

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 22/02/2019.



**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_372
- 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).

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.