

**GUILHERME ORLANDIN FERREIRA**

**DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS EMPREGANDO ÁCIDO NÍTRICO DILUÍDO  
EM SISTEMA DE DIGESTÃO COM FRASCO FECHADO E AQUECIMENTO  
CONDUTIVO PARA ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS INORGÂNICAS**

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

**Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto**

**Co-orientador: Prof. Dr. Alex Virgilio**

ARARAQUARA  
2023

F383d

Ferreira, Guilherme Orlandin

Decomposição de amostras empregando ácido nítrico diluído em sistema de digestão com frasco fechado e aquecimento condutivo para análises espectroscópicas inorgânicas / Guilherme Orlandin Ferreira. -- Araraquara, 2023  
53 f. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: José Anchieta Gomes Neto

Coorientador: Alex Virgílio

1. Método de decomposição. 2. Preparo de amostras (Química). 3. Ácido nítrico.  
4. Aquecimento por microondas. 5. Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

## **IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA**

Este projeto inovou em análises espectroquímicas de amostras agroindustriais. O digestor Simplify, com digestão fechada e aquecimento condutivo usando ácido nítrico diluído, foi aplicado em análises inorgânicas de materiais vegetais e solos determinando seus macros e micronutrientes por ICP-OES. obteve exatidões que variaram de 28-104%, mostrando eficácia na preparação para análise por ICP-OES.

## **POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH**

This project brought innovation to spectrochemical analyses of agroindustrial samples. The Simplify digester, employing closed digestion and conductive heating with diluted nitric acid, was applied in inorganic analyses of plant materials and soils, determining their macro and micronutrients through ICP-OES. It achieved accuracies ranging from 28-104%, showcasing effectiveness in sample preparation for ICP-OES analysis.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

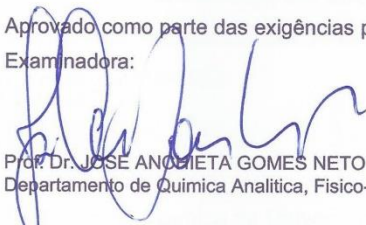
**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:** "Decomposição de amostras empregando ácido nítrico diluído em sistema de digestão com frasco fechado e aquecimento condutivo para análises espectroscópicas inorgânicas"

**AUTOR:** GUILHERME ORLANDIN FERREIRA

**ORIENTADOR:** JOSE ANCHIETA GOMES NETO

**COORIENTADOR:** ALEX VIRGILIO

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

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

Dr. ALAN LIMA VIEIRA (Participação Virtual)  
Vert – Indústria Química

Prof. Dr. PAULO CLAIRMONT FEITOSA DE LIMA GOMES (Participação Virtual)  
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 13 de dezembro de 2023

# **Guilherme Orlandin Ferreira**

## **1. Dados Pessoais**

Data de nascimento: 27/03/1996

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Araraquara-SP

Nome do pai: Antônio Geraldo Ferreira

Nome da mãe: Monica Cristina Orlandin Ferreira

## **2. Formação acadêmica**

Graduação: Bacharelado em Química

Universidade Estadual de Londrina – UEL, Londrina-PR.

Período: 2016-2022

Mestrado: Química

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

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto.

Co-orientador: Prof. Dr. Alex Virgílio.

## **3. Participação em eventos científicos**

IV CONDEQUI – Congresso Online Nacional de Química (35 horas), realizado no período de 27 a 30 de abril de 2022

16<sup>th</sup> Rio Symposium on Atomic Spectrometry (16<sup>th</sup> RSAS) realizado no período de 28 a 30 de novembro de 2023

## DEDICATÓRIA

Ao meu pai **Antônio**, a minha mãe **Monica**, a minha namorada **Anielle** e aos meus irmãos **Tamires** e **Felipe**, por todo apoio, carinho e suporte em toda esta jornada e na vida, por isso lhes dedico este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus por tudo que vem acontecendo na minha vida.

Aos meus pais, Antônio Geraldo Ferreira e Monica Cristina Orlandin Ferreira, e aos meus irmãos, Felipe Orlandin Ferreira e Tamires Orlandin Ferreira por todo carinho, compreensão, incentivo, amor e suporte para que eu pudesse chegar onde eu tanto sonhei e continuo sonhando.

A minha namorada e futura esposa Anielle Bergamo, por ter me dado todo apoio, suporte e amor não só nesta etapa que esta prestar a se encerrar, mas também em todo nosso caminho percorrido juntos até aqui.

Ao Prof. Dr. José Anchieta pela orientação, por ter aceitado me orientar durante esta etapa da minha vida, pelo exemplo de profissionalismo, oportunidade de crescimento profissional e pessoal, paciência e apoio.

Ao Prof. Dr. Alex Virgilio por sua co-orientação e contribuição durante todo o desenvolvimento das atividades de mestrado, além da paciência e incentivo.

Aos meus amigos que me acompanham desde sempre Matheus, João, Alexandre Morais, Alexandre de Melo e Leonardo pela ajuda, companheirismo e amizade.

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

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

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

**A todos o meu sincero, muito obrigado!**

## RESUMO

Este projeto teve como objetivo o desenvolvimento de novas aplicações em análises espectroquímicas para amostras de interesse alimentício e agroindustrial. O sistema de digestão com frasco fechado e aquecimento condutivo (CHDS) (do inglês, *Conductively Heated Digestion System*) foi recentemente construído e aplicado para amostras de tecidos vegetais, carnes, leite, chocolate e café empregando ácido nítrico concentrado. O presente sistema trata-se de um protótipo comercial nomeado Simplify utilizado para novas aplicações em análises elementares inorgânicas de materiais vegetais e solos empregando ácido diluído. O desempenho do método de preparo de amostra foi avaliado para digerir amostras de materiais de referência certificados de folha de maçã, *Brachiaria brizantha* e solo para posteriormente determinar os macronutrientes (Ca, K, Mg, P e S) e micronutrientes (Fe, Mn e Zn) por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Comparativamente, todas as amostras também foram analisadas após a digestão em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas (MW-AD). Os resultados obtidos, tendo os valores certificados como referência, apresentaram recuperações de 74 a 104% para Simplify e 72 a 117% para MW-AD para os vegetais, enquanto para o solo apresentou a variação de 21 a 88% para Simplify e de 14 a 96% para MW-AD. Ademais, a eficiência de digestão também foi avaliada pela determinação do teor de carbono residual (RCC), em que os dois métodos de decomposição de amostras apresentaram valores semelhantes. A combinação do digestor Simplify com ácidos diluídos foi eficiente para preparar amostras de plantas e apresentou dificuldades na extração completa de K na amostra de solo para análise por ICP-OES, demonstrando que também pode ser utilizado para outras técnicas espectroscópicas voltadas a análises elementares.

**Palavras-chaves:** Aquecimento condutivo em frasco fechado. Digestão com ácido diluído. CHDS. Simplify. ICP-OES.

## ABSTRACT

This project aimed the development of new applications in spectrochemical analysis of food and agro-industrial samples. The closed-vessel digestion system with conductive heating (CHDS) was recently built and applied to samples of plant tissues, meat, milk, chocolate, and coffee, using concentrated nitric acid. The present commercial prototype system named Simplify was used in new applications for inorganic elemental analysis of plant materials and soils using diluted acid. The performance of the sample preparation method was evaluated by digesting samples of certified reference materials of apple leaves, *Brachiaria brizantha*, and soil, followed by the determination of macro and micronutrients (Mg, K, Ca, P, Mn, S, Cu, Zn, and Fe) by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Comparatively, all samples were also analyzed after digestion in a closed system assisted by microwave radiation (MW-AD). The results obtained, with certified values as reference, showed recoveries from 74 to 104% for Simplify and from 72 to 117% for MW-AD for vegetables, while for soil, the variations were in the 21-88% (Simplify) and 14 -96% (MW-AD) ranges. Additionally, the digestion efficiency was also evaluated by determining the residual carbon content (RCC), and both sample decomposition methods showed similar values. The combination of Simplify and diluted acids proved to be efficient in preparing plant and soil samples for analysis by ICP-OES, demonstrating its potential for other spectroscopic techniques used for elemental analysis.

**Keywords:** Closed-vessel conductively heated. Diluted acid. CHDS. Simplify. ICP-OES.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Parâmetros instrumentais otimizados do ICP-OES para determinação dos macros e micronutrientes.....	33
<b>Tabela 2.</b> Programa de aquecimento para digestão das amostras em Simplify.....	33
<b>Tabela 3.</b> Programa de aquecimento para digestão das amostras em MW-AD.....	34
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros de desempenho associados as curvas analíticas obtidas por ICP-OES.....	35
<b>Tabela 5.</b> Resultados (média ± desvio padrão) (porcentagem de exatidão) da determinação (n = 3) de Cu, Zn, Fe, Mg, K, Ca, P e Mn em CRMs empregando ICP-OES e Simplify em três condições de HNO <sub>3</sub> : 14 mol L <sup>-1</sup> , 7 mol L <sup>-1</sup> e 3,5 mol L <sup>-1</sup> .....	37
<b>Tabela 6.</b> Resultados (média ± desvio padrão) (porcentagem de exatidão) da determinação (n = 3) de Cu, Zn, Fe, Mg, K, Ca, P e Mn em CRMs empregando ICP-OES e MW-AD em três condições de HNO <sub>3</sub> : 14 mol L <sup>-1</sup> , 7 mol L <sup>-1</sup> e 3,5 mol L <sup>-1</sup> .....	40
<b>Tabela 7.</b> Resultados (média ± desvio padrão) para a determinação (n = 3) de S (mg kg <sup>-1</sup> ) obtidas por ICP-OES empregando Simplify e MW-AD.....	43
<b>Tabela 8.</b> Comparação entre os valores obtidos (média ± desvio padrão) pelos métodos de digestão pelo digestor Simplify e a faixa de concentração (mg kg <sup>-1</sup> ) da porção extraível pelos métodos USEPA 200.7 e 3050B em NIST 2709a <i>San Joaquin Soil</i> .....	44
<b>Tabela 9.</b> Teor de carbono residual nos digeridos (n = 3) de materiais certificados utilizando o Simplify e MW-AD.....	45
<b>Tabela 10.</b> Limites de detecção e quantificação obtidos pelo método proposto digestor Simplify e comparativo (MW-AD) .....	47

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática de um equipamento de ICP-OES.....	16
<b>Figura 2.</b> Representação de uma tocha de ICP-OES e os processos físicos que o aerossol sofre ao ser introduzido no plasma.....	19
<b>Figura 3.</b> Representação de um arranjo sistemático ótico com prisma de Littrow e grade Echelle de um espectrômetro sequencial.....	20
<b>Figura 4.</b> Configuração com modo de observação radial do plasma.....	21
<b>Figura 5.</b> Configuração com modo de observação axial do plasma.....	22
<b>Figura 6.</b> Primeira versão do CHDS com frascos de borossilicato.....	28
<b>Figura 7.</b> Segunda versão do CHDS com frascos de quartzo.....	29
<b>Figura 8.</b> Terceira versão do CHDS com frascos de quartzo.....	30
<b>Figura 9.</b> Quarta versão do CHDS nomeado simplify com frascos de quartzo.....	31
<b>Figura 10.</b> Correlação entre os valores de exatidão obtidos pelo MW-AD e os valores obtidos pelo Simplify para ( ■ ) $\text{HNO}_3$ 14 mol $\text{L}^{-1}$ , ( ■ ) $\text{HNO}_3$ 7 e ( ■ ) $\text{HNO}_3$ 7 mol $\text{L}^{-1}$ nas amostras de <i>Brachiaria brizantha</i> (a), Apple leaves (b) e San Joaquin soil (c). Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.....	41

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	<b>12</b>
<b>2. Revisão bibliográfica</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente</b> .....	<b>14</b>
2.1.1 Sistema de introdução de amostras .....	16
2.1.2 Plasma.....	18
2.1.3 Arranjos dos espectrômetros .....	19
<b>2.2. Preparo de amostras</b> .....	<b>22</b>
2.2.1 Decomposição por via seca em forno mufla .....	23
2.2.2. Digestão de amostras por via úmida: sistemas abertos e fechados. ...	23
2.2.2.1. Digestão assistida por radiação micro-ondas. ....	25
2.2.2.2. Digestão utilizando ácidos diluídos.....	26
<b>2.3. O CHDS</b> .....	<b>27</b>
<b>3. Objetivos</b> .....	<b>31</b>
<b>4. Metodologia</b> .....	<b>32</b>
4.1. Amostras, reagentes e instrumentação.....	32
4.2. Digestão em Simplify .....	33
4.3. Digestão em MW-AD .....	34
<b>5. Resultados e discussão</b> .....	<b>35</b>
5.1 Determinação de macronutrientes e micronutrientes .....	35
5.2. Teor de carbono residual dos digeridos .....	46
5.3. Limite de detecção e limite de quantificação.....	47
<b>6. Conclusão</b> .....	<b>50</b>
<b>7. Referências</b> .....	<b>51</b>

## 1. Introdução

A análise química de plantas e solos é utilizada para determinação de seu estado nutricional e monitoramento de eventuais deficiências de minerais e nutrientes. Essa ferramenta busca otimizar a produção em larga escala e em alguns casos, quando necessário, adequar a utilização de fertilizantes.<sup>1</sup>

Dentre os principais macronutrientes monitorados em análises quando envolvem plantas e solos estão Ca, Mg, K, Cu, Fe, Mn e Zn, os quais são de uma maneira geral analisados empregando a espectrometria de absorção atômica em chama com fonte de linha (LS FAAS) ou espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).<sup>2,3</sup>

Apesar da simplicidade e do menor custo, a técnica LS FAAS apresenta algumas limitações quando comparada a ICP-OES, como uma menor faixa de detecção, apresentando uma menor sensibilidade, limitando a determinação de elementos em concentrações mais baixas. Ademais, a LS FAAS requer análises individuais para cada elemento, demandando mais tempo e recurso, o que não acontece no ICP-OES que é capaz de determinar múltiplos elementos simultaneamente, gerando um ganho na frequência analítica. Com isso, pensando-se em escala industrial com alta demanda e uma variedades de analitos a técnica mais interessante a se utilizar é a ICP-OES. Entretanto, vale ressaltar que se trata de uma técnica necessita de um operador qualificado e suas análises são de alto custo quando comparada ao LS FAAS.<sup>4-6</sup>

Em sua grande maioria, as técnicas espectroanalíticas necessitam da conversão da amostra de seu estado sólido para a forma de soluções a fim de viabilizar sua introdução no instrumento. A amostra geralmente é convertida por meio de decomposições por via seca (forno mufla) ou via úmida.<sup>6</sup>

Os métodos de digestão via úmida são divididos em duas vertentes, em sistemas abertos e fechados. Os sistemas abertos apresentam alta simplicidade e acessibilidade. Todavia, apresentam possíveis perdas de analitos por volatilização e contaminação externa que podem ser desde contato com o manuseador até com o meio exposto. Já a digestão em sistemas fechados teve como um dos primeiros procedimentos o método de Carius, que foi desenvolvido em 1860 e consistia em

fornecer calor para um tubo de vidro selado contendo amostra e  $\text{HNO}_3$ . Esse procedimento proporcionava o aumento da pressão interna no frasco, devido aos gases gerados pela decomposição. Mesmo com sua eficiência o método apresentou limitações quando empregado para matrizes orgânicas, além de apresentar riscos. Com os avanços nas pesquisas envolvendo as digestões por via úmida em sistemas fechados, recentemente foi evidenciado que a utilização de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  juntos em um sistema, ocasiona na parte superior do frasco (de temperatura mais baixa) a regeneração do ácido nítrico, em que o ácido regenerado consegue continuar o processo de oxidação e, em sistema fechado, incrementa a segurança do processo pois reduz a pressão interna do frasco, evitando acidentes.<sup>7-9</sup>

A utilização de ácidos minerais oxidantes concentrados se torna necessária para a decomposição total de amostras orgânicas. No entanto, ao olhar da Química Verde, ácidos diluídos têm ganhado cada vez mais notoriedade, pois apresentam a diminuição de impactos ao meio ambiente, um menor teor de acidez final dos digeridos e baixos brancos analíticos, alcançando limites de detecção e quantificação mais baixos.<sup>8,9</sup>

Por contornar os problemas apresentados na digestão em sistema abertos, a digestão em frascos fechados assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) é preferencialmente adotada em digestões por via úmida. No entanto, trata-se de equipamentos de alto custo de aquisição e manutenção, o que se torna uma limitação para laboratórios de pequeno/médio porte.<sup>10,11</sup>

Um novo sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frasco fechado (CHDS) do inglês *Conductively Heated Digestion System*, foi desenvolvido com o intuito de apresentar uma alternativa de alta eficiência e baixo custo. Tal sistema suporta digestões sob altas temperaturas e médias pressões, tendo a regeneração do ácido nítrico durante o processo de digestão, por conseguinte da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e um gradiente de temperatura no tubo. Esse sistema já foi avaliado em análises de diferentes amostras, como plantas, carnes, farinhas, chocolate em pó, leite em pó e café solúvel, tendo os trabalhos realizados apresentado excelentes resultados e se demonstrado ser uma abordagem promissora.<sup>11-13</sup>

A motivação no desenvolvimento desse trabalho se dá pela recente disponibilidade comercial do instrumento de CHDS nomeado Simplify e de seu potencial para preparar outras classes de amostras em ácido diluído ainda não foi amplamente explorado.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

Na década de 1859, o físico Gustav Robert Kirchoff notou que os elementos químicos têm o potencial de absorver radiação eletromagnética (luz) que eles mesmos emitem. Com os conhecimentos adquiridos por Kirchoff e juntamente com o químico Robert Bunsen, desenvolveram a espectroscopia analítica moderna.<sup>14</sup>

Os primeiros espectrômetros de emissão atômica com possibilidade de quantificação de alguns metais foram construídos em 1920. No entanto, nos 40 anos posteriores à data dos primeiros espectrômetros não houve grandes avanços em seu desenvolvimento. Por volta de 1960, teve-se o surgimento do plasma com acoplamento indutivo (ICP) como fonte de excitação, resultando em grandes avanços para espectrometria de emissão óptica.<sup>14</sup>

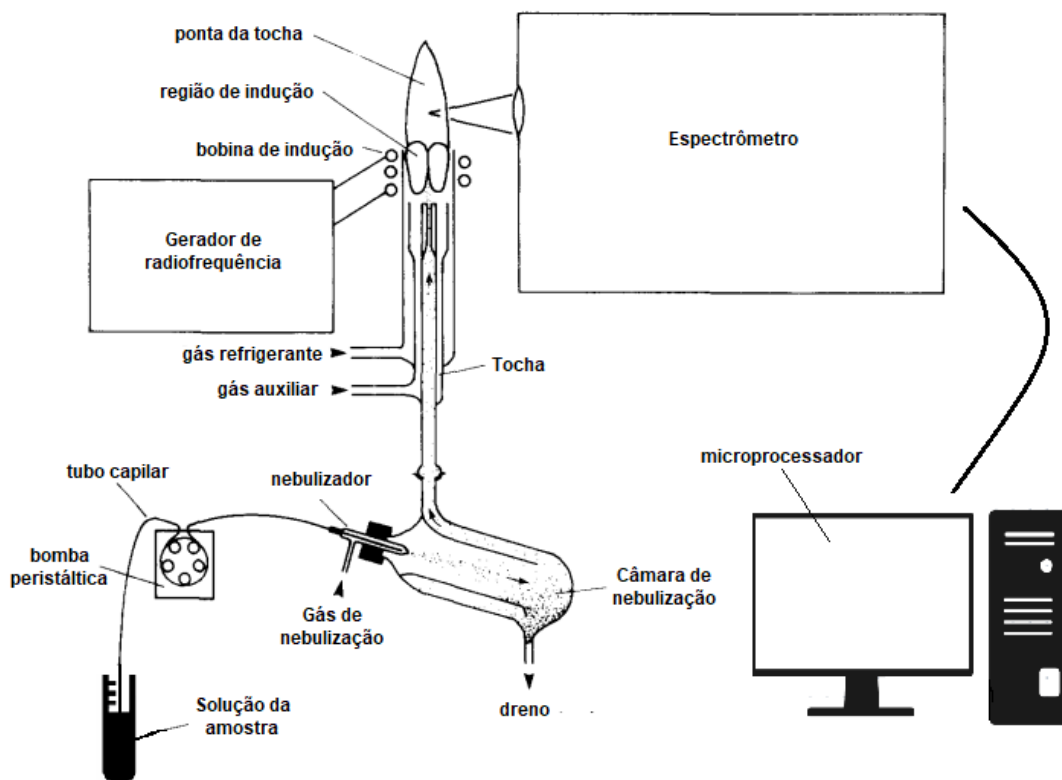
A espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado tem como princípio fornecer energia a um elétron da camada mais externa de um átomo, promovendo-o de um estado de menor energia para um de maior energia, quando retorna para o seu estado de menor energia o átomo emite a radiação eletromagnética. Do ponto de vista da mecânica quântica, podem ser entendidas como o deslocamento de pequenas partículas, os fótons. Quantidades discretas de energias radiantes (quantum,  $E = h \cdot \nu$ ) quando absorvidas pelos átomos promovem elétrons de um nível de energia fundamental para um nível excitado. Esses elétrons quando retornam aos seus estados de energias iniciais emitem energia radiante ( $h \cdot \nu$ ).<sup>14</sup>

A radiação emitida depende da diferença de energia entre o estado excitado e o estado inicial, sendo proporcional à frequência ( $\nu$ ) e a constante de Plank (**h**). A frequência pode ser substituída pela velocidade da luz ( $c$ ) dividida pelo comprimento de onda ( $\lambda$ ), desta forma fica evidente que a energia liberada é inversamente proporcional ao comprimento de onda, como exibido na Equação 1. Cada elemento contém uma configuração eletrônica particular, por conseguinte, cada elemento terá um espectro de emissão único, composto por vários comprimentos de onda de emissão.<sup>14</sup>

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{(Equação 1)}$$

A radiação eletromagnética emitida por um átomo ou íon excitado pode ser detectada entre a região do ultravioleta até o infravermelho próximo (185 a 850 nm). Entretanto, comprimentos de ondas menores que 200 nm são absorvidos por moléculas de oxigênio e inferiores a 160 nm são absorvidos pelo quartzo. Os átomos também podem emitir radiação eletromagnética com elevados comprimentos de onda (> 900nm), porém apresentam uma menor intensidade.<sup>14,15</sup>

Um espectrômetro de emissão óptica geralmente é constituído por um sistema de introdução de amostras, fonte de atomização e excitação dos átomos, espectrômetro e um microprocessador como demonstrado na Figura 1.<sup>14</sup>



**Figura 1** - Representação esquemática de um equipamento de ICP-OES.

**Fonte:** Adaptado de Jarvis e Jarvis.

### 2.1.1. Sistema de introdução de amostras

A introdução de amostra é uma das etapas determinantes da análise. Geralmente a introdução da amostra em ICP OES é na forma líquida, a amostra é convertida em um aerossol e direcionada ao centro do plasma. A conversão da amostra em aerossol é feita por um sistema de nebulização que é constituído por um nebulizador e uma câmara de nebulização. Somente gotas menores que  $10\ \mu\text{m}$  são transportados com eficiência para o plasma, as gotas maiores são condensadas na câmara de nebulização e descartadas por um dreno. Os modelos geralmente utilizados de nebulizadores são os pneumáticos e o ultrassônico.<sup>14,17,18</sup>

Os nebulizadores ultrassônicos são constituídos por um transdutor piezoelétrico que oscila em uma frequência que varia entre 1 e 10 MHz. Tal nebulizador pode chegar a uma eficiência de até 20%, quando comparado ao nebulizador pneumático pode apresentar uma sensibilidade até quatro vezes maior.

No entanto, por apresentar um excesso de água no aerossol, pode extinguir o plasma, sendo necessário a utilização de um sistema de dessolvatação do aerossol. O sistema de dessolvatação do aerossol refrigera o aerossol, condensando o excesso de água antes da introdução ao plasma. Mesmo com o ganho de sensibilidade, o sistema é de alto custo e apresenta uma limitação relacionada com o efeito de memória.<sup>14,17</sup>

Os nebulizadores pneumáticos podem ser apresentados de várias formas, sendo o nebulizador concêntrico de Meinhard o mais utilizado. Tal nebulizador utiliza de uma vazão de argônio de 0,5 a 1,5 L min<sup>-1</sup>, apresentando uma eficiência de até 2%. O fluxo de argônio ao sair da ponta do nebulizador se expande rapidamente e cria à frente do capilar central uma zona de baixa pressão, capaz de aspirar a amostra sem o uso de uma bomba peristáltica, conhecido como efeito de Venturi. No entanto apresenta uma desvantagem quando a solução apresenta um teor de sólidos dissolvidos superior a 0,25% m/v, resultando no entupimento do capilar de passagem da amostra. Quando a amostra contém uma alta quantidade de sólidos dissolvidos é indicado o uso de nebulizadores de fluxo cruzado (cross flow).<sup>18</sup>

Para ter uma melhor precisão das medidas efetuadas, utiliza-se uma bomba peristáltica, que é responsável por conduzir a amostra até o nebulizador. Notou-se que melhores resultados são obtidos com a utilização da bomba peristáltica, principalmente para introdução de amostras com viscosidade e/ou densidade diferente.<sup>18</sup>

Existem alguns modelos de câmara de nebulização, em que no geral utilizam-se mais as câmaras de nebulização de duplo passo e ciclônica. A câmara de nebulização pode ser avaliada de acordo com a sua capacidade de separar o aerossol, homogeneidade, tamanho das gotículas selecionadas, facilidade de limpeza (efeito de memória) e estabilidade a pressão e temperatura.<sup>18</sup>

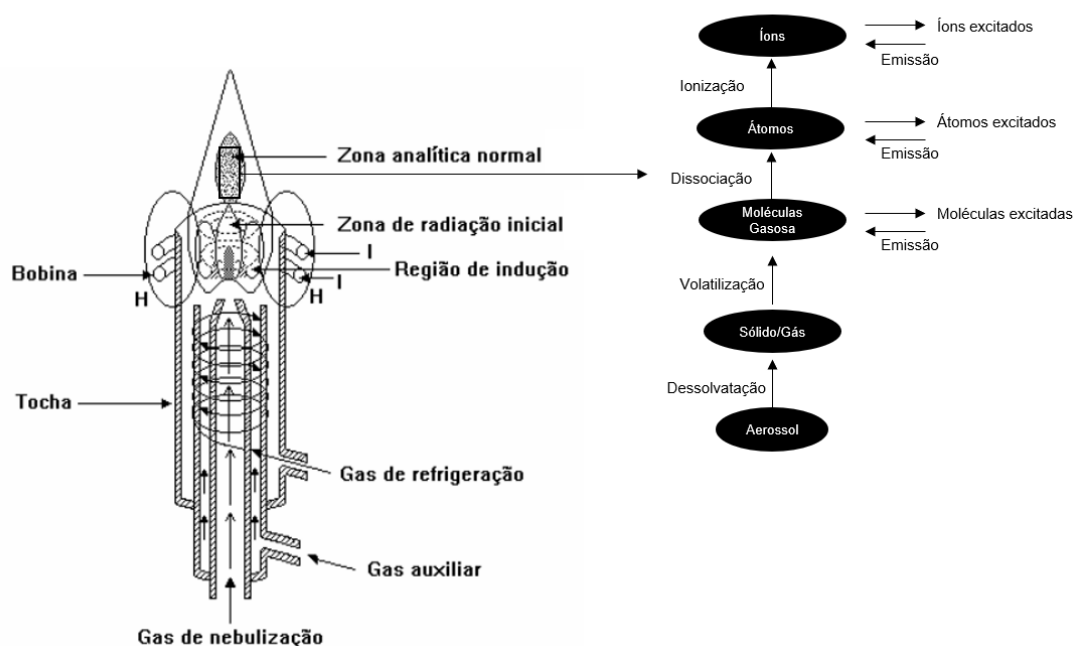
### 2.1.1. Plasma

O plasma é um gás parcialmente ionizado tendo um equilíbrio de cargas negativas e positivas, sendo considerado macroscopicamente neutro. O plasma pode ser produzido a partir de uma descarga em uma corrente de gás inerte (argônio), exposto a um aquecimento por indução em uma tocha de quartzo localizada dentro de uma bobina de indução ligada a um gerador de radiofrequência, operando com frequência e potenciais recomendados.<sup>17</sup>

A bobina de indução é responsável por manter o plasma devido ao acoplamento da radiofrequência (RF), o qual a frequência usada em plasma pode variar entre 27 e 40 MHz, enquanto a potência pode variar entre 800 e 1500W. Quando aplicado uma corrente elétrica na bobina de indução um campo elétrico oscilante é gerado. Por esse campo gerado passa o argônio que gera o plasma, tendo seu início através de uma bobina de Tesla que libera uma descarga elétrica na região de entrada do argônio da tocha, fazendo com que uma fração do argônio seja ionizada, tornando o mesmo condutivo, antes que chegue ao campo magnético. Quando chegam ao campo magnético, os elétrons e íons contidos no gás são forçados a seguir um percurso anulares e aleatórios dentro da tocha (na região circundada pela bobina de indução), tendo então muitos choques e aquecimento por colisões entre as espécies existentes. Os átomos de argônio neutros que são introduzidos de forma ininterrupta no plasma sofrem colisões com as partículas carregadas que se movem no plasma, tendo um acréscimo na temperatura. A transferência de energia entre as espécies presentes também ocorre, resultando na ionização do Ar e assegurando a continuidade do plasma. Com as colisões e outros processos descritos anteriormente o plasma pode atingir temperaturas de 6.000 a 10.000 K, capaz de fazer a vaporização, dissociação, atomização, ionização e promover a excitação dos constituintes da amostra garantido na maioria das vezes a excitação e/ou ionização da maioria dos elementos presentes.<sup>17</sup>

O aerossol é sujeito a uma série de processos físicos ao ser introduzido ao plasma como esquematizado na Figura 2. Inicialmente gotículas de aerossol de tamanhos uniformes são dessolvatadas no plasma devido à alta temperatura exposta. A volatilização das partículas sólidas após a dessolvatação gera moléculas em estado gasoso e a dissociação dos compostos resulta em átomos livres. Posteriormente,

essas espécies podem sofrer excitação e/ou ionização, de modo que as espécies excitadas são capazes de emitir radiação.<sup>14,17,18</sup>

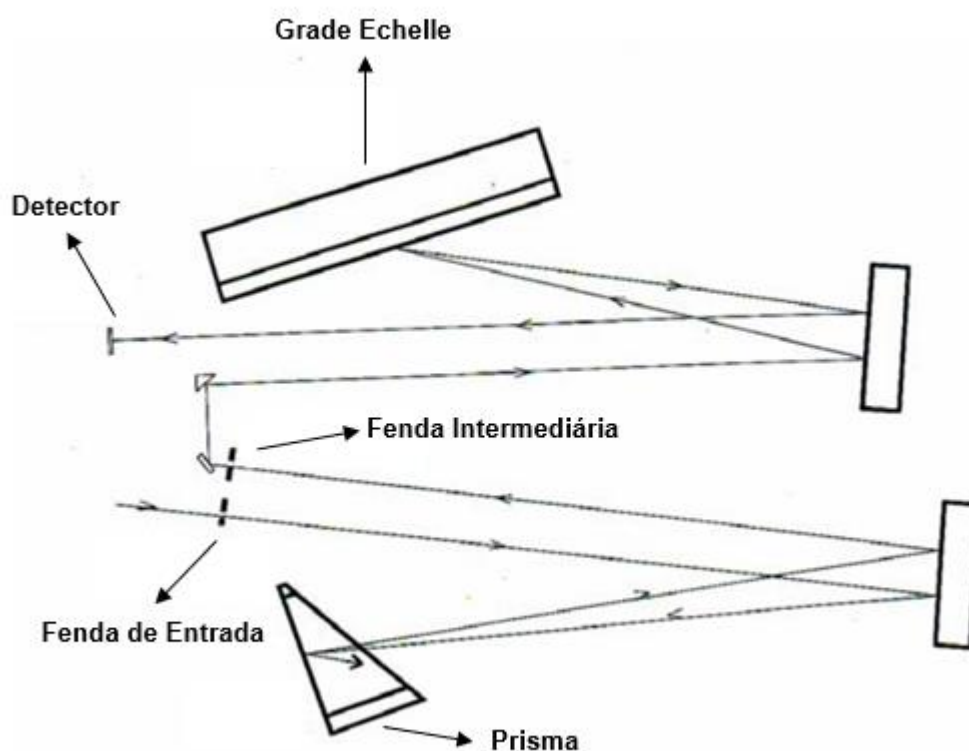


**Figura 2** - Representação de uma tocha de ICP-OES e os processos físicos que o aerossol sofre ao ser introduzido ao plasma. **Fonte:** Adaptado de Jarvis et al.

### 2.1.1. Arranjos dos espectrômetros

Para a quantificação dos elementos químicos é necessário a utilização de um espectrômetro para que o mesmo colete as emissões provenientes de átomos e íons excitados da região analítica do plasma. O espectrômetro é responsável por realizar a separação dos comprimentos de onda do feixe de radiação e direcioná-los ao detector. No espectrômetro, o feixe de radiação emitida é conduzido ao sistema óptico do espectrômetro, constituído de uma fenda de entrada que seleciona a radiação que preenche a fenda, a qual deve ser alinhada para focalizar a região de interesse do plasma, onde a intensidade de emissão do analito é maior e a do sinal de fundo seja menor. Um espelho colimador é necessário para produzir um feixe paralelo que atinge o elemento dispersivo (grade, rede ou prisma) que separa as radiações por comprimento de onda.<sup>10</sup> Os espectrômetros de ICP-OES classificados como simultâneos apresentam policromadores e podem medir todos os comprimentos de onda ao mesmo tempo. Outros arranjos podem medir os comprimentos de onda sequencialmente, sendo um exemplo desse arranjo mostrado na Figura 3, onde nota-

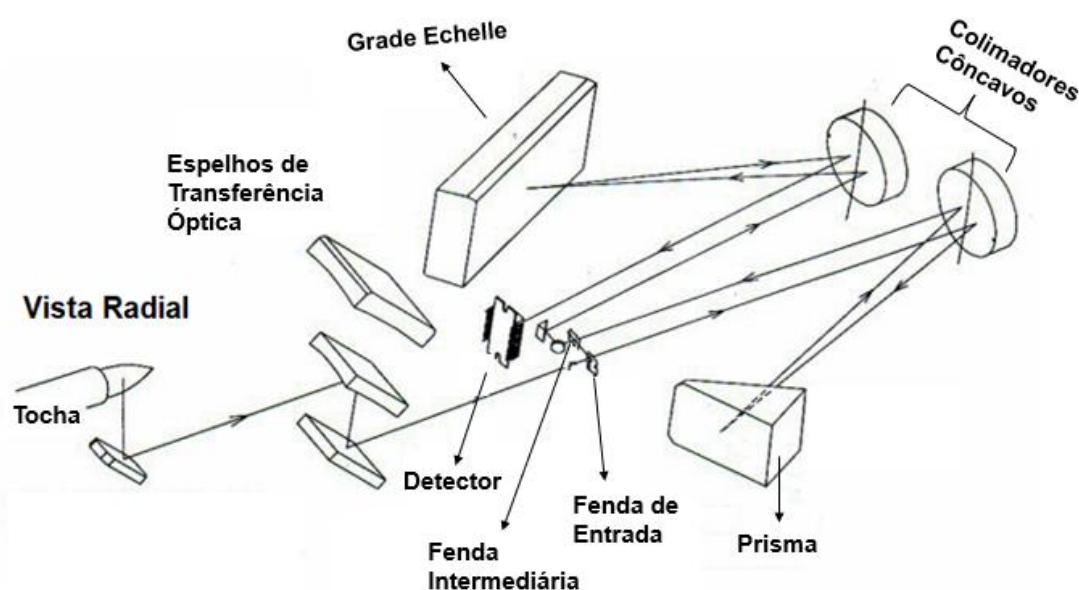
se, a radiação emitida pelo plasma passa inicialmente pela fenda de entrada do monocromador. O monocromador descrito na imagem possui dois dispositivos de dispersão: uma grade de difração Echelle e um prisma baseado na configuração de Littrow. O comprimento de onda é selecionado graças ao poder de rotação simultâneo do prisma e da grade Echelle que permitem então decompor o espectro de radiação incidente e então isolar o comprimento de onda de interesse. A grade Echelle gera um arranjo bidimensional do espectro e as diferentes ordens espectrais são separadas pelo prisma, gerando uma melhor resolução, minimizando a superposição de linhas e por conseguinte a diminuição da interferência espectral.<sup>17,18</sup>



**Figura 3** - Representação de um arranjo sistemático óptico com prisma de Littrow e grade Echelle de um espectrômetro sequencial. **Fonte:** Adaptado de referência 19.

No ICP-OES normalmente utiliza-se as linhas de emissão na região entre 190 e 450 nm do espectro eletromagnético, sendo necessário a otimização para que os espectrômetros operem nessas regiões. No entanto, na região entre 160 e 190 nm, as radiações eletromagnéticas são facilmente absorvidas por componentes do ar, sendo necessário então purgar a parte ótica do espectrômetro com gás ( $N_2$  ou Ar), ou então remover o ar com um sistema que produz vácuo.<sup>20</sup>

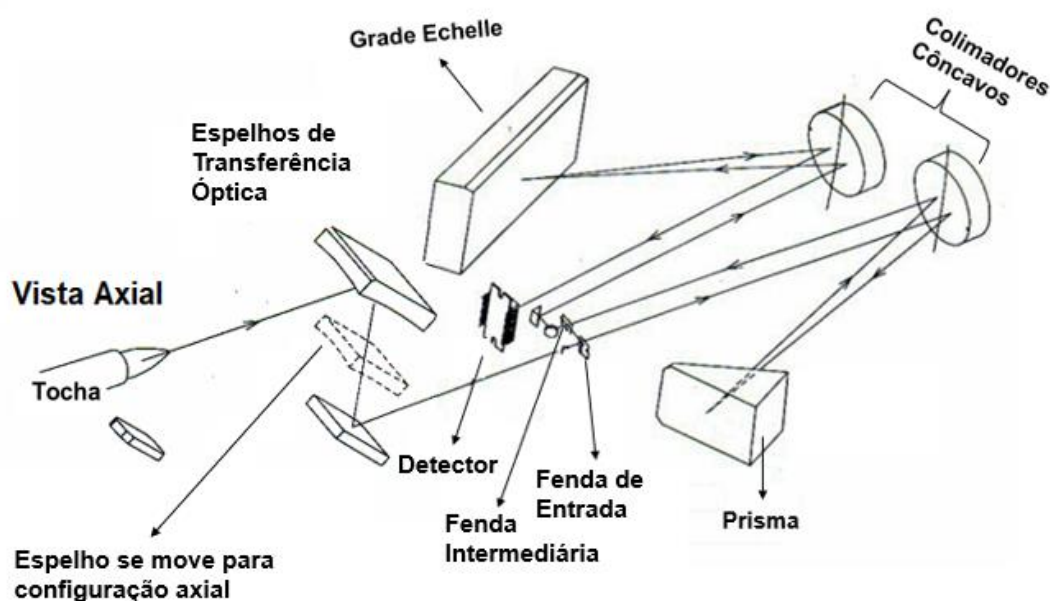
Os sinais de emissão provenientes do plasma podem ser coletados de duas maneiras, sendo elas a forma radial ou axial. Quando a visão é na forma radial, apenas uma pequena fração da radiação é focalizada, a qual está disposta de maneira perpendicular em relação ao canal central do plasma (na zona analítica normal), demonstrado na Figura 4. A configuração radial apresenta algumas vantagens como a possibilidade de variar a altura de observação do plasma, podendo ser ajustada em função da região de menor interferência e/ou maior intensidade de emissão das espécies de interesse, tal configuração é recomendada quando utiliza-se amostras de matrizes complexas.<sup>20,21</sup>



**Figura 4** – Configuração com vista de observação radial do plasma. **Fonte:** Adaptado de referência 19.

Na configuração axial é possível observar a região central do plasma, a qual está localizada no mesmo eixo da tocha. Um modelo da configuração com vista axial é demonstrado na Figura 5.<sup>20,21</sup> A troca do modo de observação é feita pela mudança automática dos espelhos do caminho óptico. Em alguns modelos de espectrômetros, o plasma é visto radialmente quando a tocha é posicionada verticalmente e é visto axialmente quando está posicionada horizontalmente, quando o aparelho é exposto a tais configurações uma única vista de observação é possível. A configuração axial é a mais sensível quando comparado a radial, em torno de 5 a 10 vezes, devido ao

maior caminho óptico observado no plasma, resultando em uma maior intensidade de emissão, possibilitando a obtenção de menores limites de detecção.



**Figura 5** – Configuração com vista de observação axial do plasma. **Fonte:** Adaptado de referência 19.

## 2.2. Preparo de amostras

A maioria das técnicas espectroanalíticas geralmente necessita que a amostra esteja na forma de uma solução. Com isso é necessário que ocorra a conversão da amostra em uma solução homogênea. Alguns métodos de digestão empregados para a decomposição de amostras como digestão por via seca (forno mufla), digestão por via úmida através de aquecimento assistido por radiação micro-ondas, digestão por via úmida empregando aquecimento condutivo utilizando frasco aberto (bloco digestor e chapa de aquecimento) e utilizando frasco fechado (frascos PTFE e Quartzo) serão descritos a seguir.

### 2.2.1 Decomposição por via seca em forno mufla

A decomposição por aquecimento condutivo geralmente utiliza como fonte de aquecimento a potência dissipada ( $P$ ) por corrente elétrica ( $i$ ) ao passar por uma resistência ( $R$ ), segundo ( $P = i^2 R$ ). A decomposição por via seca utiliza esse princípio,

sendo composta por um forno do tipo mufla, em que a decomposição da amostra é baseada na degradação térmica sob atmosfera oxidante dos constituintes orgânicos da amostra. Esse método de decomposição normalmente utiliza massas de amostra variando entre 0,1 e 1g temperaturas entre 450 e 550 °C sobre pressão atmosférica. O processo de decomposição leva em torno de 8 a 16 horas para obtenção de cinzas claras, sendo estas facilmente dissolvidas em ácido diluído.<sup>22-25</sup>

O procedimento de decomposição de amostra por via seca apesar de ser muito simples apresenta alguns pontos que requerem atenção, como, o longo tempo de aquecimento, a susceptibilidade a contaminações e perda de analitos voláteis durante a decomposição.<sup>24</sup>

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

O método de decomposição de amostra por via úmida consiste no aquecimento da amostra com ácidos minerais oxidantes, sendo  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HClO}_4$  os mais empregados para oxidar a matriz orgânica de amostras biológicas. O volume dos reagentes empregados dependerá do tipo da matriz, massa da amostra e da técnica para quantificação dos analitos. Ademais, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser utilizado como agente oxidante auxiliar, provendo maior eficiência de decomposição da amostra. Os reagentes utilizados no processo de decomposição por via úmida estão diretamente ligados à qualidade dos resultados da análise química, pois cada ácido possui características que devem ser consideradas para o procedimento de decomposição e método de análise.<sup>24</sup>

O  $\text{HNO}_3$  concentrado (65-69%) possui ponto de ebulição de aproximadamente de 120 °C. No entanto, trata-se do ácido que preferencialmente é utilizado, visto que, pode ser obtido com alta pureza através de sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição, além de atuar na solubilização dos analitos pela formação de nitratos solúveis em água.<sup>22-25</sup>

O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é um ácido oxidante forte e de elevada temperatura de ebulição (337 °C), o que o torna bastante eficiente na oxidação da matéria orgânica presente na amostra. Todavia, este ácido contém um alta viscosidade, o que pode interferir em técnicas que utilizam nebulizadores pneumáticos na introdução da amostra, também, alguns sulfatos apresentam baixa solubilidade.<sup>24</sup>

O  $\text{HClO}_4$  mesmo apresentando um alto poder de oxidação da matéria orgânica, apresenta risco considerável de acidentes quando utilizado individualmente, pois pode gerar percloratos instáveis e resultar em explosões.<sup>24</sup>

Nos sistemas abertos, a digestão por via úmida pode ser realizada pela utilização de ácidos associados a fontes de aquecimento, como manta, bloco ou chapa de aquecimento e radiação micro-ondas. Neste sistema a eficiência de digestão estará diretamente ligada com a temperatura de ebulição do ácido em pressão atmosférica, sendo assim, muitas vezes é necessário utilizar uma combinação de ácidos. As vantagens para o sistema são o baixo custo de aquisição dos equipamentos e a capacidade de utilização de elevadas massas de amostras. Entretanto, apresenta algumas desvantagens como baixa eficiência, necessidade de supervisão constante, um alto consumo de energia e reagentes que são evaporados durante o período da digestão, risco de contaminação externa e perda de elementos voláteis.<sup>24,27</sup>

Com o intuito de superar as dificuldades apresentadas em sistemas abertos, principalmente nos quesitos perda de analitos voláteis e o alto consumo de reagentes, foi proposto um sistema que opera sob pressão atmosférica, mas de uma forma que o sistema não seja “aberto”. O sistema é chamado de cold finger é composto por uma tampa que permite a inserção de um aparato que funciona como um condensador. Este aparato tem sua superfície resfriada pela circulação de água em seu interior, com isso, os vapores gerados com o aquecimento são condensados na superfície resfriada do condensador, permitindo que os analitos volatilizados durante a digestão possam retornar à solução. Ademais, o ácido utilizado na digestão e que também é evaporado, retorna para a solução e para o processo de decomposição da amostra, resultando na diminuição do consumo de reagentes. No entanto, apresenta algumas desvantagens como longos períodos de digestão comparado aos outros métodos e a alta concentração do ácido nos digeridos. Entretanto, alguns estudos vêm apontando que é possível a utilização de ácidos diluídos no processo de digestão, contornando então o problema com a alta acidez nos digeridos. A utilização de padrões para as curvas de calibração com a mesma concentração do ácido utilizado na digestão é uma alternativa para evitar efeitos de matriz durante as medidas.<sup>13,28</sup>

Outro sistema de digestão de amostra com matrizes orgânicas em sistemas fechados foi proposto por Carius, em 1860. O sistema emprega ácido nítrico concentrado e uma ampola de quartzo protegido por uma parede reforçada, atingindo

temperaturas de até 300 °C. Com o método, foi desenvolvido um sistema utilizando tubos de politetrafluoretileno (PTFE) que continha uma tampa que quando a pressão do frasco era excedida, permitia a saída dos gases, aliviando a pressão interna. Em volta destes frascos havia uma parede de aço, permitindo atingir uma temperatura por volta de 180°C.<sup>24,29</sup>

O sistema empregando frascos fechados, apresentam soluções para os problemas contidos no sistema empregando frascos abertos. Com o frasco selado e o aumento da temperatura, ocorre um aumento da pressão interna do sistema, resultando no aumento da temperatura de ebulição dos reagentes. Visto que a eficiência da digestão é bastante dependente da temperatura alcançada na solução, a capacidade de decomposição da matéria orgânica acaba tornando-se mais elevada. Ademais, em altas temperaturas, tem-se um maior número de colisões entre as espécies, devido ao aumento da energia cinética das espécies, diminuindo o tempo necessário para a digestão do material. Por se tratar de um sistema selado, ocorre apenas a troca de calor com o ambiente externo, mostrando outra vantagem quando comparado ao sistema aberto, que além de calor, troca matéria com o meio externo. Com isso, ocorre-se a diminuição do consumo de ácidos, perda de analitos voláteis, e reduz o risco de contaminação.<sup>24,27,29,30</sup>

#### 2.2.2.1 Digestão assistida por radiação micro-ondas

Na digestão assistida por radiação micro-ondas a fonte empregada no aquecimento é diferente da do aquecimento condutivo, em que a superfície indiretamente aquece o frasco. A utilização da radiação micro-ondas interage diretamente com a solução contida no frasco, resultando no aquecimento da solução. Existem algumas formas de aplicação da radiação micro-ondas, as quais podem ser forno multimodo, através de uma cavidade onde a radiação é focalizada ou através de uma câmara única de reação. O aquecimento da solução é decorrente de fenômenos como migração de íons presente na solução e a rotação de dipolos, que são resultados do campo magnético oscilante empregado. As micro-ondas são um tipo de radiação eletromagnética, não ionizante, tendo uma faixa de frequência variando entre 0,3 e 300 GHz. Os fornos utilizados domesticamente e em laboratórios, apresenta radiação micro-ondas na frequência de 2450 MHz.<sup>24,27</sup>

A migração iônica acontece pela aplicação de um campo elétrico oscilante fazendo com que íons de carga opostas se movam na solução. Durante a movimentação, os íons de cargas opostas se chocam entre si e com moléculas da solução, resultando na liberação de energia na forma de calor. Enquanto, a rotação de dipolos está relacionada com a orientação oscilante das moléculas polares do solvente. Quando se aplica o campo elétrico as moléculas são orientadas na direção do campo, o qual apresenta resistência, dissipando a energia na forma de calor. Entretanto, quando o fornecimento do campo é finalizado, os dipolos retornam para o seu estado não alinhado, fazendo com que a energia também seja liberada na forma de calor.<sup>24</sup>

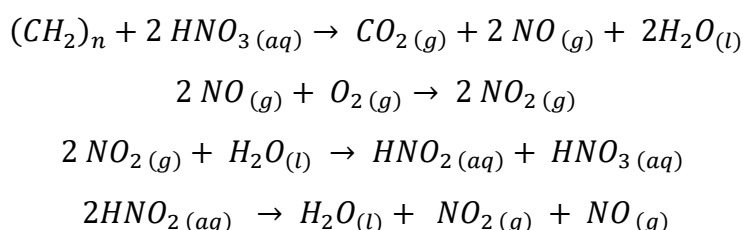
Na literatura é ampla a variedade de trabalhos com aplicações que utilizam a digestão assistida por radiação micro-ondas em frasco fechado. A técnica tem uma utilização significativa devido a sua rapidez de aquecimento da amostra, diminuição da perda de analitos voláteis e contaminação externa. Todavia, o custo de aquisição e de manutenção dos aparelhos é elevado, sendo uma limitação para os laboratórios de pequeno e médio porte.<sup>11,12,23,31</sup>

#### 2.2.2.2. Digestão utilizando ácidos diluídos

A utilização de ácidos concentrados nas digestões por via úmida sempre foi ampla, devido à necessidade de decomposição total das amostras. Entretanto, quando se utiliza grandes volumes de ácido alguns problemas são evidenciados como maior impacto ao meio ambiente, alto teor de acidez dos digeridos e altos brancos analíticos, tendo então limites de detecção e quantificação mais elevados. Com isso torna-se bastante interessante a utilização de ácidos diluídos, mesmo apresentando um potencial de oxidação menor, a capacidade de decomposição da matéria orgânica na digestão estará diretamente ligada com a regeneração do ácido no momento da digestão. Desta forma, a presença de O<sub>2</sub> no meio reacional torna-se indispensável, podendo o mesmo ser obtido através do ar atmosférico e/ou do peróxido de hidrogênio.<sup>32,33</sup>

A utilização do peróxido de hidrogênio é de suma importância pois ele pode atuar como um oxidante auxiliar para a decomposição da matéria orgânica e como fornecedor de O<sub>2</sub> para o meio reacional. Sua decomposição resulta em H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> no

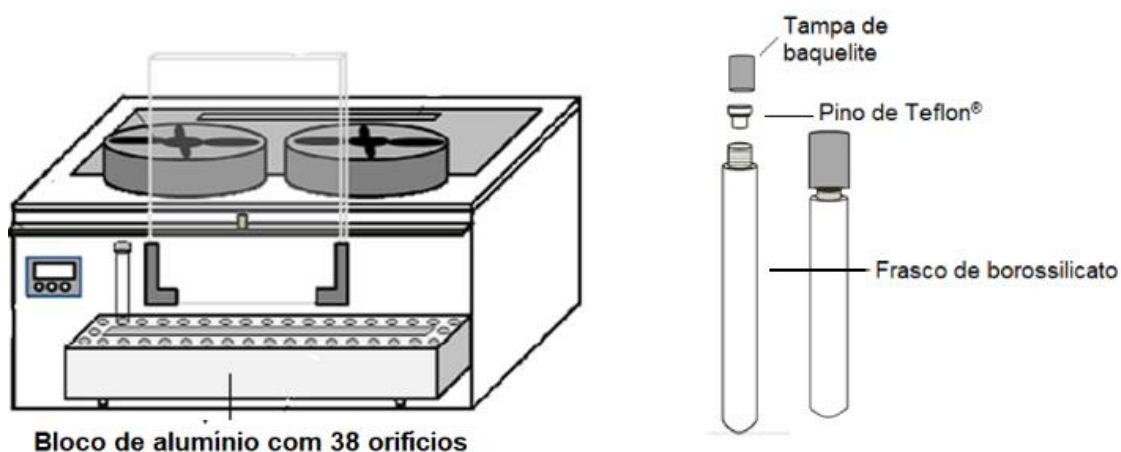
interior do frasco de digestão. A decomposição da matéria orgânica  $(CH)_{2n}$  pelo ácido nítrico diluído, produzirá NO, o qual irá interagir com o  $O_2$  fornecido pela decomposição do peróxido de hidrogênio e formar  $NO_2$ . O gás formado posteriormente irá interagir com  $H_2O$  produzindo  $HNO_3$  e  $HNO_2$ . O  $HNO_3$  voltará para o processo de decomposição da amostra, enquanto o  $HNO_2$  irá se decompor em  $H_2O$ ,  $NO_2$  e NO, dando início novamente ao processo de regeneração cíclica. As reações envolvidas no processo de regeneração do ácido nítrico são descritas abaixo: <sup>24,34</sup>



## 2.2. O CHDS

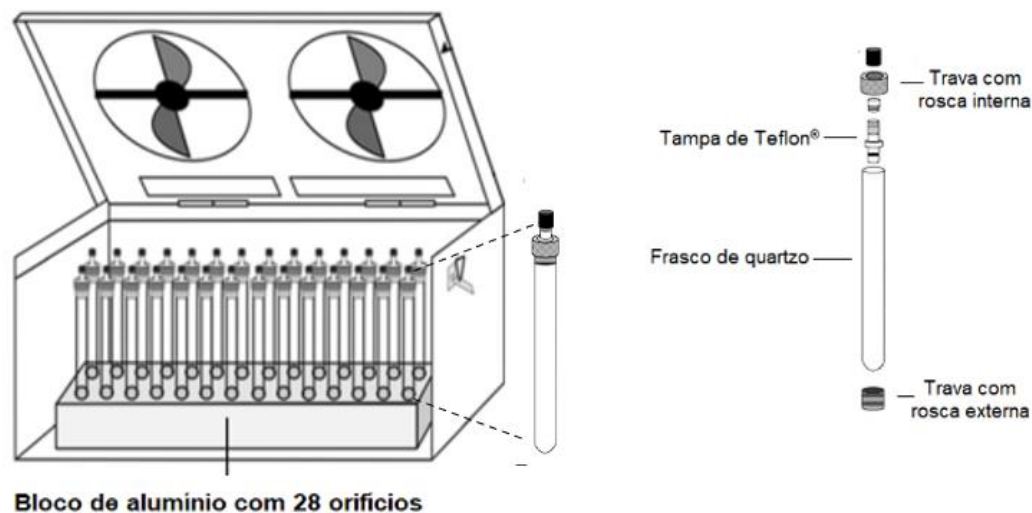
Com o conhecimento das vantagens do uso de sistemas fechados e o baixo custo dos digestores que trabalham em sistema condutivo, um novo sistema de decomposição de amostras em frasco fechado foi desenvolvido por Miranda, Pereira Filho e Gomes Neto (2014) denominado CHDS (do inglês, *Conductively Heated Digestion System*).<sup>11</sup>

A sua primeira versão consistia em um bloco de alumínio com 38 orifícios, um gabinete de aço coberto por polipropileno e dois coolers no topo para auxílio do arrefecimento pós decomposição das amostras e na parte superior esquerda um programador de temperatura. No primeiro trabalho publicado com o CHDS, os autores realizaram a digestão de plantas para análise elementar em ICP-OES. O sistema apresentou bom desempenho, o qual foi avaliado através de materiais de referência certificados e de método comparativo empregando digestão em forno micro-ondas.<sup>11</sup>



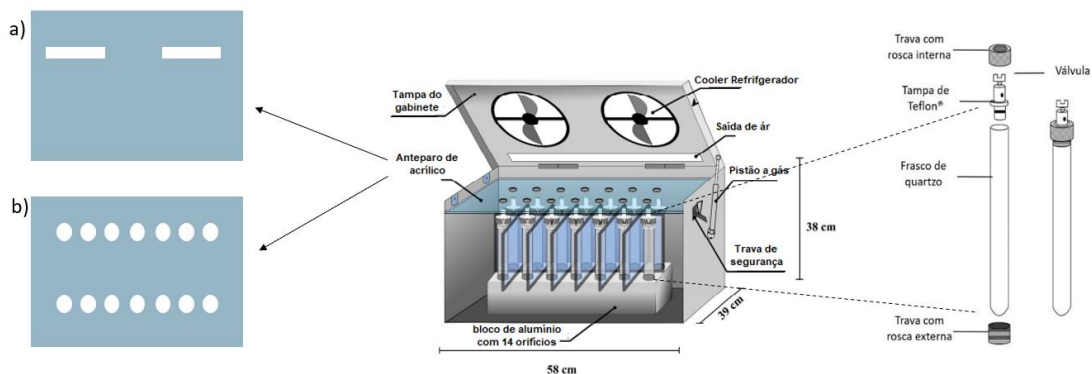
**Figura 6** – Primeira versão do CHDS com frasco de borossilicato. **Fonte:** Adaptada de Miranda, Pereira Filho e Gomes Neto, 2014.

No mesmo ano em que seu primeiro modelo foi concebido, o CHDS sofreu algumas mudanças em seu bloco e seus frascos. Os frascos que até então compostos por borossilicato foram trocados por quartzo, com o objetivo de reduzir os limites de detecção, pois, vidros de borossilicato apresentam em suas composições altas concentrações de Al, B, Na, Si, Fe, Mg etc. Nesta versão dos frascos foram também desenvolvidas uma tampa de Teflon® e duas peças de alumínio que trabalham com um sistema de rosca, sendo que uma é inserida pela parte inferior do tubo e apresenta rosca externa, e outra (contendo uma rosca interna) colocada na parte superior, após a inserção da tampa de Teflon®. As peças descritas são responsáveis por proporcionar uma maior segurança e fixar a tampa do frasco. Algumas peças foram mantidas da versão anterior como o pino de Teflon® e a tampa de baquelite, sendo eles fixados na nova tampa de Teflon®. O bloco também passou por alterações, passando a ter 28 orifícios (Figura 7). Esta versão foi utilizada para determinar elementos em folhas de cana-de-açúcar por ICP-OES e chocolate em pó, leite em pó e café solúvel por HR-CS FAAS.<sup>12,35</sup>



**Figura 7** – Segunda versão do CHDS com frasco de quartzo. **Fonte:** Adaptada de Miranda et al, 2015.

Na versão seguinte, o bloco digestor passou por outra alteração, passando a ter 14 orifícios. Tal alteração se deu por causa da implementação de anteparos de isolamento de acrílico colocados entre os blocos, com o objetivo de evitar que os outros frascos sejam afetados em um eventual aumento de pressão e estouro de um frasco. O sistema de vedação do frasco também sofreu algumas alterações, o pino e a tampa de baquelite foram trocados por uma válvula com sistema de rosca. A válvula foi implementada com o intuito de minimizar o contato entre analista e o frasco, sendo que a válvula era fechada e aberta através de uma peça de alumínio. Dois pistões a gás também foram implementados na tampa do gabinete, resultando na maior facilidade na abertura da tampa do gabinete e evitando que a tampa feche de forma brusca.<sup>13,36</sup>

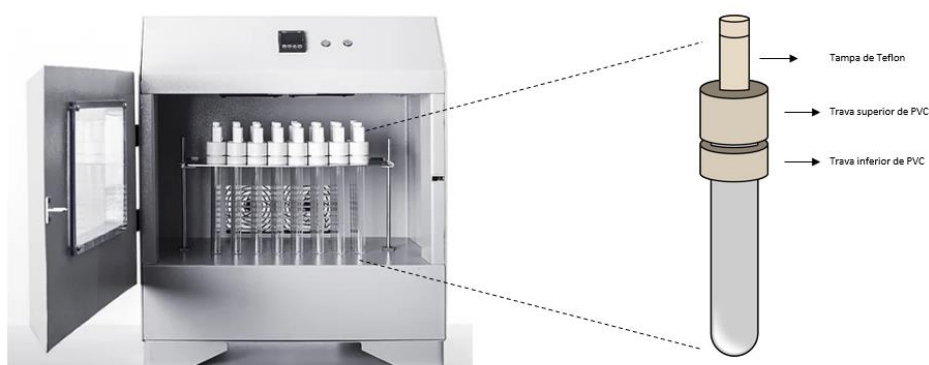


**Figura 8** – Terceira versão do CHDS com frasco de quartzo. **Fonte:** Adaptado de Vieira, 2016.

Durante o processo de digestão, um anteparo de acrílico é colocado em cima dos frascos de digestão para proteger o ambiente em caso de vazamento de vapores (Figura 8a). Logo após a digestão, outro anteparo de acrílico com 14 orifícios é colocado sobre os frascos (Figura 8b), em que seus orifícios ficam sobre os frascos, permitindo que um aparato seja acoplado a válvula da tampa de Teflon® dos frascos. Ao girar a válvula, a mesma irá subir e liberar o gás contido no interior do frasco, diminuindo a pressão interna do frasco. Esta versão foi utilizada para preparar carnes (fígado, músculo e rim) para determinações elementares em ICP-OES e ICP-MS.<sup>13,36</sup>

Em 2023, novas mudanças não só no bloco digestor, mas também no isolamento dos frascos foram propostas. O bloco digestor passou a ter 24 orifícios acoplados a uma base removível colocada em um aparato para movimentação da mesma. Ao iniciar o programa de decomposição da amostra, os frascos são automaticamente abaixados e introduzidos no bloco de alumínio localizado na parte inferior da câmara de digestão. Além disso, um isolante térmico impede o aquecimento da câmara de digestão, evitando que esta ultrapasse 50 °C durante o ciclo de aquecimento, permitindo assim o aquecimento exclusivo da parte inferior do frasco. Em caso de algum problema durante o processo de decomposição, o gabinete é dotado de um botão vermelho (emergência), que quando acionado interrompe todo o processo de decomposição levantando imediatamente a bandeja onde os frascos estão colocados. Um visor foi colocado na parte superior do gabinete, para controle e ajuste dos programas de decomposição das amostras. Os frascos sofreram uma alteração em suas peças de vedação do frasco, em que a trava superior e inferior é constituída de PVC e a tampa foi mantida o material de Teflon® foi implementado um disco de ruptura em sua parte lateral, o qual se rompe em pressões superiores a 20 bar. A implementação do disco de ruptura representa um avanço significativo em termos de segurança para o operador e para o equipamento como um todo. Em situações em que pode haver eventual erro na massa da amostra ou volume de reagentes, a pressão pode se elevar a ponto de causar a ruptura da parede do frasco. Nesse caso, o selo de ruptura se rompe rapidamente, evitando que a pressão continue a subir e cause danos ao frasco.

Além disso, nesta versão, o equipamento passou a contar com a possibilidade de instalação em uma bancada de laboratório, visto que a exaustão pode ser realizada por meio de um duto de exaustão. Nesta versão, também é possível mensurar a temperatura da fase líquida através de um frasco especial que permite a inserção de um termopar do tipo K.



**Figura 9** – Quarta versão do CHDS nomeado Simplify com frasco de quartzo.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

### 3. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo a avaliação do Simplify para preparar amostras de interesse agrícola. Ademais, o projeto objetiva também a verificação do desempenho do sistema de digestão com o uso de ácido nítrico diluído.

### 4. Metodologia

#### 4.1. Amostras, reagentes e instrumentação

Os materiais certificados *Brachiaria brizantha* (FO-01-2012) (Amostra A), NIST SRM 1515 Apple Leaves (Amostra B), e NIST SRM 2709a San Joaquin Soil (Amostra C) se encontravam disponíveis no laboratório do grupo de pesquisa e foram empregados no trabalho.

Para as digestões das amostras e preparo das soluções analíticas, foram utilizados  $\text{HNO}_3$  65 % m/m (Merck, Darmstadt, Alemanha) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% m/v (Fluka™, Honeywell, Seelze, Germany).

Soluções analíticas multielementares (0,002 – 2,0  $\text{mg L}^{-1}$  Fe, 0,1 – 100,0  $\text{mg L}^{-1}$  Mg, 0,25 – 250,0  $\text{mg L}^{-1}$  K, 0,0005 – 0,5  $\text{mg L}^{-1}$  Cu, 0,001 – 1,0  $\text{mg L}^{-1}$  Zn, 0,001 – 1,0  $\text{mg L}^{-1}$  Mn, 50,0 – 200,0  $\text{mg L}^{-1}$  Ca, 0,1 – 100,0  $\text{mg L}^{-1}$  P, 0,1 – 100,0  $\text{mg L}^{-1}$  S e 50,0 – 5000,0  $\text{mg L}^{-1}$  C) foram preparadas por meio da diluição apropriada de padrões espectroscópicos monoelementares 1000  $\text{mg L}^{-1}$  (SpecSol, São Paulo, Brasil). Todas as soluções foram acidificadas a 10% (v/v)  $\text{HNO}_3$ .

Frascos plásticos e vidrarias foram descontaminados por imersão em banho 10% (v/v)  $\text{HNO}_3$  por no mínimo 24 horas e posteriormente lavados com água deionizada produzida a partir de um sistema de purificação GEHAKA Master System MS2000 ALL (18,2  $\text{M}\Omega$  cm).

Um espectrômetro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) Thermo ICAP 7400 Duo (Thermo Scientific, EUA) foi utilizado para medidas dos analitos de Fe, Mg, K, Cu, Zn, Mn, Ca, P, S e para determinar o teor de carbono residual. Os comprimentos de onda selecionados e os modos de visão do ICP-OES são mostrados na Tabela 1. Todas as medidas foram feitas em triplicata, utilizando: potência aplicada: 1200 W; vazão gás auxiliar: 0,5  $\text{L min}^{-1}$ ; vazão gás nebulização: 0,60  $\text{L min}^{-1}$ ; vazão introdução amostra: 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ .

Nas digestões, foram utilizados: 1) O Simplify; 2) forno micro-ondas Anton Paar, modelo Multiwave (Graz, Áustria) munido de 6 frascos de quartzo, utilizado como método comparativo.

**Tabela 1** - Parâmetros instrumentais otimizados do ICP-OES para determinação dos analitos selecionados nas amostras.

<b>Analito</b>	<b>Linha de emissão (nm)</b>	<b>Modo de visão</b>
Fe	259,940	Radial
Cu	324,754	Axial
Zn	213,857	Radial
Mn	257,610	Radial
K	766,490	Radial
Mg	285,213	Radial
Ca	184,.006	Radial
P	185,942	Radial
S	180,731	Radial
C	247,856	Axial

#### 4.2. Digestão em Simplify

Massas de CRMs aproximadamente 200 mg foram pesadas com precisão diretamente nos tubos de digestão. Em seguida, 1,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 2 mL de solução ácida contendo 3,5, 7,0 ou 14,0 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> foram adicionados ao tudo de digestão. Os frascos foram fechados, acomodados no digestor e submetidos ao programa de aquecimento descrito na Tabela 2. Após a digestão, as soluções resultantes foram diluídas a 20 mL com água deionizada. Os digeridos foram analisados quanto ao teor de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S e Zn e o teor de carbono residual de C por ICP-OES.

**Tabela 2.** Programa de aquecimento para digestão das amostras empregando o digestor Simplify.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>
Rampa	T <sub>ambiente</sub> - 250	20
Patamar	250	20
Arrefecimento	250 - 60	10

### 4.3. Digestão em MW-AD

Massas de aproximadamente 200 mg dos CRMs foram pesadas e transferidas para os tubos, seguidas pela adição de 1,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3 mL de 3,5, 7,0 ou 14,0 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> e 4,5 mL H<sub>2</sub>O. Os tubos foram vedados e levados ao MW-AD sendo realizado o aquecimento descrito na Tabela 3. Após a digestão, as soluções resultantes foram diluído a 20 mL com água deionizada. Este programa foi anteriormente utilizado para a decomposição de amostras de café solúvel, leite em pó, chocolate em pó e carnes (MIRANDA et al., 2015; VIEIRA et al., 2018). Os digeridos foram analisados quanto ao teor de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S e Zn e o teor de carbono residual de C por ICP-OES.

**Tabela 3.** Programa de aquecimento para digestão das amostras em MW-AD.

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)
Rampa	100 - 600	5
Patamar	600	5
Patamar	1000	10
Arrefecimento	0	20

## 5. Resultados e discussão

### 5.1 Determinação de macronutrientes e micronutrientes

Para a determinação elementar, as curvas foram preparadas pelo método de calibração externa. As curvas analíticas para todos os elementos (Figuras 12 e 13) apresentaram coeficientes de correlação linear  $\geq 0,99$ . Os principais parâmetros de desempenho como coeficiente angular (b), coeficiente de correlação linear (r) das leituras ( $n = 3$ ) dos pontos das curvas obtidas estão mostradas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Parâmetros de desempenho associados as curvas analíticas obtidas por ICP-OES.

Analito	Linha de emissão (nm)	b (L mg <sup>-1</sup> )	r
Fe	259,940	1682,8	0,99998
Cu	324,754	14205,2	0,99997
Zn	213,857	2318,9	0,99998
Mn	257,610	8667,7	0,99999
K	766,490	483,6	0,99997
Mg	285,213	2051,7	0,99997
Ca	184,006	101,9	0,99999
P	185,942	37,3	0,99997
S	180,731	37,7	0,99998
C	247,856	18,3	0,99952

O desempenho do método de preparo de amostra pelo digestor Simplify foi avaliado por meio da análise de alguns materiais certificados (CRMs) de matriz vegetal (Apple Leaves e *Brachiaria brizantha*) e de solo (San Joaquin Soil) empregando as concentrações de HNO<sub>3</sub>: 14 mol L<sup>-1</sup>, 7 mol L<sup>-1</sup> e 3,5 mol L<sup>-1</sup>. Como observado por Miranda, Pereira Filho e Gomes Neto (2014), um gradiente de temperatura presente ao longo do frasco de digestão com o digestor Simplify é gerado pelo fluxo de ar da capela de exaustão. Somado a uma fonte de oxigênio, no caso o peróxido de hidrogênio, é possível a regeneração do ácido nítrico, resultando no retorno do ácido consumido ao ciclo de decomposição da amostra. Para fins comparativos os CRMs também foram digeridos por MW-AD nas mesmas concentrações dos ácidos. Os digeridos foram analisados por ICP-OES.

Para ambos CRMs de vegetais, digeridos límpidos e incolores foram obtidos quando submetidos a digestão com ácido nítrico 14 mol L<sup>-1</sup>. Uma coloração amarelada foi observada para algumas digestões com ácidos diluídos 7 mol L<sup>-1</sup> e 3,5 mol L<sup>-1</sup>, indicando possível decomposição incompleta da matéria orgânica. As exatidões foram calculadas pela razão concentração obtida/concentração certificada, multiplicada por 100, para as três concentrações de HNO<sub>3</sub>: 14, 7 e 3,5 mol L<sup>-1</sup> e os

resultados são mostrados nas Tabelas 5 e 6. Ao comparar os resultados da análise por ICP-OES dos elementos Mg, K, Ca, P, Mn, Cu, Zn e Fe dos CRMs vegetais utilizando os digestores Simplify e MW-AD, observam-se diferentes desempenhos. O digestor MW-AD demonstra uma exatidão superior para o Mg (101–109%) em comparação com o Simplify (84–90%), indicando uma extração mais eficaz desse elemento. No entanto, é importante destacar que o Simplify também apresenta resultados, com uma faixa de exatidão entre 84% e 90% para o Mg. Para K, ambos os digestores exibem níveis de exatidão comparáveis (85–94% para Simplify e 90–97% para MW-AD), indicando resultados consistentes e eficiência semelhante na extração, com ambas as porcentagens dentro da faixa de 80% a 97%. No caso do Ca, embora o MW-AD apresente níveis de exatidão mais elevados (96–117%), o Simplify também demonstra resultados acima de 80%, com uma faixa de 88% a 101%. Essa variação destaca a eficácia do digestor Simplify na extração de Ca. A análise de P revela níveis de exatidão relativamente semelhantes para ambos os digestores (85–93%) para Simplify e (86–98%) para MW-AD, indicando consistência nos resultados para este elemento. Quanto ao Mn, o digestor MW-AD exibe níveis de exatidão superiores (100–112%) em comparação com o Simplify (85–99%), sugerindo uma eficácia superior na extração desse elemento. No caso do Cu, o Simplify apresenta níveis de exatidão mais elevados (92–99%) em comparação com o MW-AD (80–95%), indicando variações nas eficiências de extração. Para o Zn, o Simplify mostra níveis de exatidão mais elevados (88–104%) em comparação com o MW-AD (72–88%), indicando uma possível vantagem na extração desse elemento. Quanto ao Fe, o Simplify apresenta níveis de exatidão inferiores (74–84%) em comparação com o MW-AD (89–102%). Assim, os resultados obtidos com o digestor Simplify e MW-AD reforçam a confiabilidade do digestor Simplify, pois apresentou resultados semelhantes ao digestor de referência MW-AD.

**Tabela 5.** Resultados (média  $\pm$  desvio padrão) (porcentagem de exatidão) da determinação (n = 3) de Cu, Zn, Fe, Mg, K, Ca, P e Mn em CRMs empregando ICP-OES e Simplify em três condições de HNO<sub>3</sub>: 14 mol L<sup>-1</sup>, 7 mol L<sup>-1</sup> e 3,5 mol L<sup>-1</sup>.

Amostra	HNO <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Cu	Zn	Fe	Mg	K	Ca	P	Mn
<b>A</b>	3,5	3,72 $\pm$ 0,02	10 $\pm$ 2	71 $\pm$ 2,0	2641 $\pm$ 21	11269 $\pm$ 58	4454 $\pm$ 35	601 $\pm$ 3	75 $\pm$ 1
		(93%)	(104%)	(78%)	(90%)	(94%)	(101%)	(93%)	(99%)
	7	3,6 $\pm$ 0,1	9,6 $\pm$ 0,8	71 $\pm$ 0,3	2578 $\pm$ 30	11194 $\pm$ 150	4367 $\pm$ 47	588 $\pm$ 14	72 $\pm$ 1
		(90%)	(97%)	(80%)	(90%)	(93%)	(99%)	(92%)	(97%)
	14	3,7 $\pm$ 0,1	9,8 $\pm$ 0,4	76 $\pm$ 1,0	2562 $\pm$ 22	10858 $\pm$ 111	4398 $\pm$ 84	594 $\pm$ 11	72 $\pm$ 1
		(93%)	(99%)	(84%)	(87%)	(91%)	(99%)	(92%)	(97%)
Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )		4,0 $\pm$ 0,7	9,9 $\pm$ 1,6	91 $\pm$ 13	2950 $\pm$ 440	12000 $\pm$ 2400	4400 $\pm$ 580	650 $\pm$ 190	76 $\pm$ 18
<b>B</b>	3,5	5,5 $\pm$ 0,3	11,31 $\pm$ 0,62	60,3 $\pm$ 0,5	2387 $\pm$ 2,5	14260 $\pm$ 367	13534 $\pm$ 258	1375 $\pm$ 23	48 $\pm$ 1
		(98%)	(90%)	(71%)	(86%)	(86%)	(86%)	(84%)	(86%)
	7	5,6 $\pm$ 0,1	11,2 $\pm$ 0,4	61 $\pm$ 1,0	2342 $\pm$ 2,5	14037 $\pm$ 250	13565 $\pm$ 276	1378 $\pm$ 31	47 $\pm$ 1
		(99%)	(88%)	(73%)	(86%)	(87%)	(89%)	(84%)	(85%)
	14	5,5 $\pm$ 0,1	11,12 $\pm$ 0,32	61,2 $\pm$ 1,1	2275 $\pm$ 0,1	13655 $\pm$ 96	13338 $\pm$ 60	1345 $\pm$ 3	46 $\pm$ 1
		(98%)	(88%)	(74%)	(84%)	(85%)	(88%)	(82%)	(85%)
Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )		5,64 $\pm$ 0,13	12,5 $\pm$ 0,43	83 $\pm$ 2,6	2710 $\pm$ 120	16100 $\pm$ 210	15250 $\pm$ 100	1593 $\pm$ 68	54 $\pm$ 1,1
<b>C</b>	3,5	28,1 $\pm$ 0,6	83,3 $\pm$ 2,1	27927 $\pm$ 144	12996 $\pm$ 2	4179 $\pm$ 90	14681 $\pm$ 326	503 $\pm$ 1	473 $\pm$ 11
		(82%)	(78%)	(82%)	(86%)	(21%)	(78%)	(83%)	(88%)
	7	29,2 $\pm$ 0,5	83 $\pm$ 1	29037 $\pm$ 567	13193 $\pm$ 0,8	5435 $\pm$ 70	14294 $\pm$ 89	516 $\pm$ 6	463 $\pm$ 4
		(84%)	(79%)	(83%)	(87%)	(27%)	(76%)	(83%)	(86%)
	14	30,3 $\pm$ 2,1	90,3 $\pm$ 6,2	29788 $\pm$ 701	13403 $\pm$ 1,6	5871 $\pm$ 329	14490 $\pm$ 357	542 $\pm$ 28	473 $\pm$ 13
		(84%)	(88%)	(84%)	(88%)	(29%)	(77%)	(85%)	(88%)
Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )		33,9 $\pm$ 0,5	103 $\pm$ 4	35000 $\pm$ 700	15100 $\pm$ 200	21000 $\pm$ 600	19100 $\pm$ 900	688 $\pm$ 13	538 $\pm$ 18

Ao analisar os resultados da digestão em Simplify e MW-AD para cada elemento no CRM de solo, observa-se nuances nas exatidões que oferecem insights adicionais sobre a eficácia relativa dos dois métodos. O Magnésio (Mg) mostra um desempenho superior no Simplify, com exatidões variando de 86–88%, em comparação com o MW-AD, que apresenta valores entre 69–87%. Para o Potássio (K), ambas as técnicas enfrentam desafios, mas as exatidões mais baixas no Simplify (21–29%) em comparação com o MW-AD (14–25%) indicam uma complexidade adicional na extração desse elemento, possivelmente relacionada à matriz do solo pois contém uma alta quantidade de material de silício podendo induzir na formação de compostos como  $K_2SiO_3$  e também contém um relativo teor de alumínio no CRM podendo influenciar na formação de  $KAl(SO_4)_2$ . Os digeridos em MW-AD mostraram um padrão de uma menor porcentagem de exatidão para o ácido menos concentrado, tais dados podem evidenciar uma maior eficiência do Simplify quando digere-se materiais com alta concentração de silício em ácido diluído, como demonstrado na Figura 10. Isso destaca a influência da composição específica da amostra na determinação precisa do K. No caso do Cálcio (Ca), o Simplify registra exatidões de 76–78%, ligeiramente superiores às de 65–74% do MW-AD, sugerindo uma eficácia ligeiramente maior na extração do Ca pelo digestor Simplify. A análise de Fósforo (P) revela uma discrepância mais marcante, com exatidões de 83–85% no Simplify em comparação com 27–65% no MW-AD, indicando uma maior eficiência do Simplify na extração desse elemento em específico. O Manganês (Mn) mostra exatidões superiores no MW-AD (72–86%) em comparação com o Simplify (86–88%), sugerindo maior eficiência na extração de Mn pelo MW-AD. Quanto ao Cobre (Cu), o Simplify registra exatidões mais elevadas (82–84%) em comparação com o MW-AD (69–79%), indicando uma vantagem na extração de Cu pelo Simplify. Para o Zinco (Zn), o Simplify demonstra exatidões mais altas (78–88%) em comparação com o MW-AD (87–96%), destacando uma possível eficiência superior na extração de Zn pelo Simplify. Finalmente, para o Ferro (Fe), o Simplify continua a apresentar exatidões mais elevadas (82–84%) em comparação com o MW-AD (43–69%), indicando uma eficácia superior na extração de Fe pelo Simplify. Essa análise detalhada reforça a importância de considerar as características específicas dos elementos e da matriz da amostra ao escolher o método de digestão, evidenciando a complexidade das interações entre a amostra e os métodos de digestão e orientando escolhas

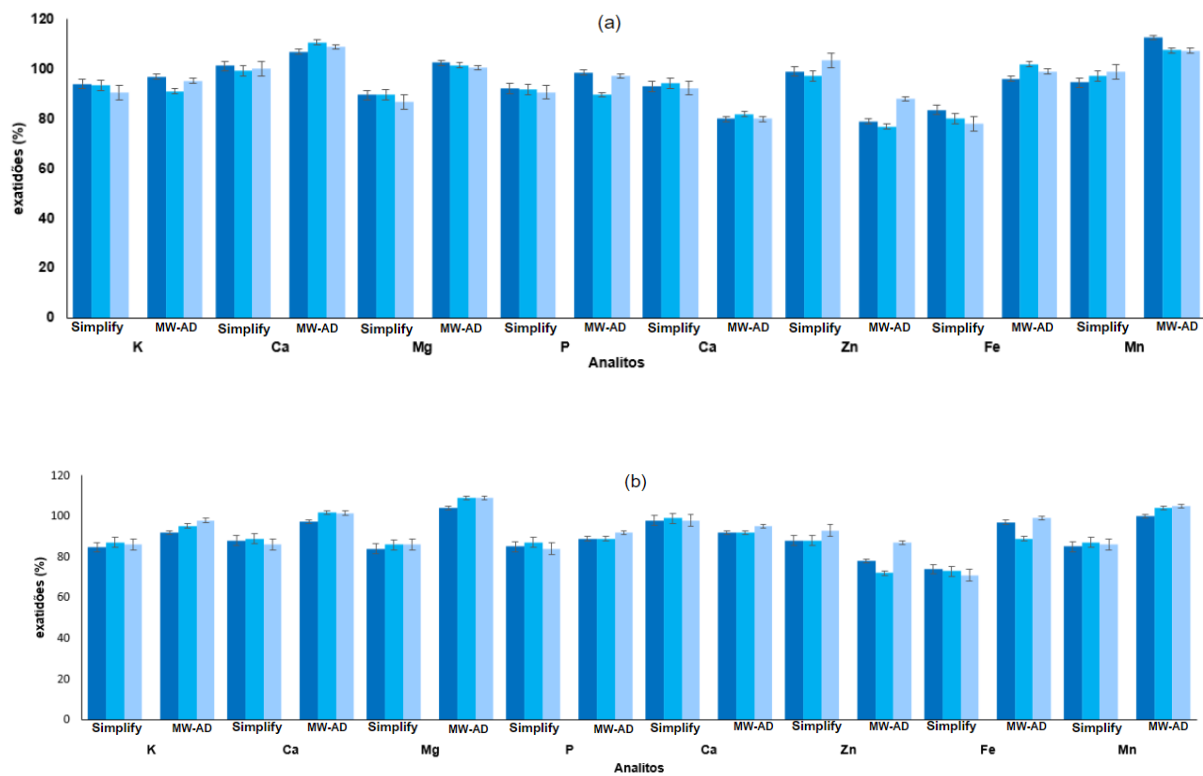
informadas na seleção de técnicas analíticas para garantir resultados confiáveis na determinação de teores elementares.

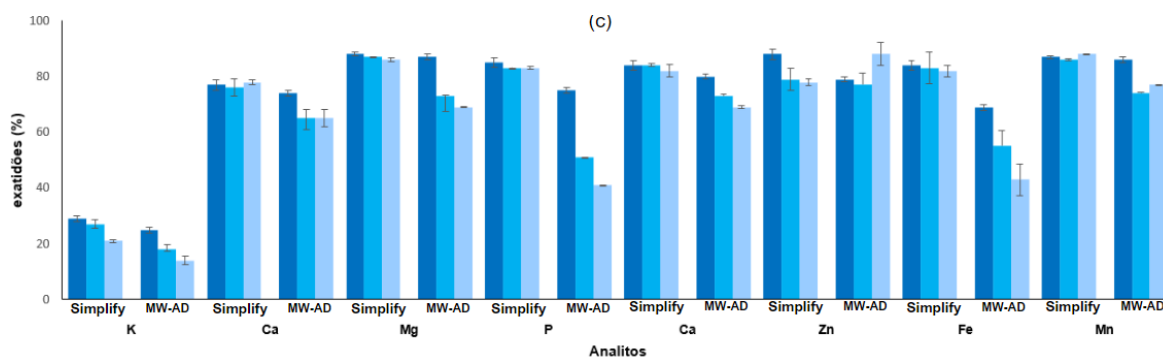
De um modo geral, a aplicação do teste t não-pareado para os resultados obtidos pelo Simplify mostrou que 48% dos valores encontrados para método de digestão utilizando  $\text{HNO}_3$   $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  não apresentaram diferença estatística significativa em um nível de 95% de confiança, enquanto para os valores encontrados para o método com  $\text{HNO}_3$   $7 \text{ mol L}^{-1}$  37% e para  $14 \text{ mol L}^{-1}$  foram de 26% dos valores não apresentaram diferença significativa quando comparados aos valores certificados dos materiais. Para o método de digestão utilizando o MW-AD, os resultados obtidos com a aplicação do teste t não-pareado mostraram que 48% dos valores não apresentaram diferença estatisticamente significativa em um nível de confiança de 95% para o método utilizando  $\text{HNO}_3$   $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ , ao passo que o método com  $\text{HNO}_3$   $7 \text{ mol L}^{-1}$  apresentou 25% e 40% para  $\text{HNO}_3$   $14 \text{ mol L}^{-1}$ . Tais resultados são devidos aos pequenos desvios padrões obtidos nas réplicas. Como exemplo, temos a concentração de Zn determinado pelo digestor Simplify no material certificado de *Brachiaria brizantha*, nota-se uma exatidão de 97% para o método de digestão utilizando  $7 \text{ mol L}^{-1}$ , mesmo assim, este valor não foi concordante ao nível de 95% com o teste t não pareado.

**Tabela 6.** Resultados (média  $\pm$  desvio padrão) (porcentagem de exatidão) da determinação ( $n = 3$ ) de Cu, Zn, Fe, Mg, K, Ca, P e Mn em CRMs empregando ICP-OES e MW-AD em três condições de  $\text{HNO}_3$ : 14 mol  $\text{L}^{-1}$ , 7 mol  $\text{L}^{-1}$  e 3,5 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Amostra	$\text{HNO}_3$ (mol $\text{L}^{-1}$ )	Cu	Zn	Fe	Mg	K	Ca	P	Mn
<b>A</b>	3,5	3,2 $\pm$ 0,2	8,8 $\pm$ 2	90 $\pm$ 2	3188 $\pm$ 21	11622 $\pm$ 58	5188 $\pm$ 111	641 $\pm$ 3	86 $\pm$ 4
		(80%)	(88%)	(99%)	(108%)	(97%)	(117%)	(112%)	(112%)
	7	3,3 $\pm$ 0,4	7,7 $\pm$ 1	93 $\pm$ 8	3002 $\pm$ 30	10826 $\pm$ 37	4825 $\pm$ 47	582 $\pm$ 14	82 $\pm$ 2
		(82%)	(77%)	(102%)	(101%)	(90%)	(110%)	(90%)	(107%)
	14	3,2 $\pm$ 0,4	7,9 $\pm$ 1	86 $\pm$ 1	3018 $\pm$ 22	11419 $\pm$ 2	4908 $\pm$ 204	632 $\pm$ 11	82 $\pm$ 1
		(81%)	(79%)	(96%)	(102%)	(95%)	(111%)	(97%)	(107%)
Certificado (mg $\text{kg}^{-1}$ )		4 $\pm$ 0,7	9,9 $\pm$ 1,6	91 $\pm$ 13	2950 $\pm$ 440	12000 $\pm$ 2400	4400 $\pm$ 580	650 $\pm$ 190	76 $\pm$ 18,5
<b>B</b>	3,5	5,4 $\pm$ 0,3	10,9 $\pm$ 1	83 $\pm$ 3	2957 $\pm$ 60	15701 $\pm$ 367	15568 $\pm$ 258	1467 $\pm$ 42	57 $\pm$ 1
		(95%)	(87%)	(99%)	(109%)	(97%)	(103%)	(92%)	(105%)
	7	5,2 $\pm$ 0,02	9,1 $\pm$ 0,04	74 $\pm$ 1	2971 $\pm$ 17	15324 $\pm$ 154	15529 $\pm$ 23	1422 $\pm$ 31	56 $\pm$ 1
		(92%)	(72%)	(89%)	(109%)	(95%)	(102%)	(89%)	(104%)
	14	5,2 $\pm$ 0,1	9,8 $\pm$ 0,3	81 $\pm$ 1	2828 $\pm$ 18	14410 $\pm$ 104	14668 $\pm$ 60	1370 $\pm$ 10	54 $\pm$ 1
		(92%)	(78%)	(97%)	(104%)	(90%)	(96%)	(89%)	(100%)
Certificado (mg $\text{kg}^{-1}$ )		5,64 $\pm$ 0,13	12,5 $\pm$ 0,43	83 $\pm$ 2,6	2710 $\pm$ 120	16100 $\pm$ 210	15250 $\pm$ 100	1593 $\pm$ 68	54 $\pm$ 1,1
<b>C</b>	3,5	24 $\pm$ 2	91 $\pm$ 2	14910 $\pm$ 608	10338 $\pm$ 27	2825 $\pm$ 92	12325 $\pm$ 154	288 $\pm$ 42	417 $\pm$ 42
		(69%)	(88%)	(43%)	(69%)	(14%)	(65%)	(41%)	(77%)
	7	25 $\pm$ 0,4	97 $\pm$ 7	19134 $\pm$ 76	11158 $\pm$ 8	3873 $\pm$ 71	12296 $\pm$ 89	356 $\pm$ 52	400 $\pm$ 1
		(73%)	(96%)	(55%)	(73%)	(18%)	(67%)	(51%)	(74%)
	14	28 $\pm$ 2	90 $\pm$ 1	24219 $\pm$ 701	13118 $\pm$ 42	5038 $\pm$ 13	14556 $\pm$ 35	520 $\pm$ 28	466 $\pm$ 3
		(79%)	(87%)	(69%)	(87%)	(25%)	(74%)	(75%)	(86%)
Certificado (mg $\text{kg}^{-1}$ )		33,9 $\pm$ 0,5	103 $\pm$ 4	35000 $\pm$ 700	15100 $\pm$ 200	21000 $\pm$ 600	19100 $\pm$ 900	688 $\pm$ 13	538 $\pm$ 18

Para melhor visualização dos resultados foi feito gráfico de barra com a correlação entre os valores de exatidão obtidos pelo Simplify e os valores obtidos pelo MW-AD. A correlação entre os resultados obtidos pelo Simplify e a MW-AD está representada na Figura 10.





**Figura 10.** Comparativo entre os valores de exatidão obtidos pelo MW-AD e os valores obtidos pelo digestor Simplify para (■) HNO<sub>3</sub> 14 mol L<sup>-1</sup>, (■) HNO<sub>3</sub> 7 e (■) HNO<sub>3</sub> 7 mol L<sup>-1</sup> nas amostras de *Brachiaria Brizantha* (a), Apple Leaves(b) e San Joaquin soil (c). **Fonte:** Elaborado pelo autor, 2023.

Devido à ausência de valores certificados para S nos materiais utilizados, foi necessário comparar os resultados obtidos no método de digestão proposto com Simplify com os resultados obtidos no método de referência MW-AD para determinar a exatidão da análise. Os dados dessa comparação estão apresentados na Tabela 7. Ademais, as concentrações e desvios padrões foram avaliados por testes estatísticos para a avaliação da exatidão (teste t pareado) e da precisão (teste F).

Os resultados foram analisados usando um teste F para comparar as precisões entre os digestores. Os resultados mostraram que em 88% das determinações, não houve diferença significativa nas precisões, considerando um nível de confiança de 95% ( $F_{cal} < F_{tab}$ ).

No Simplify, as recuperações obtidas (considerando as determinações obtidas em MW-AD como referência) variaram de 75 a 108% para HNO<sub>3</sub> 3,5 mol L<sup>-1</sup>, 81 a 107% para HNO<sub>3</sub> 7 mol L<sup>-1</sup>, 81 a 106% para 14 mol L<sup>-1</sup>. Aplicou-se também o teste t pareado, com o intuito de saber se os resultados obtidos pelos dois sistemas de digestão foram concordantes entre si ao nível de 95% de confiança. Tendo então 66% dos dados concordantes entre si para HNO<sub>3</sub> 3,5 mol L<sup>-1</sup>, 33% para HNO<sub>3</sub> 7 mol L<sup>-1</sup> e 33% para 14 mol L<sup>-1</sup>. Isto ocorreu devido aos pequenos desvios padrões obtidos para as réplicas, sendo que no método Simplify variaram de 0,3% a 6%, enquanto para o método MW-AD variaram de 0,15% a 8%.

**Tabela 7.** Resultados (média  $\pm$  desvio padrão) da determinação ( $n = 3$ ) de S ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) obtidas por ICP-OES empregando Simplify e MW-AD.

<b>Amostra</b>	<b>S</b>	
<b>Brachiara brizantha</b>	Simplify $\text{HNO}_3$ 3,5 mol $\text{L}^{-1}$	1378 $\pm$ 14 ( $F_{\text{cal}} = 0,0217$ )
	MW-AD $\text{HNO}_3$ 3,5 mol $\text{L}^{-1}$	1831 $\pm$ 93 ( $T_{\text{cal}} = 8,33066$ )
	Simplify $\text{HNO}_3$ 7 mol $\text{L}^{-1}$	1352 $\pm$ 58 ( $F_{\text{cal}} = 3,975215$ )
	MW-AD $\text{HNO}_3$ 7 mol $\text{L}^{-1}$	1677 $\pm$ 29 ( $T_{\text{cal}} = 7,06043$ )
	Simplify $\text{HNO}_3$ 14 mol $\text{L}^{-1}$	1377 $\pm$ 18 ( $F_{\text{cal}} = 0,167148$ )
	MW-AD $\text{HNO}_3$ 14 mol $\text{L}^{-1}$	1704 $\pm$ 44 ( $T_{\text{cal}} = 9,72961$ )
<b>Apple Leaves</b>	Simplify $\text{HNO}_3$ 3,5 mol $\text{L}^{-1}$	1762 $\pm$ 88 ( $F_{\text{cal}} = 2,928125$ )
	MW-AD $\text{HNO}_3$ 3,5 mol $\text{L}^{-1}$	2074 $\pm$ 52 ( $T_{\text{cal}} = 4,32184$ )
	Simplify $\text{HNO}_3$ 7 mol $\text{L}^{-1}$	1772 $\pm$ 39 ( $F_{\text{cal}} = 150,9931489$ )
	MW-AD $\text{HNO}_3$ 7 mol $\text{L}^{-1}$	2096 $\pm$ 3,2 ( $T_{\text{cal}} = 11,6214$ )
	Simplify $\text{HNO}_3$ 14 mol $\text{L}^{-1}$	1753 $\pm$ 6 ( $F_{\text{cal}} = 0,166363$ )
	MW-AD $\text{HNO}_3$ 14 mol $\text{L}^{-1}$	2030 $\pm$ 16 ( $T_{\text{cal}} = 23,0558$ )
<b>San Joaquin Soil</b>	Simplify $\text{HNO}_3$ 3,5 mol $\text{L}^{-1}$	C ( $F_{\text{cal}} = 0,105936$ )
	MW-AD $\text{HNO}_3$ 3,5 mol $\text{L}^{-1}$	614 $\pm$ 50 ( $T_{\text{cal}} = 1,363838$ )
	Simplify $\text{HNO}_3$ 7 mol $\text{L}^{-1}$	669 $\pm$ 21 ( $F_{\text{cal}} = 0,406976$ )
	MW-AD $\text{HNO}_3$ 7 mol $\text{L}^{-1}$	624 $\pm$ 32 ( $T_{\text{cal}} = 1,639839$ )
	Simplify $\text{HNO}_3$ 14 mol $\text{L}^{-1}$	699 $\pm$ 40 ( $F_{\text{cal}} = 5,761894$ )
	MW-AD $\text{HNO}_3$ 14 mol $\text{L}^{-1}$	655 $\pm$ 16 ( $T_{\text{cal}} = 1,451583$ )

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

Para um nível de 95% de confiança:  $F_{\text{tab}} = 19,0000$  e  $t_{\text{tab}} = 4,3027$ .

**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2023.

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

Elemento	Encontrado ( $\text{HNO}_3$ 14 mol $\text{L}^{-1}$ )	Encontrado ( $\text{HNO}_3$ 7 mol $\text{L}^{-1}$ )	Encontrado ( $\text{HNO}_3$ 3,5 mol $\text{L}^{-1}$ )	Certificado (concentração lixiviável) NIST (USEPA 200.7 e 3050B)
Cu	28,1 $\pm$ 0,6	29,2 $\pm$ 0,5	30,3 $\pm$ 2,1	24 – 28
Zn	83,3 $\pm$ 2,1	83 $\pm$ 1	90,3 $\pm$ 6,2	69 – 87
Fe	27927 $\pm$ 144	29037 $\pm$ 567	29788 $\pm$ 701	22000 - 26000
Mg	12996 $\pm$ 2	13193,2 $\pm$ 0,8	13403,1 $\pm$ 1,6	9700 - 11000
K	4179 $\pm$ 90	5435 $\pm$ 70	5871 $\pm$ 329	2600 – 4000
Ca	14681 $\pm$ 326	14294 $\pm$ 89	14490 $\pm$ 357	12000 - 14000
Mn	473 $\pm$ 11	463 $\pm$ 4	473 $\pm$ 13	380 – 490
S	699 $\pm$ 40	669 $\pm$ 21	699 $\pm$ 40	*
P	503 $\pm$ 1	516 $\pm$ 6	542 $\pm$ 28	*

\* valores não certificados

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Os resultados das concentrações encontradas dos elementos analisados, obtidos pelos métodos de digestão Simplify e os métodos USEPA 200.7 e 3050B em NIST 2709a *San Joaquin Soil*, foram comparados. Para o Cu, observou-se uma tendência ascendente nas concentrações, com valores de 28, 29, e 30  $\text{mg kg}^{-1}$  para o digestor Simplify, apresentando concentrações bem semelhantes aos métodos de referência 24–28  $\text{mg kg}^{-1}$ . No caso do Zn, as concentrações variaram somente no ácido diluído, com valores de 83, 83 e 90  $\text{mg kg}^{-1}$ , porém, com valores dentro ou próximos do intervalo obtido nos métodos comparados 69–87  $\text{mg kg}^{-1}$ . A concentração de Fe mostrou uma progressão ascendente, com valores de 27927, 29037, e 29788  $\text{mg kg}^{-1}$ , obtendo-se valores de concentrações mais elevados para as amostras digeridas pelo digestor simplify quando comparados aos métodos de extração 22000–26000  $\text{mg kg}^{-1}$ . Para o Mg, as concentrações também apresentaram valores mais elevados de concentração para as amostras digeridas pelo digestor simplify 12996, 13193, e 13403  $\text{mg kg}^{-1}$ , quando comparado com os métodos de referência 9700–11000  $\text{mg kg}^{-1}$ . As concentrações de K foram maiores quando comparadas aos dois métodos de extração, com valores de 4179, 5435, e 5871  $\text{mg kg}^{-1}$  e para o método de comparação na extração de K (2600 – 4000  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Para o Ca, as concentrações apresentaram variações notáveis, com valores de 14681,

14294, e 14490 mg kg<sup>-1</sup>, mostrando concentrações que estão próximas ao intervalo das concentrações obtidas entre os métodos que estão sendo comparados (12000–14000 mg kg<sup>-1</sup>). A análise do Mn revelou concentrações próximas, tendo valores para o digestor Simplify de 473, 463, e 473 mg kg<sup>-1</sup> quando comparadas ao intervalo entre os valores dos métodos comparados 380–490 mg kg<sup>-1</sup>, sugerindo consistência nas extrações de Mn entre os métodos. Os resultados para o enxofre e o fósforo não são fornecidos nos métodos de referência. Esses resultados ressaltam a importância crítica da escolha do método de digestão na determinação precisa das concentrações elementares, e a consideração cuidadosa do método de comparação é essencial para uma interpretação adequada dos dados analíticos.

## 5.2 TEOR DE CARBONO RESIDUAL DOS DIGERIDOS

Para uma melhor avaliação da eficiência do Simplify foi determinado o teor de carbono residual (RCC, em inglês *residual carbon content*), o qual é um parâmetro importante para classificar a eficiência de decomposição da amostra. Os dados obtidos de RCC para os materiais certificados digeridos em Simplify e MW-AD são apresentados na Tabela 9.

**TABELA 9.** Teores de carbono residual (RCC) determinados por ICP-OES nos digeridos (n = 3) dos materiais certificados utilizando o Simplify e MW-AD.

CRM		RCC (mg C/100 mg amostra)	
		MW-AD	Simplify
Apple Leaves	HNO <sub>3</sub> 14 mol L <sup>-1</sup>	8,3 ± 1,5	8,5 ± 0,9
	HNO <sub>3</sub> 7 mol L <sup>-1</sup>	9,9 ± 0,1	9,8 ± 0,8
	HNO <sub>3</sub> 3,5 mol L <sup>-1</sup>	9,9 ± 0,6	10 ± 1,2
Brachiara brizantha	HNO <sub>3</sub> 14 mol L <sup>-1</sup>	8,9 ± 0,2	5,5 ± 0,2
	HNO <sub>3</sub> 7 mol L <sup>-1</sup>	8,5 ± 0,4	6,3 ± 0,2
	HNO <sub>3</sub> 3,5 mol L <sup>-1</sup>	7,4 ± 0,1	6,8 ± 0,2

**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2023.

Quando se comparam os valores de RCC obtidos, os CRMs de vegetais digeridos em Simplify tiveram RCCs semelhantes aos de MW-AD ou até inferiores como observado para a *Brachiaria brizantha*. Os CRMs do solo apresentaram RCC inferiores a 6,6%, tendo para os dois métodos valores aproximados. No presente trabalho os dados de RCC do CRM Apple Leaves digeridos no digestor Simplify

apresentaram a variação em torno de 8,5 e 10% (Tabela 9), quando comparados com alguns trabalhos anterior presentes na literatura, os quais em material foliar, apresentam RCCs que variam entre 5,3 e 7% (MIRANDA; PEREIRA-FILHO; GOMES NETO, 2014), nota-se valores próximos ao obtidos no artigo mesmo com ácidos concentrados.

Quanto aos valores obtidos pelo San Joaquin Soil de solo, por ter se tratar de uma matriz complexa, comparou-se os valores de carbono obtidos após a decomposição das amostras em que para o  $\text{HNO}_3$  3,5 mol  $\text{L}^{-1}$  teve-se 447 mg  $\text{L}^{-1}$  para o MW-AD, enquanto para o digestor simplify obteve-se 634 mg  $\text{L}^{-1}$ , em que o MW-AD acabou tendo valores inferiores de carbono para esta concentração, enquanto o  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$  apresentou 608 mg  $\text{L}^{-1}$  para MW-AD e para o digestor de simplify apresentou 645 mg  $\text{L}^{-1}$  tendo valores de carbono bem próximos nos dois métodos de composição e para o  $\text{HNO}_3$  14 mol  $\text{L}^{-1}$  obteve-se 714 mg  $\text{L}^{-1}$  para MW-AD e para o digestor Simplify 658 mg  $\text{L}^{-1}$  mostrando que na forma mais concentrada o digestor Simplify apresentou uma melhor decomposição da amostra.

Os baixos valores de RCCs demonstram uma alta eficiência de decomposição do material, visto que, quanto menor a concentração de carbono residual, mostra que uma maior quantidade de carbono foi consumida durante a decomposição da amostra. Observa-se também que as digestões com  $\text{HNO}_3$  diluído não prejudicaram os valores de RCC. Em alguns casos, os resultados obtidos com o  $\text{HNO}_3$  diluído foram inferiores aos alcançados com o  $\text{HNO}_3$  concentrado (14 mol/L), evidenciando que o uso de ácido diluído proporciona condições tão eficazes quanto aquelas obtidas com ácido concentrado.

### 5.1. LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram determinados conforme as diretrizes da IUPAC, conforme descrito por Currie (1999). Essas avaliações foram conduzidas para ambos os métodos de digestão, incluindo o digestor Simplify, e para o método que utiliza MW-AD.

A incorporação de ácidos diluídos viabiliza a realização de diluições mais brandas nos produtos digeridos, devido à menor concentração ácida. No caso do digestor Simplify, os produtos digeridos foram diluídos para volumes de 20 mL para  $\text{HNO}_3$  com concentrações de 14 mol  $\text{L}^{-1}$ , 7 mol  $\text{L}^{-1}$  e 3,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , respectivamente.

Com o menor teor ácido dos brancos tem-se uma melhora na qualidade de maneira significativa e, conseqüentemente, aprimorando consideravelmente os limites de detecção (e LOQ), como evidenciado na Tabela 10. Observações semelhantes foram feitas para os limites obtidos no método MW-AD, que emprega ácido concentrado.

Para o digestor Simplify com  $\text{HNO}_3$  14 mol  $\text{L}^{-1}$ , 88% dos LODs se apresentam menores que aqueles em MW-AD; com  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{L}^{-1}$ , 67% dos LODs foram inferiores que aqueles em MW-AD e 88% para  $\text{HNO}_3$  3,5 mol  $\text{L}^{-1}$  que aqueles em MW-AD. Apenas para K os valores se mantiveram menores nos dois métodos em todas as concentrações em MW-AD

**Tabela 10.** Limites de detecção e quantificação obtidos pelo método proposto digestor Simplify e comparativo (MW-AD).

Elementos	Linha de emissão (nm)	LOD (mg kg <sup>-1</sup> )						LOQ (mg kg <sup>-1</sup> )					
		Simplify (14 mol L <sup>-1</sup> )	Simplify (7 mol L <sup>-1</sup> )	Simplify (3,5 mol L <sup>-1</sup> )	MW-AD (14 mol L <sup>-1</sup> )	MW-AD (7 mol L <sup>-1</sup> )	MW-AD (3,5 mol L <sup>-1</sup> )	Simplify (14 mol L <sup>-1</sup> )	Simplify (7 mol L <sup>-1</sup> )	Simplify (3,5 mol L <sup>-1</sup> )	MW-AD (14 mol L <sup>-1</sup> )	MW-AD (7 mol L <sup>-1</sup> )	MW-AD (3,5 mol L <sup>-1</sup> )
<b>Mg</b>	285,213	0,0045	0,0050	0,0032	0,1359	0,0595	0,0942	0,0151	0,0165	0,0107	0,4529	0,1983	0,3139
<b>K</b>	766,490	0,2064	0,1384	0,1067	0,1179	0,0839	0,0385	0,6879	0,4612	0,3557	0,2798	0,1283	0,1480
<b>Ca</b>	184,006	0,0016	0,0013	0,0014	0,0571	0,0604	0,1035	0,0052	0,0042	0,0048	0,1902	0,2012	0,3451
<b>P</b>	185,942	0,0358	0,0259	0,0465	0,1343	0,1408	0,3304	0,1722	0,1473	0,2031	0,2861	0,2756	0,1835
<b>S</b>	180,731	0,0380	0,0179	0,0324	0,0587	0,0320	0,0616	0,1266	0,0596	0,1079	0,1955	0,1066	0,2055
<b>Mn</b>	257,610	0,0012	0,0005	0,0005	0,0014	0,0011	0,0011	0,0040	0,0015	0,0015	0,0046	0,0036	0,0038
<b>Cu</b>	324,754	0,0007	0,0013	0,0012	0,0010	0,0009	0,0006	0,0023	0,0042	0,0039	0,0035	0,0031	0,0019
<b>Zn</b>	213,857	0,0012	0,0014	0,0012	0,0085	0,0044	0,0059	0,0040	0,0045	0,0041	0,0282	0,0147	0,0195
<b>Fe</b>	259,940	0,0024	0,0058	0,0033	0,0189	0,0042	0,0050	0,0081	0,0193	0,0108	0,6034	0,7845	0,5129

## 6. CONCLUSÃO

O método de preparo de amostras no digestor Simplify mostrou-se simples, rápido e seguro. O design instrumental pode ser considerado de baixo custo de aquisição e manutenção, sendo composto por componentes facilmente encontrados no mercado nacional. O desenvolvimento da tampa composta por Teflon® e com o sistema de válvula de alívio da pressão e selo de ruptura, gera uma maior simplicidade e segurança para o analista para aliviar a pressão do frasco ao terminar a digestão. Ademais, o sistema pode digerir simultaneamente um total de 24 amostras em que suas matrizes podem ter origens diversas. O sistema apresenta também uma maior frequência analítica e conta com um sistema de segurança em caso de atividades anormais no processo de digestão, em que quando acionado, imediatamente sobe a bandeja dos frascos, interrompendo imediatamente o aquecimento do frasco e aciona a exaustão máxima do digestor. Entretanto o sistema é limitado para a digestão completa da amostra que contenham silicatos, visto que os frascos são de quartzo, impossibilitando a utilização de HF.

No presente trabalho com os dados obtidos, nota-se a possibilidade da utilização de ácido nítrico diluído para digestão de amostras no digestor Simplify. Essa abordagem é bastante interessante, tanto do ponto de vista analítico como para o meio ambiente, sendo que menores quantidades de resíduos serão gerados e brancos analíticos de melhor qualidade são obtidos. Ademais, devido a regeneração do ácido nítrico, ao sistema fechado e os dados apresentados de RCC, mostra que o Simplify pode ser utilizado na decomposição de amostras vegetais com ácido diluído para análise de metais como Cu, Zn, Ca, Mn, P, K, S e Mg, e em solos todos os metais apresentados no trabalho, exceto para K. Isso mostra que o sistema apresenta grande potencial para digestão de uma vasta gama de amostras agrônômicas de interesse ainda não exploradas.

## REFERÊNCIAS

1. M.E. Farago, A. Mehra, *Plants and the Chemical Elements*, **Wiley-VCH**, Weinheim, 1994.
2. R.A. Reis Jr., P.H. Monnerat, Sugarcane nutritional diagnosis with DRIS norms established in Brazil, South Africa, and The United States, **J. Plant Nutr.** v. 25 p. 2831–2851, 2002.
3. M.D. Mingorance, Focused microwave-assisted digestion of vegetal materials for the determination of essential mineral nutrients, *Anal. Bioanal. Chem.* V. 373 p. 153–158, 2002.
4. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, *High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
5. KRUG, F. J.; ROCHA, F.R.P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2016.
6. VIEIRA, A.L. et al. Evaluation of an improved closed-vessel conductively heated digestion system for the analysis of raw meat samples by ICP techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 8, p. 1354–1362, 2018.
7. BIZZI, C. A. et al. Effect of simultaneous cooling on microwave-assisted wet digestion of biological samples with diluted nitric acid and O<sub>2</sub> pressure. **Analytica Chimica Acta**, v. 837, p. 16–22, 2014.
8. PARDINHO, R. B. et al. Determination of toxic elements in yerba mate by ICP-MS after diluted acid digestion under O<sub>2</sub> pressure. **Food Chemistry**, v. 263, n. April, p. 37–41, 2018.
9. STEWART, I. I.; OLESIK, J. W. Steady state acid effects in ICP-MS. n. August, p. 1313–1320, 1998.
10. HUSTED, S. et al. Review: The role of atomic spectrometry in plant science. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 26, n. 1, p. 52–79, 2011.
11. MIRANDA, K.; PEREIRA FILHO, E. R.; GOMES NETO, J. A. A new closed-vessel conductively heated digestion system: fostering plant analysis by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 5, p. 825-831, 2014a.

12. MIRANDA, K.; VIEIRA, A. L.; GOMES NETO, J. A. High-throughput sugarcane leaf analysis using a low cost closed-vessel conductively heated digestion system and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **Analytical Methods**, v. 6, n. 23, p. 9503–9508, 2014b.
13. VIEIRA, A. L. **Aperfeiçoamento e avaliação de um novo sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frasco fechado para preparar amostras de carne “in natura” para análise elementar**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.
14. MOORE, G. L. **Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**. Amsterdam: Elsevier, p.1989. 340.
15. NAKAHARA, T. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Japan Oil Chemists’ Society**, v. 2, n. 1, p. 1-19, 1997.
16. Jarvis, I.; Jarvis, K.; **Chem. Geology**. v. 1 p. 95, 1992.
17. HILL, S. J. **Inductively coupled plasma spectrometry and its applications**. Sheffield: Blackwell, p. 427, 2007.
18. GINÉ, M. F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente: (ICP AES)**. Piracicaba: CENA/USP, p.144, 1998.
19. *Optima 2000 User’s Guide PerkinElmer Instrument; affiliates of PerkinElmer LLC*, Alemanha, 2000.
20. Boss. C.; Fredeen, K.; **Concepts, Instrumentation, and Techniques in Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**; PerkinElmer: USA, 1997.
21. Pozebon, D.; Martins, P.; **At. Spectrosc.** v. 23 p. 111 2002.
22. HOENIG, M.; BAETEN, H.; VANHENTENRIJK, S.; VASSILEVA, E.;

QUEVAUVILLER, P. Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods.

**Analytica Chimica Acta**, v. 358, n. 1, p. 85-94, 1998.

**23.** KORN, M. das G. A.; BOA MORTE, E. S. da; SANTOS, D. C. M. B. dos; CASTRO, J. T.; BARBOSA, J. T. P.; TEIXEIRA, A. P.; FERNANDES, A. P.; WELZ, B.; SANTOS, W. P. C. dos; SANTOS, E. B. G. M, dos. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods - **a review**. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, p. 67-92, 2008.

**24.** KRUG, F. J. (Org). **Método de preparo de amostras**: fundamentos de preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba, p. 340 2010.

**25.** SAHAYAM, A. C.; CHAURASIA, S. C.; VENKATESWARLU, G. Dry ashing of organic rich matrices with palladium for the determination of arsenic using inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 661, p. 17-19, 2010.

**26.** GOUVEIA, S. T.; SILVA, F. V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. **Analytica Chimica Acta**, v. 445, n. 2, p. 269-275, 2001.

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

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

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

**30.** ATKINS, P.; JONES, L.. **Princípios de Química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2012.

31. ARAÚJO, G. C. L. et al. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 2121–2132, 2002.
32. PARDINHO, R. B. et al. Determination of toxic elements in yerba mate by ICP-MS after diluted acid digestion under O<sub>2</sub> pressure. **Food Chemistry**, v. 263, n. April, p. 37–41, 2018.
33. STEWART, I. I.; OLESIK, J. W. **Steady state acid effects in ICP-MS**. n. August, p. 1313–1320, 1998.
34. GONZALEZ, M. H. et al. Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. **Talanta**, v. 79, n. 2, p. 396–401, 2009.
35. MIRANDA, K. et al. Determination of Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Se, and Zn in Foodstuffs by Atomic Spectrometry After Sample Preparation Using a Low-Cost Closed-Vessel Conductively Heated Digestion System. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 7, p. 1887–1894, 2015.
36. VIEIRA, A.L. et al. Evaluation of an improved closed-vessel conductively heated digestion system for the analysis of raw meat samples by ICP techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 8, p. 1354–1362, 2018