que gerou os piores resultados de validação no estudo anterior (Tabela 3).

Na Tabela 4 são mostrados os coeficientes de correlação e a sensibilidade das curvas analíticas obtidas em cada método e os teores percentuais de Ca determinados em fertilizante de biocarvão de eucalipto pelos métodos LIBS e pelo método de referência (HR CS-FAAS).

Tabela 4 – Coeficiente de correlação e sensibilidade em cada método LIBS empregando Mo como PI e os teores percentuais de Ca determinado em fertilizante de biocarvão de eucalipto e pelo método de referência.

	Métodos LIBS								Método de Referência
	Área Lorentz				Derivada				
	550,58 nm	553,26 nm	556,99 nm	603,03 nm	550,58 nm	553,26 nm	556,99 nm	603,03 nm	
r	0,996	0,995	0,982	0,983	0,955	0,979	0,989	0,972	0,999
Sensibilidade %	0,15	0,19	0,25	1,35	0,041	0,092	0,091	0,32	1,23x10 ⁻⁰³
Fertilizante de eucalipto	2,2 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,3 ± 0,2	1,9 ± 0,2	4,5 ± 0,6	2,6 ± 0,2	4,0 ± 0,6	3,6 ± 0,5	5,4 ± 0,3

Fonte: Autora.

Os valores de Ca determinados por diferentes métodos utilizando a estratégia de padronização interna com Mo foram superiores aos previamente descritos (sem PI) e a linha de Mo em 550,58 nm proporcionou uma melhora considerável na determinação. Contudo, a exatidão não foi atingida por nenhum dos métodos avaliados. Apesar de evidenciar efeitos de correção, o Mo não se mostrou adequado como PI, provavelmente por não ser um constituinte da matriz. Dessa forma, o Na, um elemento naturalmente presente na amostra de biocarvão foi avaliado como PI.

Para isso foi calculada a razão entre as respostas da intensidade da linha de emissão do Ca em 612,14 nm e do Na em 588,95 nm e o teste estatístico de Grubbs foi aplicado às razões entre as intensidades com a finalidade de excluir valores anômalos. A curva analítica obtida pela padronização interna com Na é mostrada na Figura 18.

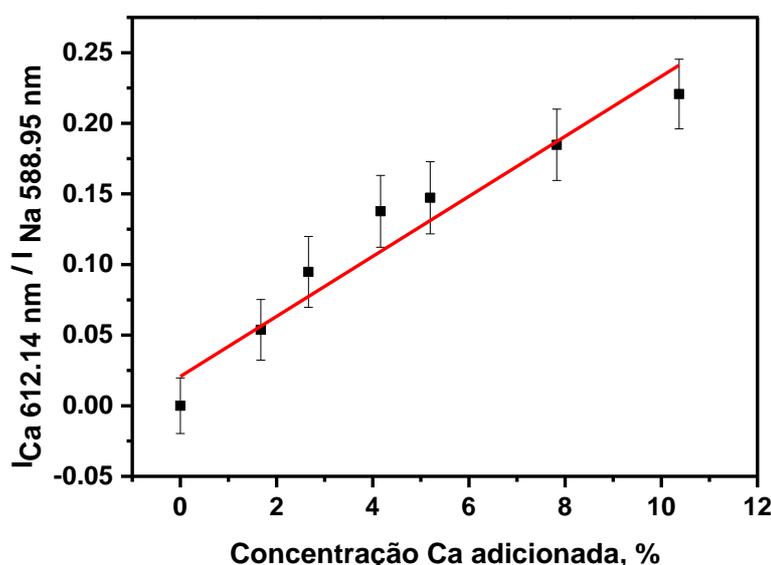


Figura 18 – Curva analítica de Ca obtida por meio da razão entre as respostas da intensidade da linha de emissão do Ca em 612,14 nm e do Na em 588,95 nm.

Fonte: Autora.

A curva analítica apresentou coeficiente de correlação de 0,971, sensibilidade de 0,0213% e faixa linear de trabalho de 1,63% - 10,37% Ca. Em concentrações superiores a 10,37% a curva passa a ser não-linear devido ao fenômeno de auto-absorção. Os limites de detecção e quantificação foram 0,82% e 2,26%, respectivamente.

A concentração de Ca determinada pelo método proposto está descrita na Tabela 5 juntamente com resultados de determinação da concentração de Ca em

fertilizantes, produzidos a partir de diferentes biomassas (casca de amendoim e fibra de bananeira). Foi verificado, através da aplicação do teste t, que os teores de Ca determinados nas amostras avaliadas pelo método LIBS são concordantes com os valores de referência ao nível de confiança de 95%. Esses resultados indicam que o efeito de matriz observado foi eficientemente minimizado pela utilização de Na como PI e pode inclusive, ser aplicado para determinação de Ca em fertilizantes produzidos a partir de biomassas completamente diferentes do eucalipto.

Ao avaliar diferentes tratamentos espectrais (Tabela 3), o tratamento mais simples, o qual considera a intensidade do pico após ajuste da linha de base dos espectros, foi o que forneceu os piores resultados. Contudo, esse mesmo tratamento quando utilizado no método da padronização interna gerou resultados adequados. Esses resultados sugerem que o tratamento espectral aplicado exerce pouca influência na correção dos efeitos de matriz, quando um PI apropriado é utilizado.

Tabela 5 – Concentração de Ca (%) determinada pelo método proposto e de referência em diferentes amostras de fertilizantes.

Amostra	Concentração de Ca, %	
	LIBS	Método de Referência (HR-CS FAAS)
Fertilizante de eucalipto	5,5 ± 0,4*	5,4 ± 0,3
Fertilizante de amendoim	3,6 ± 0,2	3,7 ± 0,2
Fertilizante de bananeira	9,0 ± 0,2	9,2 ± 0,1

* n=3

Fonte: Autora.

O Na também foi avaliado como PI, no método em que os padrões foram construídos utilizando-se massas constantes de biocarvão. Da mesma forma que o método descrito acima, foi calculada a razão entre as respostas da intensidade da linha de emissão do Ca em 612,14 nm e do Na em 588,95 nm e o teste estatístico de Grubbs foi aplicado às razões entre as intensidades. A curva analítica obtida pela padronização interna com Na é mostrada na Figura 19.

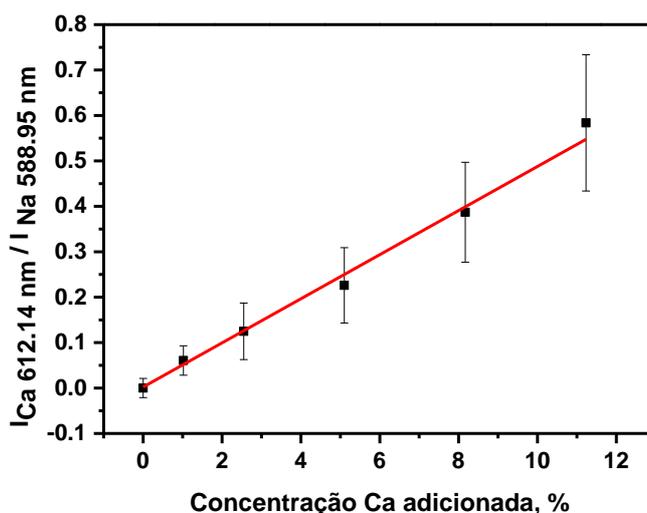


Figura 19 – Curva analítica de Ca obtida por meio da razão entre as respostas da intensidade da linha de emissão do Ca em 612,14 nm e do Na em 588,95 nm.

Fonte: Autora.

A curva analítica apresentou coeficiente de correlação de 0,995, sensibilidade de 0,0442% e faixa linear de trabalho de 1,02% - 11,23% Ca. Os limites de detecção e quantificação foram 0,84% e 2,32%, respectivamente. A concentração de Ca determinada pelo método proposto está mostrada na Tabela 6, juntamente com resultados de determinação da concentração de Ca em fertilizantes, produzidos a partir de diferentes biomassas (casca de amendoim e fibra de bananeira). De acordo com o teste *t* a quantidade de Ca determinada nas amostras pelo método LIBS são concordantes com os valores de referência ao nível de 95% de confiança.

Esses resultados indicam que tanto no método em que os padrões de calibração foram construídos com massa variável de biocarvão, quanto no método em que foram construídos com massas constantes, o efeito de matriz observado pôde ser minimizado utilizando o Na como PI. Esses resultados sugerem que a

compatibilização de matriz exerce pouca influência na minimização dos efeitos de matriz, mas foi necessária para obtenção do PI.

Tabela 6 – Concentração de Ca (%) determinada pelo método proposto e de referência nas amostras em diferentes amostras de fertilizantes.

Amostra	Concentração de Ca, %	
	LIBS	Método de Referência (HR-CS FAAS)
Fertilizante de eucalipto	5,6 ± 0,4*	5,4 ± 0,3
Fertilizante de amendoim	3,5 ± 0,2	3,7 ± 0,2
Fertilizante de bananeira	8,9 ± 0,3	9,2 ± 0,1

*n=3

Fonte: Autora.

5.5 Desenvolvimento de método para a determinação de K por LIBS

Para a construção da curva analítica de K foi utilizada a padronização externa com compatibilização da matriz. Massas crescentes de KCl foram adicionadas ao biocarvão de resíduo de eucalipto para obtenção dos padrões de calibração. A primeira tentativa de calibração foi inviável porque não foi possível observar diferença significativa nas intensidades das linhas de emissão de K nos espectros obtidos para os pontos da curva com diferentes concentrações do analito. Por isso, a estratégia para aumentar a sensibilidade das linhas de emissão do K foi abordada.

Apesar do LIBS apresentar características atraentes para ser aplicado em análise direta de biocarvão, as reduzidas intensidades para os sinais de emissão podem ser observadas considerando a complexidade da composição da matriz (altos teores de carbono) aliada a utilização de sistemas LIBS de menor sensibilidade. Esse efeito na sensibilidade ocorre devido a formação de plasmas fracamente ionizados,

onde os processos colisionais podem prevalecer sobre os processos radiantes (18). Para contornar esse problema foram avaliadas estratégias para aumentar a intensidade do sinal de emissão dos elementos presentes em amostras de biocarvão de eucalipto.

Primeiramente foi avaliado o comportamento dos sinais de emissão de espécies presentes naturalmente no biocarvão em função da adição de diferentes sais: CuSO_4 , KCl , Li_2CO_3 , MgSO_4 e NaCl . Para confecção de pastilhas de adequada compactação também foi adicionada uma massa fixa de celulose.

A adição de KCl , Li_2CO_3 e NaCl proporcionou acréscimos nas intensidades de emissão da ordem de 11,7, 8,7 e 6,4 vezes, respectivamente, para algumas linhas no espectro do biocarvão, como por exemplo, Mn em 428,45 nm, Na em 429,10 nm e Ca em 430,35 nm e 431,91 nm, mostrado na Figura 18. Este aumento na intensidade de emissão provavelmente ocorre devido ao aumento da densidade eletrônica do plasma na presença dos sais favorecendo os processos radiantes.

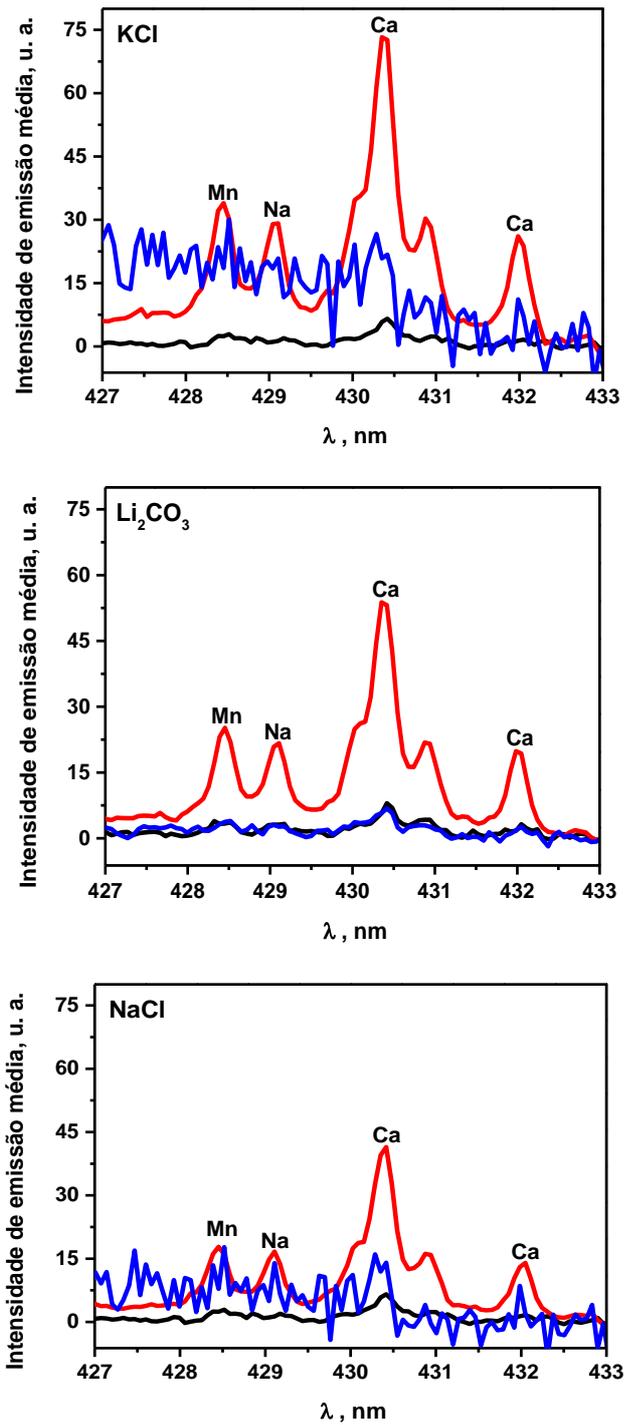


Figura 20 – Espectros médios (n=40) do sal puro (—), de de biocarvão de eucalipto puro (—) e acrescido de sal (—).

Fonte: Autora.

Na Tabela 7 são mostradas as energias de ionização dos cátions dos sais que foram adicionados ao biocarvão. A energia de ionização consiste na energia mínima

para remover um elétron de um átomo ou molécula isolada na fase gasosa (110). Os sais formados por cátions com energia de ionização menores, como Li, Na e K, foram os que aumentaram as intensidades das linhas de emissão dos elementos presentes no biocarvão. Os sais formados por cátions com energia de ionização maiores, como Cu e Mg, não afetaram a sensibilidade de forma significativa.

Tabela 7 – Energia de ionização dos cátions constituintes dos sais utilizados no estudo de aumento de sensibilidade.

Cátion	Energia de ionização (eV)
Li	5,3917
Na	5,1391
K	4,3407
Cu	7,6462
Mg	7,7264

Fonte: Autora.

No laser de nanosegundos, a formação do plasma se dá pela interação entre o laser e a amostra, no qual parte da amostra é removida, e há formação de um vapor quente da amostra. Nesse vapor quente, elétrons livres absorvem os fótons do laser incidente, esse fenômeno consiste no *bremsstrahlung* inverso. Os elétrons ganham energia suficiente para ionizar os átomos adicionais por colisão. Os novos elétrons por sua vez absorvem mais fótons durante o pulso, de modo que uma avalanche de ionização irá ocorrer e o plasma será formado (60). Provavelmente ao adicionar ao biocarvão um sal constituído de um cátion com baixa energia de ionização, esse proporciona uma maior densidade eletrônica, que contribui com o aumento da probabilidade de colisões e conseqüentemente da temperatura do plasma, tornando mais eficientes os processos que culminam na excitação dos elementos da amostra.

Embora o KCl tenha sido o sal mais eficiente para o aumento da intensidade das linhas avaliadas, com o propósito de determinação de K esse reagente fica inviabilizado. Dessa forma, o Li_2CO_3 foi selecionado para o desenvolvimento de método para determinação de K e novas avaliações foram conduzidas com relação a influência da quantidade do sal adicionada. Na Figura 21 é mostrada uma comparação

entre uma determinada região do espectro médio ($n=40$) do biocarvão acrescido de quantidades crescentes de Li_2CO_3 , no qual pode ser observado aumento nas intensidades das linhas de emissão em função do aumento da massa de Li_2CO_3 .

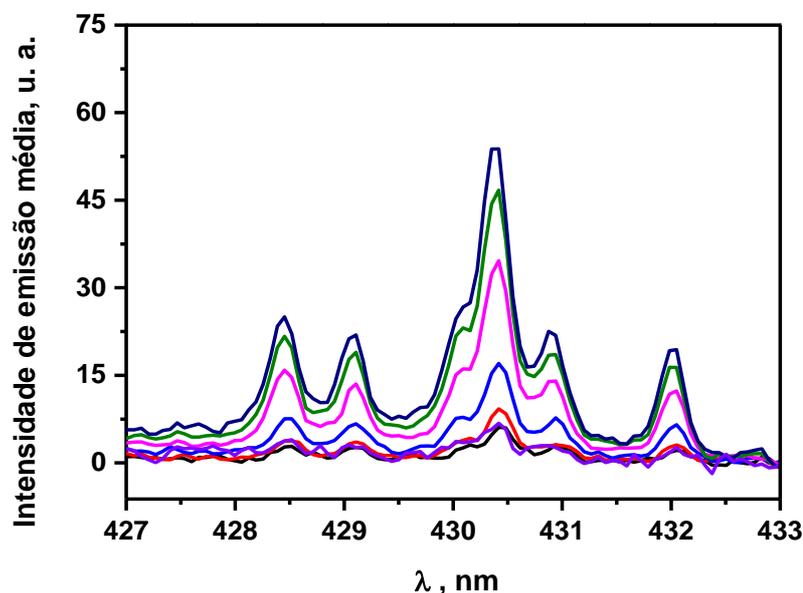


Figura 21 – Espectros LIBS (427 a 434 nm) obtidos a partir da mistura do biocarvão com Li_2CO_3 em concentrações crescentes: 0% (—); 0,92% (—); 3,54% (—); 7,07% (—); 10,86% (—) e 14,46% (—).

Fonte: Autora.

A partir dos dados espectrais mostrados na Figura 19 foram estimados os aumentos percentuais das intensidades das linhas de emissão com a adição de Li_2CO_3 e os resultados são mostrados na Figura 20. Analisando os resultados obtidos é possível observar que concentrações de Li_2CO_3 superiores a 10,80% não causam aumentos adicionais nas intensidades de emissão.

Assim, para a determinação de K, Li_2CO_3 foi adicionado aos padrões de calibração e à amostra de fertilizante na concentração de 9,82%.

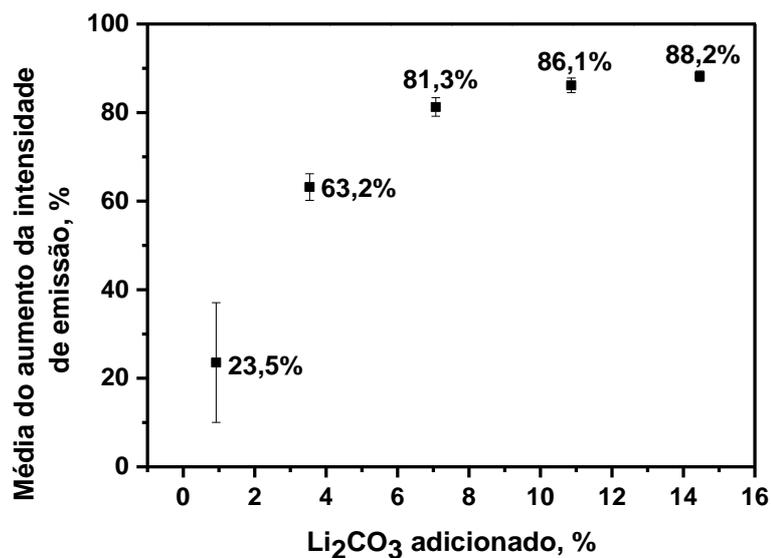


Figura 22 – Porcentagem média do aumento da intensidade das linhas de emissão em função da adição de Li₂CO₃.

Fonte: Autora.

Após a obtenção dos espectros LIBS dos padrões e da amostra, áreas sob a linha de emissão em 404,64 nm foram integradas utilizando a função de Lorentz. O teste de Grubbs foi aplicado aos valores de área obtidos com a finalidade de excluir os valores anômalos. A curva analítica obtida através de regressão linear simples das correlações entre os valores de área sob a linha selecionada e as concentrações de K é mostrada na Figura 21.

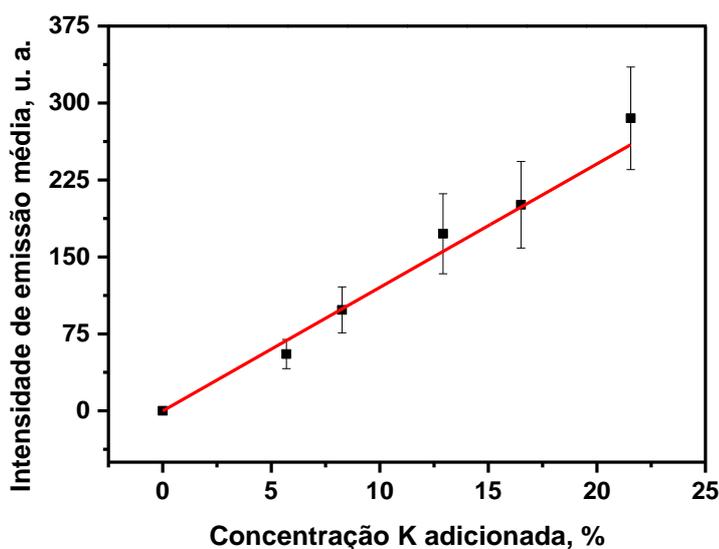


Figura 23 – Curva analítica obtida para determinação de K

Fonte: Autora.

A curva analítica apresentou um coeficiente de correlação de 0,993, sensibilidade de 12,04%, faixa linear de trabalho de 5,70% - 21,56% K, acima dessa concentração a curva passa a ser não-linear porque ocorre o fenômeno de auto-absorção. Os limites de detecção e quantificação foram 0,23% e 0,76%, respectivamente.

O método proposto foi aplicado para determinação da concentração de K em amostras de fertilizante a base de eucalipto, fibra de bananeira e casca de amendoim. Os resultados obtidos pelo método proposto bem como os valores de referência estão descritos na Tabela 8. A comparação dos valores obtidos e de referência através da aplicação do teste t indicaram que os resultados são concordantes ao nível de confiança de 95%.

Na curva de calibração compatibilizada com o biocarvão de eucalipto não foi observado efeito de matriz, como para Ca, entretanto, uma estratégia para aumentar a sensibilidade da linha de K foi usada, uma vez que a linha de K em 404,64 nm, foi a única linha referente ao elemento observada na faixa espectral de 199-631 nm. O método desenvolvido pôde ser aplicado para determinação de K em fertilizantes produzidos a partir de biomassas completamente diferentes do eucalipto.

Tabela 8 – Concentração de K (%) determinada pelo método proposto e de referência nas amostras de fertilizantes à base de resíduo de eucalipto, fibra de bananeira e casca de amendoim.

Amostra*	Concentração de K,%	
	LIBS	Método de Referência (HR-CS FAAS)
Fertilizante de eucalipto	0,82 ± 0,02*	0,81 ± 0,01
Fertilizante de amendoim	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1
Fertilizante de bananeira	8,2 ± 0,1	8,3 ± 0,2

*n=3

Fonte: Autora.

5.6 Estudo da liberação de nutrientes em água

Com o intuito de avaliar a liberação dos nutrientes, Ca e K pelos fertilizantes produzidos a base de biocarvão, um estudo bastante preliminar foi conduzido em solução aquosa sob diferentes condições de acidez. Para esse propósito, fertilizantes de biocarvão de eucalipto foram colocados em contato com as soluções de diferentes pHs durante tempos pré-estabelecidos. Na sequência, a solução era separada e seguia para determinação do teor de nutriente liberado. Os resultados dessa avaliação podem ser observados nas Figuras 23 e 24.

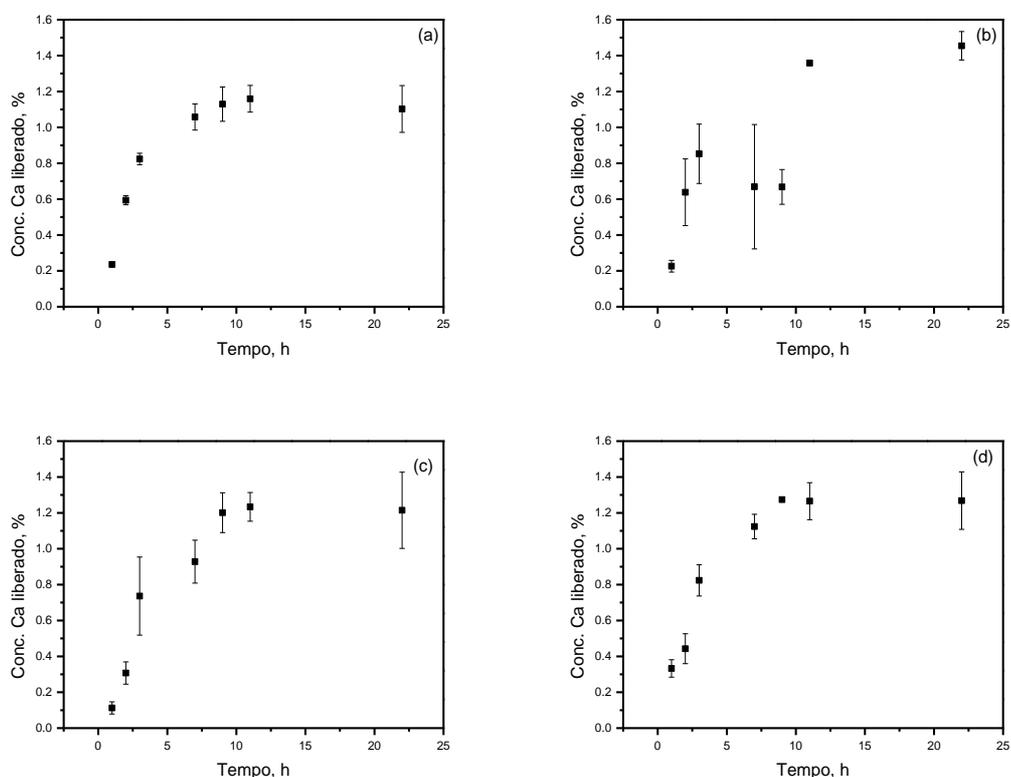


Figura 24 – Concentração em % (m/m) de Ca liberado em função do tempo (h), em soluções com diferentes pHs: 3,80 (a); 4,50 (b); 6,10 (c) e 7,60 (d).

Fonte: Autora.

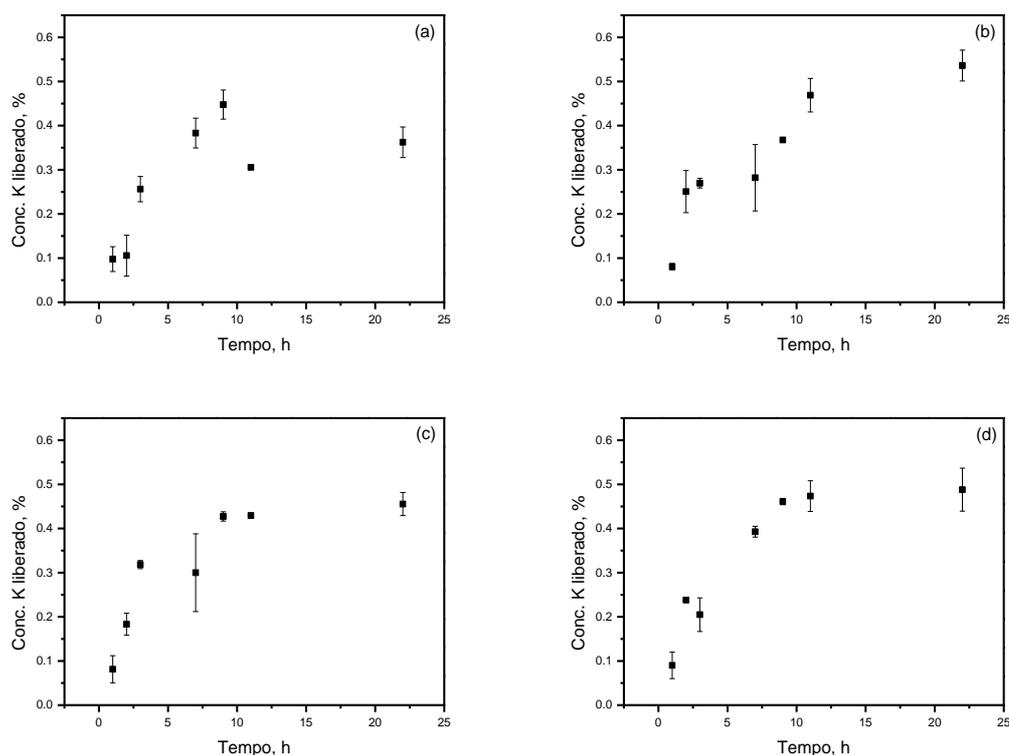


Figura 25 – Concentração em % (m/m) de K liberado em função do tempo em horas, em soluções com diferentes pHs: 3,80 (a); 4,50 (b); 6,10 (c) e 7,60 (d).

Fonte: Autora.

Os valores de pHs foram selecionados com base na faixa de variação de pHs em solos brasileiros (111). Os resultados mostram que independente do pH, os nutrientes Ca e K, do fertilizante de biocarvão de eucalipto, são liberados de forma crescente até 11 horas após o início do experimento, após esse tempo a liberação dos nutrientes tende a ser constante. Devido o fato do biocarvão funcionar como um controlador de pH em aproximadamente 8, assim pode ter ocorrido alteração de pH com o tempo. Para o fertilizante que incorporou cerca de 5,45% de Ca, a liberação até as primeiras 11 horas foi em média 1,25%, ou seja, aproximadamente, 23% do Ca incorporado foi liberado. Já o fertilizante que incorporou cerca de 0,82% K, a liberação até as primeiras 11 horas foi em média 0,42%, ou seja, aproximadamente, 51% do K incorporado. Apesar de resultados bastante preliminares, considerando as condições de contorno do experimento conduzido, há um indicativo, conforme observado por Dias e colaboradores, da potencialidade dos fertilizantes de biocarvão comportarem-se como fertilizantes de liberação gradual.

6 Conclusões

Com a criação da IBI tornou-se concreta a demanda pelo controle de qualidade de biocarvões destinados ao condicionamento solos. Assim, concluí-se que qualquer nova proposta de utilização de biocarvão para fins agrícolas necessita de controle de qualidade. No caso específico dos fertilizantes de biocarvão, o monitoramento da quantidade de nutriente incorporada, também é essencial para o desenvolvimento dos fertilizantes. Nesse contexto, o desenvolvimento dos métodos analíticos utilizando a técnica LIBS é bastante atraente, considerando a dificuldade de solubilização de carvões para análises por técnicas convencionais de determinação elementar.

A partir dessas considerações, foi avaliada a possibilidade do desenvolvimento de métodos utilizando a técnica LIBS para a determinação de Ca, K, N e P, importantes nutrientes para fertilização agrícola. Sob as condições experimentais avaliadas, os resultados indicaram a inviabilidade do desenvolvimento de métodos para determinação de N e P. Contudo, métodos analíticos para determinação de Ca e K foram desenvolvidos.

Do ponto de vista analítico, duas importantes contribuições científicas foram acrescentadas pelo desenvolvimento dos métodos analíticos para determinação de Ca e K. No caso do primeiro nutriente, observou-se que o severo efeito de matriz, ocasionado pela forma de incorporação do nutriente Ca ao biocarvão, somente pôde ser minimizado pela padronização interna. Conclui-se também, que o elemento com propriedades funcionais para a referida padronização deve ser um elemento naturalmente presente na matriz da amostra, o que de forma indireta ressalta a importância da compatibilização de matriz no método de calibração. Além disso, os resultados também evidenciaram que pré-processamentos espectrais apresentaram contribuição muito reduzidas para minimização do efeito de matriz e consequente viabilização do método analítico, sendo que o pior dos tratamentos avaliados pôde ser utilizado quando a padronização interna adequada foi aplicada. Na determinação de K não foram observados efeitos de matriz tão drásticos, como para Ca. Nesse caso, somente a compatibilização de matriz foi suficiente para viabilizar a calibração analítica. Contudo, a baixa sensibilidade das condições experimentais utilizadas conduziu ao desenvolvimento de estratégia de aumento da sensibilidade para possibilitar o desenvolvimento do método. A estratégia inédita proposta, baseou-se no conceito simples da adição à amostras e padrões de elementos facilmente ionizáveis,

com o objetivo de aumentar a densidade eletrônica e conseqüentemente a temperatura do plasma LIBS.

Os métodos desenvolvidos, os quais utilizam curva analítica compatibilizada com biocarvão proveniente de biomassa de eucalipto foram adequados para determinação dos nutrientes em fertilizantes de bicarvões, provenientes de diferentes biomassas. Esses resultados indicam a robustez da estratégia de calibração desenvolvida e a adequação dos métodos para finalidade proposta.

Finalmente, os métodos reúnem características analíticas intrínsecas ao uso da técnica LIBS como: análise direta que dispensa o pré-tratamento da amostra, eliminação da geração de resíduos químicos pós-análise, obtenção de espectros multielementares a partir de um único pulso de laser e reduzidos tempos de análise.

REFERÊNCIAS

- 1 CENTRO REGIONAL DE INFORMAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Relatório das Nações Unidas estima que a população mundial alcance os 9,6 mil milhões em 2050**. Brussels, 2016. Disponível em: <<http://www.unric.org/pt/actualidade/31160-relatorio-das-nacoes-unidas-estimaque-a-populacao-mundial-alcance-os-96-mil-milhoes-em-2050->>. Acesso em: 7 jan. 2017.
- 2 ALLISON, E. Química poderá dar a maior contribuição para solucionar desafios globais. **Agência FAPESP**, jul. 2016. Disponível em: <http://agencia.fapesp.br/quimica_podera_dar_a_maior_contribuicao_para_solucionar_desafios_globais/23502/>. Acesso em: 7 jan. 2017.
- 3 BUCKLEY, C.; CARNEY, P. The potential to reduce the risk of diffuse pollution from agriculture while improving economic performance at farm level. **Environmental Science and Policy**, v. 25, p. 118-126, 2013.
- 4 DOMINGUES, M. T. et al. Polymeric alginate microspheres containing biochar to immobilize phosphate ions. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 109-114, 2014.
- 5 MELO, C. A. et al. Enrichment of tropical peat with micronutrients for agricultural applications: evaluation of adsorption and desorption processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 1, p. 36-49, 2014.
- 6 SHAVIV, A. et al. Modeling controlled nutrient release from polymer coated fertilizers: diffusion release from single granules. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 10, p. 2251-2256, 2003.
- 7 MAEDA, S. Condicionadores de solo. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica**, abr. 2014. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/eucalipto/arvore/CONT000h0181hfh02wx7ha07d3364aqh6z16.html>>. Acesso em: 7 jan. 2017.
- 8 DIAS, D. S. et al. Torrefied banana tree fiber pellets having embedded urea for agricultural use. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2017. doi:10.1007/s10973-016-6049-7.
- 9 ÅSTRÖM, M. Abundance and fractionation patterns of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils. **Chemical Geology**, v. 175, n. 3/4, p. 249-258, 2001.
- 10 DJINGOVA, R.; IVANOVA, J. Determination of rare earth element in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cation-exchange separation. **Talanta**, v. 57, p. 821-829, 2002.
- 11 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3052: microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices**. Washington, DC: 1996. 20 p.

- 12 LAWRENCE, M. G. et al. Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS. **Applied Geochemistry**, v. 21, n. 5, p. 839-848, 2006.
- 13 IVANOVA, J. et al. On the microwave digestion of soils and sediments for determination of lanthanides and some toxic and essential elements by inductively coupled plasma source mass spectrometry. **Talanta**, v. 54, n. 4, p. 567-574, 2001.
- 14 KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J. **Microwave-enhanced chemistry: fundamentals, sample preparation, and applications**. Washington, DC: American Chemical Society, 1997. 772 p.
- 15 ANASTAS, P. T. Green chemistry and the role of analytical methodology development. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 3, p. 167-175, 1999.
- 16 SANTOS JUNIOR, D. et al. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS): fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, n. 24, p. 72-81, 2006.
- 17 PASQUINI, C. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 3, p. 463-512, 2007.
- 18 HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasmaparticle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community. **Applied Spectroscopy**, v. 64, n. 12, p. 335A-366A, 2010.
- 19 GORBATENKO, A. A. et al. Reduction of the matrix influence on analytical signal in laser-enhanced ionization spectrometry with laser sampling. **Talanta**, v. 69, n. 4, p. 1046-1048, 2006.
- 20 FERREIRA, E. C. et al. Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable laser induced breakdown spectroscopy system. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 63, n. 10, p. 1216-1220, 2008.
- 21 DUBEUX, J. C. B. et al. Nutrient cycling in warm-climate grasslands. **Crop Science**, v. 47, n. 3, p. 915-928, 2007.
- 22 MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1976. 528 p.
- 23 MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1967. 487 p.
- 24 MALAVOLTA, E. **Manual de calagem e adubação das principais culturas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1987. 496 p.

25 RADZIEMSKI, L. J. From laser to LIBS, the path of technology development. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 7, p. 1109-1113, 2002.

26 RADZIEMSKI, L.; CREMERS, D. A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: from the concept of atoms to LIBS 2012. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 87, p. 3-10, 2013.

27 WINEFORDNER, J. D. et al. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 9, p. 1061-1083, 2004.

28 BAGNATO, V. S. Os fundamentos da luz laser. **Física na Escola**, v. 2, n. 2, p. 4-9, 2001.

29 RADZIEMSKI, L. J.; CREMERS, D. A. **Laser-induced plasma and applications**. New York: Marcel Dekker, 1989. 464 p.

30 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby maser. **Nature**, v. 187, p. 493-494, 1960.

31 FORTES, F. J. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 640-669, 2013.

32 DEBRAS-GUÉDON, J.; LIODEC, N. De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments. **Comptes Rendu de l'Academie des Sciences**, v. 257, p. 3336-3339, 1963.

33 RUNGE, E. F. et al. Spectrochemical analysis using a pulsed laser source. **Spectrochimica Acta**, v. 20, p. 733-736, 1964.

34 BASOV, N. G.; KROKHIN, O. N. Conditions for heating up of a plasma by the radiation from an optical generator. **Soviet Physics JETP**, v. 19, n. 1, p. 123-125, 1964.

35 ZEL'DOVICH, Y. B.; RAIZER, Y. P. **Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena**. New York: Dover, 1965. 944 p.

36 RAIZER, Y. P. Breakdown and heating of gases under the influence of a laser beam. **Soviet Physics Uspekhi**, v. 8, p. 650-673, 1965.

37 READY, J. F. **Effects of high-power laser radiation**. New York: Academic Press, 1971. 448 p.

38 MOENKE, H.; MOENKE-BLANKENBURG, L. **Laser micro-spectrochemical analysis**. New York: Crane, Russak, 1973. 253 p.

- 39 MOENKE-BLANKENBURG, L. **Laser microanalysis**. New York: John Wiley & Sons, 1989. 304 p.
- 40 MICHEL, A. P. M. Review: applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 65, n. 3, p. 185-191, 2010.
- 41 VADILLO, J. M.; LASERNA, J. J. Depth-resolved analysis of multilayered samples by laser-induced breakdown spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, n. 8, p. 859-862, 1997.
- 42 BAUER, H. E. et al. Laser induced breakdown spectrometry with an échelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 53, n. 13, p. 1815-1825, 1998.
- 43 LAWRENZ, J.; NIEMAX, K. A semiconductor diode laser spectrometer for laser spectrochemistry. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 44, n. 2, p. 155-164, 1989.
- 44 ZAYHOWSKI, J. J. Passively Q-switched Nd:YAG microchip lasers and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303/304, p. 393-400, 2000.
- 45 DAVIES, C. M. et al. Remote in situ analytical spectroscopy and its applications in the nuclear industry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 355, n. 7/8, p. 895-899, 1996.
- 46 CASTLE, B. C. et al. Variables influencing the precision of laser-induced breakdown spectroscopy measurements. **Applied Spectroscopy**, v. 52, n. 5, p. 649-657, 1998.
- 47 CIUCCI, A. et al. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 53, n. 8, p. 960-964, 1999.
- 48 BARRETTE, L.; TURMEL, S. On-line iron-ore slurry monitoring for real-time process control of pellet making processes using laser-induced breakdown spectroscopy: graphitic vs. total carbon detection. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 56, n. 6, p. 715-723, 2001.
- 49 BUCKLEY, S. G. et al. Implementation of laser-induced breakdown spectroscopy as a continuous emissions monitor for toxic metals. **Waste Management**, v. 20, n. 5/6, p. 455-462, 2000.
- 50 PALANCO, S.; LASERNA, J. J. Full automation of a laser-induced breakdown spectrometer for quality assessment in the steel industry with sample handling, surface preparation and quantitative analysis capabilities. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, n. 10, p. 1321-1327, 2000.
- 51 ST-ONGE, L.; SABSABI, M. Towards quantitative depth-profile analysis using laser-induced plasma spectroscopy : investigation of galvanized coatings on steel. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, p. 299-308, 2000.

- 52 EPPLER, A. S. et al. Matrix effects in the detection of pb and ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 50, n. 9, p. 1175-1181, 1996.
- 53 MILES, B.; CORTES, J. Subsurface heavy-metal detection with the use of a laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) penetrometer system. **Field Analytical Chemistry & Technology**, v. 2, p. 75-87, 1998.
- 54 THERIAULT, G. A. et al. A real-time fiber-optic LIBS probe for the in situ delineation of metals in soils. **Field Analytical Chemistry & Technology**, v. 2, n. 2, p. 117-125, 1998.
- 55 CERRAI, E.; TRUCCO, R. On the matrix effect in laser sampled spectrochemical analysis. **Energia Nucleare**, v. 15, p. 581-585, 1968.
- 56 MARICH, K. W. et al. Effect of matrix material on laser-induced elemental spectral emission. **Analytical Chemistry**, v. 42, n. 14, p. 1775-1779, 1970.
- 57 SCOTT, R. H.; STRASHEIM, A. Laser induced plasmas for analytical spectroscopy. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 25, n. 7, p. 311-332, 1970.
- 58 KO, J. B. et al. On the internal standarization in optical-emission spectrometry of microplasmas produced by laser ablation of solid samples. **Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie**, v. 335, n. 7, p. 648-651, 1989.
- 59 LEIS, F. et al. Basic investigations for laser microanalysis: I. Optical emission spectrometry of laser-produced sample plumes. **Mikrochimica Acta**, v. 98, n. 4, p. 185-199, 1989.
- 60 MIZIOLEK, A. W.; PALLESCI, V.; SCHECHTER, I. **Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications**. New York: Cambridge University Press, 2006. 620 p.
- 61 NOLL, R. **Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. 543 p.
- 62 SERRANO, J. et al. Advanced recognition of explosives in traces on polymer surfaces using LIBS and supervised learning classifiers. **Analytica Chimica Acta**, v. 806, p. 107-116, 2014.
- 63 SERRANO, J. et al. Potential of laser-induced breakdown spectroscopy for discrimination of nano-sized carbon materials. Insights on the optical characterization of graphene. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 97, p. 105-112, 2014.
- 64 SANTOS, D. et al. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for cadmium determination in soils. **S Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 10, p. 1073-1078, 2009.

- 65 SANCEY, L. et al. Laser spectrometry for multi-elemental imaging of biological tissues. **Scientific Reports**, v. 4, n. 6065, 2014. doi:10.1038/srep06065.
- 66 NUNES, L. C. et al. Determination of Cd, Cr and Pb in phosphate fertilizers by laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 97, p. 42-48, 2014.
- 67 McMILLAN, N. J. et al. Geological applications of laser-induced breakdown spectroscopy. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 38, n. 3, p. 329-343, 2014.
- 68 HARMON, R. S. et al. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: a comprehensive review. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 87, p. 11-26, 2013.
- 69 LEME, F. O. et al. Effect of pulse repetition rate and number of pulses in the analysis of polypropylene and high density polyethylene by nanosecond infrared laser induced breakdown spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, p. 3598-3603, 2012.
- 70 CORREIA, P. R. M. et al. Espectrometria de absorção atômica multielementar: desafios e perspectivas. **Revista Analytica**, v. 5, n. 11, p. 52-59, 2003.
- 71 CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. **Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2013. 302 p.
- 72 SINGH, J. P.; THANKUR, S. N. **Laser-induced breakdown spectroscopy**. Amsterdam: Elsevier Science, 2007. 429 p.
- 73 JANTZI, S. C.; ALMIRALL, J. R. Characterization and forensic analysis of soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 400, n. 10, p. 3341-3351, 2011.
- 74 ABDEL-KAREEM, O. et al. Investigation of historical metal objects using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique. **AIP Conference Proceedings**, v. 1380, p. 77-86, 2011.
- 75 WIENS, R. C. et al. Pre-flight calibration and initial data processing for the chemcam laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) instrument on the mars science laboratory. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 82, p. 1-108, 2013.
- 76 STIPE, C. B. et al. Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of potassium for in-situ geochronology on Mars. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 70, p. 45-50, 2012.

77 WIELOPOLSKI, L. et al. Soil analysis based on samples withdrawn from different volumes: correlation versus calibration. **Soil Science Society of America Journal**, v. 74, n. 3, p. 812-819, 2010.

78 SHETA, S. A. et al. Surface morphology study of some Cu-Ni reference alloys using laser induced breakdown spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 173, p. 516-523, 2016.

79 MULTARI, R. A. et al. Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 50, n. 12, p. 1483-1499, 1996.

80 GONDAL, M. A. et al. The role of various binding materials for trace elemental analysis of powder samples using laser-induced breakdown spectroscopy. **Talanta**, v. 72, n. 2, p. 642-649, 2007.

81 SHI, L. et al. A novel specimen-preparing method using epoxy resin as binding material for LIBS analysis of powder samples. **Talanta**, v. 144, p. 1370-1376, 2015.

82 BRAGA, J. W. B. et al. Comparison of univariate and multivariate calibration for the determination of micronutrients in pellets of plant materials by laser induced breakdown spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 65, n. 1, p. 66-74, 2010.

83 HAO, Z. Q. et al. Acidity measurement of iron ore powders using laser-induced breakdown spectroscopy with partial least squares regression. **Optics Express**, v. 23, n. 6, p. 7795-7801, 2015.

84 FERREIRA, M. M. C. et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

85 BILGE, G. et al. Determination of Ca addition to the wheat flour by using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **European Food Research and Technology**, v. 242, n. 10, p. 1685-1692, 2016.

86 SANGHAPI, H. K. et al. Determination of elemental composition of shale rocks by laser induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 122, p. 9-14, 2016.

87 MAO, X. et al. Reduction of spectral interferences and noise effects in laser ablation molecular isotopic spectrometry with partial least square regression - a computer simulation study. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 122, p. 75-84, 2016.

88 SINGH, M. et al. Optimization of conditions for determination of Cr and Ni in steel by the method of laser-induced breakdown spectroscopy with the use of partial least squares regression. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 83, n. 3, p. 497-503, 2016.

89 GERLACH, W.; SCHWEITEZER, E. **Foundations and methods of chemical analysis by emission spectrometry**. London: Adam Hilger, 1931. 123 p.

90 FERNANDES, K. G.; MORAES, M.; GOMES NETO, J. A. Padronização interna em espectrometria de absorção atômica. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 249-252, 2003.

91 SHIRVANI-MAHDAVI, H.; SHAFIEE, P. Quantitative analysis of soil calcium by laser-induced breakdown spectroscopy using addition and addition-internal standardizations. **Measurement Science and Technology**, v. 27, n. 12, 2016. doi:10.1088/0957-0233/27/12/125502.

92 SANGHAPI, H. K. et al. Analysis of slags using laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 115, p. 40-45, 2016.

93 YAO, S. et al. Improved measurement performance of inorganic elements in coal by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with internal standardization. **Plasma Science & Technology**, v. 17, n. 11, p. 938-943, 2015.

94 SHENG, L. et al. Quantitative analysis of Fe content in iron ore via external calibration in conjunction with internal standardization method coupled with LIBS. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 31, n. 1, p. 107-111, 2014.

95 UNNIKRISHNAN, V. K. et al. Calibration based laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for quantitative analysis of doped rare earth elements in phosphors. **Materials Letters**, v. 107, p. 322-324, 2013.

96 AJAYI, A. E.; HORN, R. Modification of chemical and hydrophysical properties of two texturally differentiated soils due to varying magnitudes of added biochar. **Soil and Tillage Research**, v. 164, p. 34-44, 2016.

97 WOOLF, D. et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Current Science**, 2010. doi:10.1038/ncomms1053.

98 ATKINSON, C. J. et al. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. **Plant and Soil**, v. 337, n. 1, p. 1-18, 2010.

99 FANG, Y. et al. Biochar carbon stability in four contrasting soils. **European Journal of Soil Science**, v. 65, n. 1, p. 60-71, 2014.

100 OZÇIMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. **Renewable Energy**, v. 35, n. 6, p. 1319-1324, 2010.

101 INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. **Biochar**. Disponível em: <<http://www.biochar-international.org/>>. Acesso em: 7 jan. 2017.

- 102 THE NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST atomic spectra database lines form**. Gaithersburg, 2009. Disponível em: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html>. Acesso em: 7 jan. 2017.
- 103 CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 105-126, 1999.
- 104 KRUG, F. J. **Método de preparo de amostras**: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba, 2010. 340 p.
- 105 JANTZI, S. C. et al. Sample treatment and preparation for laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 115, p. 52-63, 2016.
- 106 KONGBONGA, Y. G. M. et al. Classification of vegetable oils based on their concentration of saturated fatty acids using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Food Chemistry**, v. 147, p. 327-331, 2014.
- 107 FROST, R. L. et al. Thermogravimetric analysis of selected group (II) carbonateminerals - implication for the geosequestration of greenhouse gases. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 95, n. 3, p. 999-1005, 2009.
- 108 SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Thomson, 2006. 1124 p.
- 109 LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. 88th ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. 2646 p.
- 110 BECHLIN, M. A. et al. A simple and fast method for assessment of the nitrogen-phosphorus-potassium rating of fertilizers using high-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 101, p. 240-244, 2014.
- 111 ROCHA, J. C.; CARDOSO, A. A.; ROSA, A. H. **Introdução a química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256 p.