

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

Ângela Maria Ferreira de Oliveira Lourdes

**CARACTERIZAÇÃO DE FERTILIZANTES FORTIFICADOS COM PÓS DE  
ACIARIA ATRAVÉS DA ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE DADOS**

Juiz de Fora  
2014

Ângela Maria Ferreira de Oliveira Lourdes

**CARACTERIZAÇÃO DE FERTILIZANTES FORTIFICADOS COM PÓS DE  
ACIARIA ATRAVÉS DA ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE DADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Química da Universidade Federal  
de Juiz de Fora como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Júlio C. José da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa

Juiz de Fora

2014

*“O que é sucesso?*

*Rir muito e com frequência, ganhar o respeito de pessoas inteligentes e o afeto das crianças; merecer a consideração de críticos honestos e suportar a traição de falsos amigos; apreciar a beleza, encontrar o melhor nos outros, deixar o mundo um pouco melhor, seja por uma saudável criança, um canteiro de jardim ou uma redimida condição social, saber que ao menos uma vida respirou mais fácil porque você viveu. Isso é ter sucesso!”*

*(Ralph Waldo Emerson)*

*“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; se não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.”*

*(Chico Xavier)*

Ao meu marido Marcus Fabrício, meu filho Miguel, meus pais (Dalva e José), meus irmãos Kátia, Júlio e Willian, e aos meus sobrinhos Angelo, Guilherme e Yasmin.

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e pelo crescimento espiritual que ocorreram devido às dificuldades que foram superadas.

Ao meu marido, Marcus Fabrício, que sempre esteve ao meu lado, pelo companheirismo, por ser meu maior incentivador, pelo amor e compreensão. Sem você jamais teria chegado até aqui.

Ao meu filho, Miguel, pelo amor incondicional que me faz sentir, pela paz que encontro em seus olhos, pelo sorriso que ganho todas as manhãs, que me tornam a pessoa mais feliz do mundo, e por ser minha maior inspiração.

Aos meus pais, Dalva e José, pelo incentivo, apoio incondicional e por muitas vezes abrir mão dos seus sonhos para que eu vivesse os meus.

Aos meus irmãos, Kátia, Júlio e Willian, pelo carinho e apoio constante. À minha irmã, principalmente, pelo incentivo nos estudos.

Aos meus sobrinhos, Angelo, Guilherme e Yasmin, pelo amor e carinho que me proporcionam.

A todos os meus familiares, que me incentivaram e dedicaram minutos de suas vidas em pensamentos de incentivo e orações.

Ao meu orientador, Júlio, pela sabedoria e conhecimento compartilhado, colaborando para a minha formação, pela paciência frente as minhas limitações.

Ao meu co-orientador, Rafael, pela colaboração, conhecimentos compartilhados, paciência e pela amizade.

A minha amiga Tamires pelo auxílio na interpretação dos espectros Raman.

A Kamila pela amizade e pelo conhecimento compartilhado sobre análise exploratória.

Ao pesquisador Paulo Renato por ter feito as análises por Difração de Raio X.

Ao amigo Felipe pela amizade e pelo auxílio nas análises por infravermelho.

Ao professor Dr. Reinaldo Teófilo, pelas orientações nas construções dos modelos das análises exploratórias.

Ao Marcelo Biolcati que forneceu as amostras de pó de aciaria.

As minhas amigas Naira, Aparecida, Cintia, Paola, Pâmela, Alessandra, Carla, Gilvânia, Thaís, Fernanda, Luciana, Ionny e Jemima, pela amizade, pelo conhecimento compartilhado e pelos momentos de distração.

Aos amigos do Nupis, em especial Mellina, Fausto, Yara, Raiane, Gustavo, Daniel, Roberto Herinque, Taimara e Rafaela.

Aos professores, em especial, Lilian, Renato, Denise e Maria Auxiliadora, pelo conhecimento transmitido.

A todos os funcionários, em especial a senhora Isabel que sempre demonstrou muito carinho e zelo na limpeza do laboratório.

À CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de alguma forma passaram pela minha vida durante essa jornada, o meu: Muito Obrigada!

## RESUMO

Uma das fontes de elementos essenciais utilizados em fertilizantes são os resíduos industriais, tais como o pó de aciaria. Essas substâncias constituem uma alternativa viável ao fornecimento de nutrientes para as plantas. Mas, por outro lado, esses resíduos podem conter elementos altamente tóxicos. Neste trabalho, amostras de fertilizantes, pó de aciaria e amostras de fertilizantes fortificadas com pó de aciaria foram caracterizadas utilizando espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de emissão com chama (F AES), espectroscopia no infravermelho (IV), espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX). Para a determinação de Cr, K, Na, Pb e Zn nas amostras investigadas por F AAS e F AES, otimizou-se um procedimento de extração usando banho de ultrassom, cujas condições ótimas para a extração foram: 50 mg de fertilizantes, 5,00 mL de água régia diluída (50% v/v) e seis etapas de 20 minutos de sonicação, sendo intercaladas com 1 minuto de agitação. Os resultados obtidos foram concordantes a 95% de confiança para todos os analitos em relação ao método de referência adotado (por adição de padrão), apresentando adequadas precisão (RSD < 10%) e exatidão (recuperações entre 90 a 103% para os fertilizantes e de 85,0 a 105,4% para o pó de aciaria). As espectroscopias do Infravermelho e Raman mostraram-se eficientes para a análise mineralógica, cujos resultados foram confirmados utilizando-se a técnica de DRX. Assim, com as técnicas utilizadas (IV, Raman e DRX) foi possível conhecer a composição orgânica e inorgânica das amostras analisadas. A análise exploratória dos dados obtidos usando as técnicas de PCA (análise de componentes principais) e HCA (análise hierárquica de clusters) permitiu a diferenciação de amostras fortificadas a partir de 5% de pó de aciaria (F AAS e F AES) das amostras não fortificadas, a associação quimiométrica desses com os dados dos espectros de IV, permitiram que a classificação ocorresse mesmo na presença de pó de aciaria puro. Os dados obtidos através dos espectros de IV e Raman, juntos permitiram a classificação de amostras fortificadas a partir de 1% de pó de aciaria.

Palavras-chaves: Fertilizantes. Pó de aciaria. Análise Exploratória. Absorção atômica. Emissão atômica. Espectroscopia no infravermelho. Espectroscopia Raman. Difração de raio X.

## ABSTRACT

Industrial residues, such as flue dust, has being used as a source of essential trace elements in fertilizers . These residues have different essential elements and can supply the plant necessity for mineral nutrients. On the other hand, these residues may also contain highly toxic elements. In this work, samples of fertilizers, flue dust and fertilizer samples spiked with different concentrations of flue dust were characterized using different analytical techniques such as: flame atomic absorption spectrometry (F AAS), flame atomic emission spectrometry (F AES), infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). For the determination of Cr, K, Na, Pb and Zn in the investigated samples by F AAS and F AES an extraction procedure using ultrasound bath was optimized. The optimum conditions for the analytes extraction were: 50 mg of fertilizers, 5.00 mL of diluted aqua regia solution (50 v/v %). The developed method was conducted in six steps of sonication per 20 minutes with intervals of 1 minute (on stirring). The results were in agreement at 95% confidence level for all analytes investigated in relation to the reference method adopted (standard addition). Appropriated precision (RSD <10%) and accuracy were obtained with recoveries between 90-103% for fertilizers and 85-105% for flue dust sample. The IR and Raman spectroscopy proved mineralogical (organic and inorganic) information, which were attested by DRX. Exploratory data analysis using PCA (principal component analysis) and HCA (hierarchical cluster analysis) techniques allowed differentiating spiked samples (from 5% of flue dust) and non-spiked samples by using data from F AAS and F AES analysis. The association of elemental data with IR and Raman data allowed differentiating spiked samples from 1% of industrial flue dust.

Keywords: Fertilizers. Flue dust. Exploratory analysis. Atomic Absorption. Atomic Emission Infrared Spectroscopy. Raman Spectroscopy. X-Ray Diffraction.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estudo do tempo para extração por ultrassom em amostras de fertilizantes.....	40
<b>Figura 2.</b> Estudo da massa, para extração por ultrassom em amostras de fertilizantes.....	41
<b>Figura 3.</b> Espectro de infravermelho de fertilizante do tipo N:P:K (faixa de varredura de 0 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	55
<b>Figura 4.</b> Espectro de infravermelho obtido para uma amostra de pó de aciaria. (faixa de varredura de 0 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	55
<b>Figura 5.</b> Espectros Raman de fertilizantes do tipo N:P:K. (faixa de varredura de 0 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ , Laser: Nd:YAG com radiação excitante em 1064 nm e potência de 50mW).....	56
<b>Figura 6.</b> Difratoograma de raio X de uma amostra de fertilizantes do tipo N:P:K.. Radiação utilizada Cu $K\alpha$ (35kvV/ 40 mA), velocidade do goninômetro 0,02° 2 $\theta$ por passo, com tempo de contagem de 0,6 segundos por passo, e coletados de 10° a 90° 2 $\theta$ .....	58
<b>Figura 7.</b> Difratoograma obtido para a amostra de pó de aciaria. . Radiação utilizada Cu $K\alpha$ (35kvV/ 40 mA), velocidade do goninômetro 0,02° 2 $\theta$ por passo, com tempo de contagem de 0,6 segundos por passo, e coletados de 10° a 90° 2 $\theta$ .....	60
<b>Figura 8.</b> Dendrograma correspondente à classificação de 5 amostras de fertilizantes, 14 amostras de fertilizantes dopados com diferentes proporções de pó de aciaria e 4 amostras de pó de aciaria, utilizando os dados obtidos por F AAS e F AES.....	66
<b>Figura 9.</b> Gráfico dos escores correspondentes aos dados obtidos por F AAS e F AES, o quais se referem a 5 fertilizantes puros, 14 amostras de fertilizantes fortificada com diferentes porcentagens de pó de aciaria e 4 amostras de pó de aciaria. ....	67
<b>Figura 10.</b> Gráfico dos pesos de todas as amostras de fertilizantes puros e fortificados, e do pó de aciaria: (a) variáveis x CP1 e (b) variáveis x CP2, obtidas para os dados por F AAS e F AES. ....	68

<b>Figura 11.</b> Dendrograma correspondente à classificação de 5 amostras de fertilizantes e 8 amostras de fertilizantes fortificados com diferentes porcentagens de pó de aciaria, obtidas para os dados por F AAS e F AES.....	68
<b>Figura 12.</b> Gráfico dos escores correspondentes à classificação de 5 fertilizantes puros, 8 amostras de fertilizantes fortificados com diferentes porcentagens de pó de aciaria, obtidas para os dados por F AAS e F AES.....	69
<b>Figura 13</b> Gráfico dos pesos das amostras com fertilizantes puros, com 5% e com 10% de pó de aciaria: (a) variáveis x CP1 e (b) variáveis x CP2, obtidas para os dados por F AAS e F AES.....	70
<b>Figura 14.</b> Espectro de infravermelho na região de 800 a 1300 $\text{cm}^{-1}$ das amostras que foram utilizadas no estudo de reconhecimento de padrões.....	71
<b>Figura 15.</b> Dendrograma correspondente à classificação obtida por espectroscopia no infravermelho na região de 800 a 1300 $\text{cm}^{-1}$ de 3 amostras de fertilizantes puros, 11 amostras de fertilizantes fortificadas e 4 amostras de pó de aciaria.....	71
<b>Figura 16.</b> Gráfico dos escores correspondentes aos dados obtidos por espectroscopia do infravermelho, utilizando a região de 800 a 1300 $\text{cm}^{-1}$ , onde se classificou 3 fertilizantes puros, 11 amostras dopada e 4 pó de aciaria (a) CP1 x CP2 (b) CP1 x CP3 (c) CP2 x CP3.....	72
<b>Figura 17.</b> Gráfico dos pesos obtidos a partir de dados de infravermelho, utilizando a região de 800 a 1300 $\text{cm}^{-1}$ , das amostras com fertilizantes puros, com 5% e com 10% de pó de aciaria: (a) variáveis x CP1 e (b) variáveis x CP2 (c) variáveis x CP3.....	73
<b>Figura 18.</b> Espectro Raman das amostras que foram utilizadas no estudo de reconhecimento de padrões.....	74
<b>Figura 19.</b> Dendrograma correspondente à classificação obtida por espectroscopia Raman utilizando a região de 1800 a 1900 $\text{cm}^{-1}$ , de 2 amostras de fertilizantes puros e 4 amostras de fertilizantes fortificadas.....	75
<b>Figura 20.</b> Gráfico dos escores para amostras de fertilizantes analisadas por espectroscopia Raman utilizando a região de 1800 a 1900 $\text{cm}^{-1}$ , onde se analisou 2 amostras de fertilizantes puros e 4 amostras de fertilizantes fortificadas.....	76

<b>Figura 21.</b> Gráfico dos pesos obtidos para a análise de fertilizante espectroscopia Raman utilizando a região de 1800 a 1900 $\text{cm}^{-1}$ . Amostras: fertilizantes puros, fertilizantes fortificados com 5 % de pó de aciaria e com 10% de pó de aciaria: (a) variáveis x CP1 e (b) variáveis x CP2.....	77
<b>Figura 22.</b> Dendrograma correspondente à classificação obtida por DRX de 3 amostras de fertilizantes puros, 11 amostras de fertilizantes fortificados e 4 amostras de pó de aciaria.....	78
<b>Figura 23.</b> Gráfico dos escores para amostras de fertilizantes analisados por DRX, as amostras foram 3 fertilizantes puros, 11 amostras de fertilizantes fortificados e 4 amostras de pó de aciaria. (a) CP1 x CP2, (b) CP1 x CP3 e (c) CP2 x CP3.....	79
<b>Figura 24.</b> Gráfico dos pesos obtidos para amostras de fertilizantes analisadas por DRX. Amostras utilizadas no modelo: fertilizantes puros e fertilizantes com 5% e com 10% de pó de aciaria. (a) variáveis x CP1, (b) variáveis x CP2 e (c) variáveis x CP3.....	80
<b>Figura 25.</b> Dendrograma correspondente à classificação de 4 amostras de fertilizantes puros, 6 amostras de fertilizantes fortificadas (5 e 10% de pó de aciaria) e 4 amostras de pó de aciaria, obtidos pela associação dos dados de IV, F AAS e F AES.....	81
<b>Figura 26.</b> Gráfico dos escores correspondentes aos dados obtidos por espectroscopia do infravermelho, F AES e F AAS, onde se classificou 4 fertilizantes puros, 6 amostras fortificadas e 4 amostras de pó de aciaria.....	82
<b>Figura 27.</b> Gráfico dos pesos obtidos a partir de dados obtidos por infravermelho, F AES e F AAS amostras com fertilizantes puros, com 5% e com 10% de pó de aciaria: (a) variáveis x CP1 e (b) variáveis x CP2.....	83
<b>Figura 28.</b> Dendrograma correspondente à classificação de 3 amostras de fertilizantes puros e 7 amostras de fertilizantes fortificadas (5 e 10% de pó de aciaria), obtidos pela associação dos dados da espectroscopia do infravermelho e Raman.....	84
<b>Figura 29.</b> Gráfico dos escores correspondentes a classificação de 3 amostras de fertilizantes puros e 7 amostras de fertilizantes fortificadas (5 e 10% de pó de aciaria), obtidos pela associação dos dados da espectroscopia do infravermelho e Raman.....	84

**Figura 30.** Gráfico dos pesos obtidos a partir de dados obtidos por espectrometria do infravermelho e Raman amostras com fertilizantes puros, com 5% e com 10% de pó de aciaria: (a) variáveis x CP1 e (b) variáveis x CP2..... 85

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Teores médios dos elementos metálicos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em resíduos industriais.....	24
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros instrumentais empregados na determinação de Cr, Pb e Zn por F AAS. ....	28
<b>Tabela 3.</b> Teores de metais obtidos por F AAS para uma amostra de fertilizantes do tipo N:P:K, após a extração pelos métodos 3050 B ANDA, EX-US/HF e EX-US ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).....	39
<b>Tabela 4.</b> Teores de metais obtidos por F AES para uma amostra de fertilizantes do tipo N:P:K, após a extração pelo método 3050 B e EX-US ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).....	42
<b>Tabela 5.</b> Limites de detecção (LD), quantificação (LQ) ( $n=10$ ) e concentrações características, obtidos para o método US- EX e valores máximos permitidos pela legislação.....	43
<b>Tabela 6.</b> Resultados obtidos para as amostras de fertilizantes comerciais após procedimento de extração EX-US com água régia diluída 50 % v/v. ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).....	44
<b>Tabela 7.</b> Teores de metais obtidos por F AAS para uma amostra de pó de aciaria, após a extração pelo método 3050 B, com HCl e EX-US ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).....	48
<b>Tabela 8.</b> Teores de Na e K obtidos por F AES para o pó de aciaria, após a extração pelo método 3050 B e EX-US ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).....	50
<b>Tabela 9.</b> Teores obtidos para as amostras de pó aciaria após procedimento de extração EX-US com água régia diluída 50 % v/v. ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).....	52
<b>Tabela 10.</b> Principais minerais identificados por DRX em fertilizante N:P:K.....	58
<b>Tabela 11.</b> Principais minerais identificados nos pós de aciaria por DRX.....	59
<b>Tabela 12.</b> Teores de metais obtidos para as amostras de fertilizantes fortificados com pó aciaria obtidos após a realização de extração por ultrassom, utilizando água régia (50% v/v) como extrator. ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).....	65
<b>Tabela 13.</b> Desvios padrões, valores de F e t calculados para um nível de confiança de 95%, a partir das concentrações dos metais nas amostras de fertilizantes do tipo N:P:K, determinadas por F AAS e F AES para o método oficial; ( $n=3$ ); $F_{\text{tabelado}} = 19,0$ e $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .....	101

<b>Tabela 14.</b> Desvios padrões, valores de F e t calculados para um nível de confiança de 95%, a partir dos teores dos metais nas amostras de fertilizantes do tipo N:P:K, determinadas por F AAS e F AES para os métodos ANDA, US/EX-HF e EX-US; (n = 3); $F_{\text{tabelado}} = 19,0$ e $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .....	101
<b>Tabela 15.</b> Valores de F e t calculados para um nível de confiança de 95%, a partir dos teores dos metais nas amostras de fertilizantes do tipo N:P:K, determinadas por F AAS e F AES para as comparações entre os métodos (3050 B – Adição de Padrão; EX-US – Curva Externa; HCl - Curva Externa); (n = 3); $F_{\text{tabelado}} = 19,0$ e $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .....	102
<b>Tabela 16.</b> Desvios padrões, valores de F e t calculados para um nível de confiança de 95%, a partir das concentrações dos metais na amostra de pó de aciaria, determinadas por F AAS para o método 3050 B/ modificado; (n=3); $F_{\text{tabelado}} = 19,0$ e $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .....	102
<b>Tabela 17.</b> Desvios padrões, valores de F e t calculados para um nível de confiança de 95%, a partir das concentrações dos metais na amostra de pó de aciaria, determinadas por F AAS para o método HCl e EX-US (n=3); $F_{\text{tabelado}} = 19,0$ e $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .....	103
<b>Tabela 18.</b> Valores de F e t calculados para um nível de confiança de 95%, a partir dos teores dos metais nas amostras de pó de aciaria, determinadas por F AAS e F AES para as comparações entre os métodos (3050 B/ modificado – Adição de Padrão; EX-US – Curva Externa; HCl - Curva Externa;); (n = 3); $F_{\text{tabelado}} = 19,0$ e $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .....	103
<b>Tabela 19.</b> Resultados obtidos por F AAS e F AES para o método EX-US, para cálculo da precisão e precisão intermediria de uma amostra de fertilizante do tipo N:P:K ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).....	104

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1.</b> Expressão usada para calcular do intervalo de confiança.....	30
<b>Equação 2.</b> Expressão usada para calcular o limite de detecção .....	33
<b>Equação 3.</b> Expressão usada para calcular o limite de quantificação.....	33
<b>Equação 4.</b> Expressão usada para calcular a recuperação dos analitos.....	33
<b>Equação 5.</b> Reação do Alumínio em meio ácido.....	57
<b>Equação 6.</b> Expressão da decomposição da matriz na PCA.....	62
<b>Equação 7.</b> Expressão usada para calcular a similaridade das amostras.....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RSD	Desvio padrão relativo, do inglês <i>Relative Standard Deviation</i>
IC	Intervalo de confiança
AAS	Espectrometria de absorção atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
F AES	Espectrometria de emissão com chama, do inglês <i>Flame Atomic Emission Spectrometry</i>
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
IV	Espectroscopia no Infravermelho
DRX	Difração de Raio X
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
$c_0$	Concentração característica
HCA	Análise Hierárquica de Clusters, do inglês <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>
PCA	Análise de Componentes Principais, do inglês <i>Principal Component Analysis</i>
CP	Componente principal
AP	Adição de padrão
CE	Curva externa
PC	Pó de aciaria
PF	Pó de fundição
MMN	Micronutriente Mib New
MAPA	Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento
ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos

EX-US

Extração assistida por ultrassom

SNV

Transformação padrão normal de variação, do inglês *Standard Normal Variate*

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	20
1.1. MACRONUTRIENTES E ELEMENTOS-TRAÇOS.....	20
1.2. FERTILIZANTES.....	21
1.3. PÓ DE ACIARIA.....	25
<b>2. JUSTIFICATIVA</b> .....	25
<b>3. OBJETIVO</b> .....	26
3.1. OBJETIVO GERAL.....	26
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	27
4.1. AMOSTRAS .....	27
4.2. INSTRUMENTAÇÃO.....	27
4.3. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	29
4.4. PREPARO DAS AMOSTRAS.....	29
4.5. PREPARO DAS AMOSTRAS DE FERTILIZANTES E DE PÓ DE ACIARIA PARA ANÁLISE POR F AAS E F AES.....	30
<b>4.5.1. Método EPA 3050 B</b> .....	30
<b>4.5.2. Método estabelecido pelo ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos)</b> .....	31
<b>4.5.3. Método de extração por ultrassom (EX-US) com HF</b> .....	31
<b>4.5.4. Método de extração por ultrassom (EX-US)</b> .....	32
<b>4.5.5. Método de extração com HCl</b> .....	32
4.6. FIGURAS DE MÉRITO DO MÉTODO EX-US.....	32
4.7. ANÁLISE EXPLORATÓRIA.....	33
<b>5. RESULTADOS</b> .....	35
5.1. DETERMINAÇÃO DE Cr, K, Na, Pb e Zn, EM AMOSTRAS DE FERTILIZANTES POR F AAS e F AES APÓS EXTRAÇÃO POR ULTRASSOM (EX-US).....	35
<b>5.1.1. Introdução</b> .....	35
<b>5.1.2. Análise por F AAS</b> .....	37
<b>5.1.3. Otimizações univariada do método EX-US</b> .....	40
5.1.3.1. Estudo do tempo de extração.....	40

5.1.3.2. Estudo influência da massa.....	41
<b>5.1.4. Análise por F AES.....</b>	<b>42</b>
<b>5.1.5. Estudo de exatidão e precisão para o método EX-US.....</b>	<b>42</b>
<b>5.1.6. Análise de amostras de fertilizantes.....</b>	<b>44</b>
<b>5.1.7. Conclusão.....</b>	<b>44</b>
5.2. DETERMINAÇÃO DE Cr, K, Na, Pb e Zn EM AMOSTRAS DE PÓ DE ACIARIA APÓES EXTRAÇÃO POR (EX-US).....	46
<b>5.2.1. Introdução.....</b>	<b>46</b>
<b>5.2.2. Análise de pó de aciaria por F AAS.....</b>	<b>47</b>
<b>5.2.3. Análise por F AES.....</b>	<b>49</b>
<b>5.2.4. Estudo de exatidão e precisão.....</b>	<b>51</b>
<b>5.2.5. Análise de amostras de pó de aciaria de diferentes indústrias.....</b>	<b>51</b>
<b>5.2.6. Conclusões.....</b>	<b>52</b>
5.3. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE AMOSTRAS DE FERTILIZANTES E PÓ DE ACIARIA.....	53
<b>5.3.1. Introdução.....</b>	<b>53</b>
<b>5.3.2. Análise por espectroscopia no Infravermelho.....</b>	<b>54</b>
<b>5.3.3. Análise por espectroscopia Raman.....</b>	<b>56</b>
<b>5.3.4. Análise Difração de Raio X.....</b>	<b>56</b>
<b>5.3.5. Conclusões.....</b>	<b>60</b>
5.4. ANÁLISE EXPLORATÓRIA.....	61
<b>5.4.1. Introdução.....</b>	<b>61</b>
5.4.1.1. Análise de componentes principais ( <i>Principal Component Analysis, PCA</i> ).....	62
5.4.1.2. Análise de agrupamentos hierárquicos ( <i>Hierarchical Cluster Analysis, HCA</i> ).....	63
<b>5.4.2. Modelo de HCA e PCA utilizando os dados obtidos por F AAS e F AES.....</b>	<b>64</b>
<b>5.4.3. Modelos de HCA e PCA utilizando dados das análises por espectroscopia do infravermelho.....</b>	<b>70</b>
<b>5.4.4. Modelo de HCA e PCA utilizando os dados de análise por espectroscopia Raman.....</b>	<b>74</b>
<b>5.4.5. Modelos de HCA e PCA utilizando os dados obtidos por DRX.....</b>	<b>77</b>

<b>5.4.6. Modelo de HCA e PCA utilizando a correlação dos diferentes dados.....</b>	<b>80</b>
5.4.6.1. Modelo de HCA e PCA utilizando os dados obtidos de IV, F AAS e F AES.....	81
5.4.6.2. Modelo de HCA e PCA utilizando os dados obtidos de infravermelho e Raman.....	83
<b>5.4.7. Conclusões.....</b>	<b>85</b>
<b>6. CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>87</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>88</b>
ANEXO I – LIMITES MÁXIMOS DE ELEMENTOS-TRAÇO TÓXICOS ADMITIDOS EM FERTILIZANTES MINERAIS QUE CONTENHAM O NUTRIENTE FÓSFORO, ELEMENTOS-TRAÇO ESSENCIAIS COM DEMAIS NUTRIENTES (mg kg <sup>-1</sup> ).....	98
Anexo II – LIMITES MÁXIMOS DE ELEMENTOS-TRAÇO NÃO ESSENCIAIS ADMITIDOS PARA FERTILIZANTES MINERAIS COM NITROGÊNIO, POTÁSSIO, MICRONUTRIENTES SECUNDÁRIOS, PARA OS COM ATÉ 5% DE P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> E PARA OS DEMAIS NÃO ESPECIFICADOS NO ANEXO.....	100
Anexo III – VALORES ESTATÍSTICOS.....	101
ANEXO IV. VALORES DE RSD PARA CÁLCULO DAS PRECISÕES.....	104
ANEXO V – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	105

## 1. INTRODUÇÃO

A produtividade de algumas culturas agrícolas vem sendo limitada pela escassez de alguns elementos essenciais, a qual é devida à baixa fertilidade dos solos, remoção desses nutrientes pelas colheitas e utilização de doses elevadas de calcário (SILVEIRA *et al.*, 2008). A utilização de fertilizantes tem sido uma estratégia frequentemente utilizada para minimizar esses problemas e, associada ao aumento da produção agrícola no país, tem levado ao uso crescente desses produtos químicos (ANDA, 2000; SERRAT, 2002). A cadeia produtiva dos fertilizantes é composta por vários seguimentos, dentre eles temos o extrativo mineral (que fornece a rocha fosfática, o enxofre e as rochas potássicas), o que produz as matérias-primas intermediárias (ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e a amônia anidra), o produtor de fertilizantes simples e o segmento que produz fertilizantes mistos e granulados complexos (NPK). As fontes dos elementos essenciais são obtidas na natureza, com os quais geram uma ampla variedade de substâncias, contendo N, P e K que utilizadas nas formulações de fertilizantes (LIMA, 2007). Porém, a adição de resíduos industriais à composição dos fertilizantes tem se tornado uma prática comum (SILVEIRA *et al.*, 2008); e não necessariamente segura, pois esses resíduos podem conter elementos-traço tóxicos, os quais são preocupantes, por não serem biodegradáveis e por apresentarem tendências em se acumularem em organismos vivos (BORGES *et al.*, 2007).

### 1.1. MACRONUTRIENTES E ELEMENTOS-TRAÇOS

Dentre os elementos químicos existem os elementos que são essenciais para as plantas em altas concentrações (macronutrientes), os que as plantas necessitam em baixas concentrações (elementos-traço essenciais ou micronutrientes) e aqueles que não possuem sua essencialidade conhecida (elementos-traço não essenciais) (MALAVOLTA, 2008).

Os elementos essenciais necessitam atender a três critérios, que são (1) O elemento deve estar diretamente envolvido no metabolismo da planta (como constituinte de moléculas e participar de uma reação bioquímica); (2) A planta não é capaz de completar o seu ciclo de vida na ausência do elemento; (3) A função do

elemento é específica, ou seja, nenhum outro elemento poderá substituí-lo naquela função (MALAVOLTA, 2008).

Assim, podemos definir como elementos essenciais para as plantas os macronutrientes primários, como N, P e K, que são requeridos em grandes quantidades; macronutrientes secundários, tais como Ca, Mg e S. Estes elementos fazem parte de moléculas essenciais e possuem função estrutural nas plantas. Os elementos-traço essenciais são aqueles elementos requeridos pelas plantas em pequenas quantidades, tais como, B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn, estes participam de reações enzimáticas e têm funções reguladoras sobre o ciclo de vida das plantas (DIAS *et al.*, 2012). Por outro lado, em altas concentrações essas espécies podem tornar-se tóxicas (MACÊDO, 2006). Existem também os elementos-traço não essenciais, que não possuem nenhuma função conhecida para o meio ambiente, como As, Cr (VI), Hg e Pb. Essas espécies tóxicas podem afetar a morfologia, crescimento e metabolismo de microrganismos, e reduzir, assim, a quantidade e atividade da biomassa microbiana no solo (MELLONI *et al.*, 2001). Em relação ao impacto da elevação do teor de elementos-traço nos solos, este é governado pela quantidade e pelas formas químicas em que se encontram. Nesse último caso, diferentes formas químicas propiciam diferentes potenciais de mobilização de espécies metálicas por ligantes orgânicos e inorgânicos na solução do solo (RIBEIRO - FILHO *et al.*, 1999; VIOLANTE *et al.*, 2010)

## 1.2. FERTILIZANTES

Os fertilizantes são utilizados com o intuito de suprir as necessidades nutricionais das plantas. Do ponto de vista químico, eles podem ser orgânicos, proveniente de dejetos animais e rejeitos industriais e/ou minerais, ou de sais inorgânicos de diferentes solubilidades, sendo que estes últimos são subdivididos em fertilizantes simples, mistos e complexos (MAPA, 2006).

Os fertilizantes minerais são materiais naturais ou manufaturados, que contêm nutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas, podem ser utilizados para: (i) suplementar a disponibilidade natural do solo satisfazendo a demanda de culturas que apresentam um alto potencial de produtividade e de levar a produções economicamente viáveis, (ii) compensar a perda de nutrientes decorrentes da remoção das culturas, por lixiviação ou perdas gasosas e (iii) melhorar as condições não

favoráveis ou manter boas condições do solo para a produção de culturas (IFA & UNEP, 2000).

Existem três nutrientes que são de grande importância para as plantas, sendo necessária a aplicação em grande quantidade, são eles: N, P e K, sendo os fertilizantes que possuem esse três nutrientes conhecidos pela sigla N:P:K (IFA & UNEP, 2000; MAPA, 2006; LIMA, 2007). O K atua como cofator de muitas enzimas, ele é necessário para a secreção de insulina, fosforilação da creatinina e metabolismo de carboidratos e proteínas (CETESB, 2012). O N é primordial para o aumento da produtividade agrícola, pois o mesmo é um componente das proteínas e clorofila, enquanto o P é responsável pelos processos vitais das plantas, como o armazenamento e utilização de energia, crescimento das raízes e a melhora da qualidade dos grãos, além de acelerar o amadurecimento dos frutos (DIAS & FERNANDES, 2006).

Entre os vários insumos agrícolas, os fertilizantes, juntamente com a água, são os que mais contribuem para aumentar a produção agrícola (IFA & UNEP, 2000). Porém, para aumentar a fertilidade do solo, não basta a simples aplicação de fertilizantes, é preciso conhecer previamente as necessidades do solo (TAGLIALEGNA *et al.*, 2001; DIAS & FERNANDES, 2006; LIMA, 2010), para que assim se aplique corretamente o tipo de fertilizante que aquele solo necessita.

As matérias-primas para compor os fertilizantes podem ser obtidas por meio da indústria petrolífera (fonte de compostos nitrogenados) ou de atividades de extração mineral (provedoras de compostos fosfatados e potássicos) (LIMA, 2007). Devido às diferentes origens dos fertilizantes, pode-se ter em sua composição elementos químicos que prejudiciais ao meio ambiente. Devido a isso, o Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que é responsável pela qualidade dos fertilizantes fabricados no Brasil, propôs em 2006 limites máximos para os elementos-traço nos fertilizante (Anexos I e II). Infelizmente, a legislação contempla, somente, elementos-traço não essenciais ou que possuem uma toxicidade elevada em uma das formas químicas disponíveis na natureza. Ela não contempla elementos como Zn, que possuem uma essencialidade comprovada, mas que em excesso pode trazer problemas ambientais e mesmo ao homem.

Há muitos estudos relacionados ao uso de resíduos industriais ricos em Zn na agricultura, pois este elemento-traço essencial tem uma grande importância para os vegetais, por participa de processos metabólicos das plantas, sendo o cofator de várias enzimas (MALAVOLTA, 2008). O uso de resíduos industriais, além de constituir uma

alternativa viável ao fornecimento de elementos-traço essenciais às plantas, também pode reduzir problemas ambientais ocasionados pelo seu acúmulo na natureza. Nesse sentido, a utilização de resíduos industriais, tal como o pó de aciaria, como fonte de alguns elementos é uma prática atual, mas que deve ser realizada com ressalvas, pois esses resíduos podem conter elementos-traço não essenciais ou mesmo tóxicos (SANTOS *et al.*, 2002; SILVEIRA *et al.*, 2008).

### 1. 3. PÓ DE ACIARIA

O pó de aciaria é um resíduo gerado em indústrias siderúrgicas que utilizam o forno elétrico a arco, na maioria dos casos, e também o forno-panela e apresenta-se geralmente na cor marrom escura e é inodoro (VARGAS *et al.*, 2004; MARTINS, 2006). É composto de diferentes óxidos metálicos, como por exemplo, os óxidos de Cr, Pb e Zn e é classificado como resíduo sólido perigoso Classe I, por conter elementos-traço perigosos ao meio ambiente (MELLONI *et al.*, 2001; MARTINS, 2006; VARGAS *et al.*, 2004).

Há muitos trabalhos que relatam a utilização de pó de aciaria como corretivos e fertilizantes. AMARAL-SOBRINHO e colaboradores (1997) realizaram estudos sobre a solubilidade de metais pesados em solos tratados com resíduos siderúrgicos e observaram que alguns deles têm sua solubilidade diminuída após 18 meses. RIBEIRO-FILHO *et al.* (1999) estudaram os elementos-traço em solos de área de rejeitos de indústrias de processamento de Zn. Neste estudo encontraram-se teores elevados de Cd, Cu, Pb e Zn, e observou-se que as concentrações desse elementos diminuem com a profundidade do solo; esses locais de depósitos desses rejeitos foram considerados poluídos. ACCIOLY *et al.*, 2000, analisaram os efeitos da adição do pó de forno como fonte de elementos-traço essenciais e de contaminantes para o milho. Os mesmos notaram que o pó de forno elétrico é uma fonte de elementos-traço essenciais, como o Zn, no cultivo do milho, mas perceberam também que a solubilidade aos metais é maior em solos ácidos e que a presença de alguns elementos-traço como Cd e Pb limita a utilização do resíduo em solos agrícola.

Dessa forma, é desejável que antes da sua incorporação à matriz fertilizante ou sua deposição direta no solo, sejam realizados estudos prévios sobre a presença de elementos nocivos em sua composição. O perigo de se utilizar resíduos industriais na

agricultura pode ser observado na Tabela 1 (SANTOS, 2002), onde se percebe a presença de elementos tóxicos como As, Cd, Cr, Hg e Pb.

**Tabela 1.** Teores médios dos elementos metálicos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em resíduos industriais.

	<b>Elementos</b>									
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
PC	28,1	247	42	1860	2470	2,3	17200	213	15200	118000
PF	6,4	35,6	34,0	177	40700	2,3	4850	593	4420	69900
MMN	195	1210	398	97	18000	1,0	71500	2160	2500	19000

Fonte: SANTOS, 2002; PC = Pó de aciaria; PF = Pó de fundição; MMN = Micronutriente Mib New.

## **2. JUSTIFICATIVA**

O Brasil é o quarto consumidor de fertilizantes do mundo, isto demanda métodos adequados para controle de qualidade desse tipo de produto, principalmente considerando a possibilidade de conterem resíduos industriais em sua composição. Os resíduos industriais provêm primordialmente dos setores de fundição e siderurgia. Normalmente, esses resíduos são misturados aos fertilizantes, principalmente do tipo N:P:K, no processo de produção final. O problema da utilização desses compostos é que, além dos elementos essenciais para as plantas, eles podem conter elementos como As, Cd, Hg e Pb que são indesejáveis, pois podem se acumular nos solos agrícolas, nas águas superficiais e subterrâneas, sedimentos e alimentos, tornando-se um perigo ao meio ambiente e à saúde pública. Sendo assim, o desenvolvimento de ferramentas analíticas que possibilitem à melhora da qualidade dos fertilizantes são de fundamental importância para o país.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

Caracterizar e classificar amostras de fertilizantes fortificados com pós de aciaria através da análise exploratória de dados.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar Cr, K, Na, Pb e Zn em amostras de fertilizantes e pós de aciaria por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e espectrometria de emissão atômica com chama (F AES);
2. Propor métodos alternativos de preparo de amostras de fertilizante e pó de aciaria;
3. Fazer a caracterização química de amostras de fertilizantes e pó de aciaria por espectroscopia no infravermelho (IV), difração de raio X (DRX) e espectroscopia Raman;
4. Avaliar possíveis correlações entre a composição química dos fertilizantes com a composição química de amostras de pó de aciaria, por meio de ferramentas estatísticas como a análise exploratória.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. AMOSTRAS

As amostras de fertilizantes do tipo N:P:K usadas para o desenvolvimento e aplicações do presente trabalho foram cedidas por uma indústria de fertilizantes, localizada na Zona da Mata Mineira e adquiridas no comércio local. As amostras de pó de aciaria foram cedidas pela Votorantim Metais, sendo que, das quatro amostras duas eram de outra unidade da empresa.

As mesmas foram peneiradas, utilizando uma peneira com 106 $\mu$ m de diâmetro de malha, cedida pelo Departamento de Zoologia Instituto de Ciências Biológicas da UFJF. Essa granulometria (partículas com diâmetro menor que 106 $\mu$ m) foi adotada, a fim de favorecer a homogeneidade dos analitos no material sólido e evitar possíveis erros associados à representatividade das alíquotas amostradas.

### 4.2. INSTRUMENTAÇÃO

Foi utilizado para análise das amostras um espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama (F AAS), modelo Thermo Scientific SOLAAR M5. No modo chama foi utilizado o gás acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) e o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), ambos com 99,7% de pureza (Withe Martins), além de ar comprimido. O tempo de cada medida foi de 4 s, sendo todas realizadas em triplicata. Foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco (LCO) monoelementares para cada analito. Para minimizar erros devido ao sinal de fundo foi utilizado o corretor de fundo de Deutério (D<sub>2</sub>) durante as determinações de Pb e Zn, mas não para a determinação de Cr, porque este corretor é eficiente para comprimentos de onda de até no máximo 350 nm. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros instrumentais empregadas nos estudos por F AAS.

**Tabela 2.** Parâmetros instrumentais empregados na determinação de Cr, Pb e Zn por F AAS.

Metais	Comprimento de onda (nm)	Fenda espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Altura do queimador (cm)	Chama	Vazão do gás <sup>a</sup> (L min <sup>-1</sup> )
Cr	357,8	0,5	6	8,0	N <sub>2</sub> O/ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,0
Pb	217,0	0,5	4	7,0	Ar/ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,1
Zn	213,8	0,2	5	7,0	Ar/ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,0

<sup>a</sup> Vazão do C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

As determinações de K e Na foram feitas por espectrometria de emissão atômica utilizando um fotômetro de chama, modelo Digimed DM 61 com câmara de nebulização para introdução de combustível (Cilindro de GLP [Gás Liquefeito de Petróleo] de 13 Kg) e como oxidante ar comprimido. A vazão do gás foi medida através do deslocamento de 10 mL de água em uma proveta (n=5), obtendo-se um valor de 2,73 mL/min. A fim de observar as interferências que os analitos estavam expostos, foi utilizado lítio (LiCl – Vetec) como padrão interno. Após 20 minutos iniciais, para a estabilização da chama, as medidas foram feitas sequencialmente e executadas em triplicata.

As análises de difração de raios X (DRX) pelo método de pó para identificação das fases minerais presentes nas amostras foram realizadas em um equipamento Shimadzu 7000 nas seguintes condições de operação: radiação Cu K $\alpha$  (35 kV/ 40 mA), velocidade do goniômetro 0,02° 2 $\theta$  por passo, com tempo de contagem de 0,6 segundos por passo, e coletados de 10° a 90° 2 $\theta$ . As interpretações dos espectros foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF 02 (ICDD, 2003). As análises foram executadas no Departamento de Engenharia de Materiais, CEFET - MG. Todas as amostras analisadas possuíam granulometria menor que 53  $\mu$ m.

As análises por espectroscopia no infravermelho (IV) foram realizadas em um espectrofotômetro modelo ALPHA, Transmission da Bruker utilizando-se de 0,5 a 1,0 g de amostra, que foram misturadas com aproximadamente 100 mg de KBr seco e pulverizado e, em seguida, foram homogeneizados em um gral liso de ágata. A mistura foi prensada com uma pressão de 700 – 1050 kg cm<sup>-2</sup> e para as análises foram feitas

varreduras de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram executadas no Departamento de Química, UFJF.

Para as análises por espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) foi utilizado um interferômetro da Bruker, RFS 100 com detector de germânio refrigerado com nitrogênio líquido e radiação excitante em 1064 nm (*laser* Nd:YAG). A potência do laser foi mantida em 50 mW e para cada espectro foram feitas 300 varreduras. Uma pequena quantidade (aproximadamente 0,1 mg) de amostra foi colocada em um spot e prensadas para posterior obtenção dos espectros Raman. As análises foram executadas no Departamento de Química, UFJF.

Para os preparo de amostras estudadas foram usados os seguintes dispositivos: placa de aquecimento (Biomixer, modelo PB- IVAC), banho de ultrassom (Unique Ultrasonic Cleaner, modelo USC 2800, potência 150 W) e agitador do tipo Vortex.

#### 4.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos as soluções utilizadas nesse trabalho foram preparadas a partir de soluções-padrão estoque de concentração 1,000  $\text{mg L}^{-1}$  (Quimlab Química & Metrologia, Jardim Califórnia, Jacareí, São Paulo, Brasil) utilizando-se água ultrapura obtida de um sistema Milli-Q, modelo Direct UV a 18,18M $\Omega$  cm (Billerica, Massachusetts, EUA).

Para as análises no fotômetro de chama foram utilizados padrões preparados a partir dos sais NaCl, KCl e LiCl (Vetec). O LiCl foi utilizado como padrão interno.

Nas extrações foram utilizados:  $\text{HNO}_3$  (65% m/v- Vetec), HCl (37% m/v - Vetec), HF (40 % m/v – F maia) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 % m/v – ISOFAR).

As vidrarias e frascos plásticos utilizados foram descontaminados em banho ácido ( $\text{HNO}_3$  10% v/v), por no mínimo 24 horas e enxaguados apenas com água ultrapura.

#### 4.4. PREPARO DAS AMOSTRAS

O procedimento de preparo das amostras foi realizado empregando diferentes métodos, como extração assistida por ultrassom e extração em meio ácido utilizando placa de aquecimento. Foram utilizadas diferentes combinações de ácidos que serão

descritas a seguir. As amostras foram analisadas por F AAS e F AES, para determinação dos analitos.

Para avaliar a precisão das análises, os procedimentos foram realizados em triplicatas autênticas, sendo então calculados a média, o desvio padrão (S) e o desvio padrão relativo (RSD). Os resultados foram expressos com intervalo de confiança (IC) calculado conforme Equação 1 (SKOOG, 2009):

$$IC = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $\bar{x}$  corresponde à concentração média juntamente com o segundo termo que é o intervalo de confiança, IC, o termo  $s$  é o desvio padrão das replicas autênticas,  $N$  o número de replica e o termo  $t$  é o valor  $t$  de *Student* a um nível de confiança de 95% (para  $n = 3$  replicatas). O teste  $t$  de *Student* foi utilizado para comparação dos resultados obtidos pela curva analítica externa e pela adição de padrão, a 95% de confiança com a finalidade de avaliar a exatidão das análises (MILLER & MILLER, 2005). O teste  $t$  também foi usado para comparar as diferentes extrações estudadas e, assim, auxiliar na seleção do preparo de amostra mais adequado.

#### 4.5. PREPARO DAS AMOSTRAS DE FERTILIZANTES E DE PÓ DE ACIARIA POR F AAS e F AES

Foram executados diferentes métodos de extração, para análises de amostras de fertilizantes e pó de aciaria, que serão descritos a seguir. Todos os procedimentos foram realizados em capela.

##### 4.5.1. Método EPA 3050 B

Para as análises por F AAS e F AES pesou-se 0,5000 g de amostra, adicionou-se 10,00 mL de HNO<sub>3</sub> (50% v/v em água deionizada) e a mistura foi levada ao aquecimento em chapa (95 °C) até próximo à secura. Após esta etapa, adicionou-se 5,00 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, colocando a amostra sob aquecimento, por duas horas. Em seguida, adicionou-se 2,00 mL de água e 3,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Quando a solução chegou próxima à secura, adicionaram-se sucessivos volumes de 1,00 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (sendo

usados no máximo 10,00 mL) até que cessasse o desprendimento de gases. Levou-se a solução próxima à secura, em seguida adicionou-se 10,00 mL de HCl concentrado. Novamente, chegando próximo à secura. Após essa etapa adicionou-se água deionizada e o digerido foi transferido para um tubo graduado de centrífuga (tipo Falcon) de 50,0 mL.

Para as amostras de pó de aciaria foi usada uma variação do método empregado para as amostras de fertilizantes. Neste caso, pesou-se 0,5000 g de amostra e adicionou-se 5,00 mL de HF, levou-se ao aquecimento em placa de aquecimento até próximo à secura e, após essa etapa, foram feitas várias adições de ácidos, conforme descrito anteriormente para os fertilizantes. Originalmente, este método não utiliza HF, mas no experimento realizado o método foi modificado, pois uma etapa com HF foi incluída para garantir a solubilização da fração silicatada da amostra.

O tempo total do método 3050 B e 3050B/modificado foi de aproximadamente 5 e 6 horas, aproximadamente.

#### **4.5.2. Método estabelecido pelo ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos)**

Utilizou-se 1,0000 g de amostra de fertilizante. Essa amostra foi tratada com 10,00 mL de HCl<sub>conc</sub> e 2,50 mL de HNO<sub>3conc</sub> e a mistura foi aquecida em placa de aquecimento até próximo à secura. Depois, adicionou-se 20,00 mL de uma solução de HCl (homogeneizado em uma proporção de 1:5 v/v com água deionizada) deixando-se até que ocorresse a fervura. A solução final foi filtrada através de papel de porosidade média e transferida para tubo graduado de 50,0 mL, tendo seu volume completado com água deionizada. O tempo total da extração foi de 3 horas e 30 minutos.

#### **4.5.3. Método de extração por ultrassom (EX-US) com HF**

Utilizou-se 0,0500g de fertilizantes, que foram tratados com 8,00 mL de HF aquecidos até próximo à secura, em placa de aquecimento. Em seguida, adicionou-se 5,00 mL de uma mistura 3:1 (v/v) de HCl e HNO<sub>3</sub>, conhecida como água régia, a 50% v/v em um tubo plástico graduado. O tubo foi colocado num banho de ultrassom a 60 °C durante 20 minutos, alternando com agitação durante 1 minuto (Vortex). Esse procedimento foi repetido seis vezes. O extrato obtido foi transferido para outro tubo e o

volume foi completado para 14,0 mL com água deionizada. O tempo total da extração foi de aproximadamente de 3 horas e meia.

#### **4.5.4. Método de extração por ultrassom (EX-US)**

O procedimento (4.5.3) foi repetido sem a etapa prévia de HF. Esse método foi aplicado também para as amostras de pó de aciaria, a fim de verificar se o mesmo também era apropriado para esse tipo de amostra. O tempo total da extração foi de aproximadamente de 2 horas.

#### **4.5.5. Método de extração com HCl**

Esse método foi aplicado apenas nas amostras de pós de aciaria. Neste caso pesou-se 1,0000 g de amostra, transferido para um béquer, no qual adicionaram-se 30 mL de água ultrapura e 30 mL de HCl concentrado. A mistura obtida foi digerida em chapa elétrica à 320 °C por cerca de 30 minutos, até próximo à secura. Após a digestão, retirou-se a amostra da chapa, deixou-se esfriar e depois, a mesma foi transferida para um balão volumétrico de 25,00 mL. O tempo total do método é de aproximadamente 2 horas e 30 minutos.

#### **4.6. FIGURAS DE MÉRITO DO MÉTODO EX-US**

O desempenho analítico dos métodos de F AAS e F AES foram avaliados pelas figuras de mérito, limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) e para o caso da F AAS foi calculado também a concentração característica ( $c_0$ ).

Os LD e LQ instrumentais foram calculados multiplicando o desvio padrão de 10 leituras do branco analítico por 3 e 10, respectivamente, e dividindo-se o resultado pelo coeficiente angular da curva analítica, como mostrados nas equações 2 e 3. Para as determinações de K e Na, utilizou-se o erro do coeficiente linear no lugar do desvio padrão do branco. Para calcular os valores de LD e LQ do método proposto, foi utilizado um fator de correção considerando a massa de amostra utilizada no método e o volume final da amostra digerida.

$$LD = \frac{3 \times S}{\alpha} \quad (\text{Equação 2})$$

$$LQ = \frac{10 \times S}{\alpha} \quad (\text{Equação 3})$$

A detectibilidade nas condições dadas foi avaliada através do cálculo da concentração característica ( $c_0$ ) para a técnica de F AAS. Os valores foram calculados pela divisão do valor 0,0044 pelo coeficiente angular da curva analítica (WELZ, 1999).

A precisão do método foi verificada através da observação do desvio padrão relativo e através da precisão intermediária (comparação dos resultados obtidos com o mesmo método em datas diferentes).

Estudos de adição e recuperação de analitos também foram realizados, especificamente em 2 níveis de concentração (um baixo e um alto), para avaliar a exatidão do método. Para os elementos-traço Cr, Pb e Zn os níveis utilizados foram 0,10 e 1,5 mg L<sup>-1</sup>; já para K e Na foram utilizados 10 e 50 e, 1 e 10 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. As quantidades definidas de cada analito foram adicionadas logo após a pesagem das amostras, passando assim por todas as etapas da extração (PANTUZZO *et al.*, 2009). O valor de recuperação, foi calculado utilizando-se a equação 4, onde  $C_1$  é a concentração do analito na solução de amostra com o padrão adicionado,  $C_2$  é a concentração do analito na solução de amostra original e  $C_3$  é a concentração do padrão adicionado à amostra.

$$R (\%) = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

#### 4.7. ANÁLISE EXPLORATÓRIA

A fim de verificar a existência de padrões de composição entre as amostras de fertilizantes e de pós de aciaria, foram feitos testes que possibilitassem a classificação das amostras. Para isso, empregaram-se os métodos de Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de Clusters (HCA), com o auxílio do software Matlab 7.1 e de diferentes pré-processamentos para os dados originais, que foram

avaliados. Essas análises estatísticas foram feitas em colaboração com o professor Reinaldo F. Teófilo do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Para essas análises, foram feitas fortificações de pó de aciaria e fertilizantes do tipo N:P:K em diferentes proporções (0,1, 1, 5 e 10 % de pó de aciaria). As amostras preparadas por mistura foram quarteadas e peneiradas e, em seguida, foram analisadas por diferentes técnicas (F AAS, F AES, Raman, IV e DRX).

## 5. RESULTADOS

### 5.1. DETERMINAÇÃO DE Cr, K, Na, Pb e Zn, EM AMOSTRAS DE FERTILIZANTES POR F AAS E F AES APÓS EXTRAÇÃO POR ULTRASSOM (EX-US)

#### 5.1.1. Introdução

A determinação de elementos essenciais e traço em amostras de fertilizantes pode ser feita por diferentes técnicas espectroanalíticas, tais como, espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (BISINOTI & JARDIM 2004; MAPA, 2006).

As técnicas de absorção atômica se destacam por serem técnicas bem estabelecidas, largamente utilizadas nas rotinas laboratoriais e possuem a capacidade de determinar elementos metálicos e semimetálicos nas mais diversas matrizes (CORREIA *et al.*, 2003; ARAIN *et al.*, 2008). A espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) é uma técnica que determina elementos em níveis de  $\text{mg L}^{-1}$ . Pode ser usado para a determinação de espécies metálicas em fertilizantes em virtude de sua detectabilidade adequada, seu caráter reprodutível, baixos efeitos de matriz, baixo custo de operação quando comparada com outras técnicas, além de ser um equipamento de fácil operação e alta frequência analítica (ALVES *et al.*, 2001; MOREIRA *et al.*, 2002; CAMPOS *et al.*, 2005; LIMA *et al.*, 2011).

Além das técnicas de absorção atômica, a espectrometria emissão atômica também é muito utilizada para a determinação de metais e semimetais em diferentes tipos de matrizes. A mais simples das técnicas de emissão atômica é a fotometria de chama, que é utilizada para a determinação de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Dentre as principais vantagens da fotometria de chama podemos citar o baixo custo, a simplicidade operacional e o desempenho analítico satisfatório (OKUMURA *et al.*, 2004). Adicionalmente, a técnica possui detecção multielementar permitindo a utilização de padrão interno, uma estratégia interessante para reduzir efeitos de matriz (LIGIERO *et al.*, 2009).

As técnicas espectroanalíticas necessitam, em sua maioria, de um tratamento prévio da amostra (KRUG, 2010). Para a determinação de elementos-traço, os cuidados

no preparo das amostras tornam-se cruciais para o sucesso do método empregado, evitando erros, como por exemplo, contaminação e perdas dos elementos de interesse, sejam por volatilização ou projeção (LOSKA & WIECHULA, 2006).

Os métodos indicados para o preparo de amostra de fertilizantes, normalmente são extrações ácidas em placas de aquecimento. Essas extrações, muitas vezes, são processos demorados, que utilizam grandes quantidades de reagente e são realizadas em recipientes abertos. Estes fatores aumentam o risco de contaminação e perda de espécies voláteis (PANTUZZO *et al.*, 2009). Por estas razões, há um crescente interesse em processos analíticos simplificados, principalmente no que diz respeito à diminuição de custos e minimização das etapas de preparo das amostras (LIMA *et al.*, 2011).

A extração com ultrassom (designada aqui pela sigla EX-US) tem sido uma alternativa para o preparo desse tipo de amostra (VALLEJUELO *et al.*, 2009). Nesse procedimento, a redução do tamanho de partícula configura-se como um dos mais notórios benefícios da sonicação nos procedimentos de lixiviação e dissolução, visto que muitas reações são limitadas pela área superficial efetiva exposta aos reagentes, resultando em perda de repetibilidade, rendimento e frequência analítica (KRUG, 2003). A ruptura das partículas, que leva ao aumento da área superficial, é provocada pelo colapso de microbolhas nos interstícios do sólido ou pelos violentos choques entre partículas (KRUG, 2010). Os ultrassons são ondas mecânicas que se propagam através de qualquer meio material com frequência maior que 20 kHz. As ondas ultrassônicas podem ser subdivididas em ondas de baixa frequência ( $20 \text{ kHz} < v < 1 \text{ MHz}$ ) e de alta frequência ( $v > 1 \text{ MHz}$ ) (KORN *et al.*, 2003; CAPELO *et al.*, 2005).

Para preparo de amostras, os banhos de ultrassom são os mais utilizados, pois apesar de possuem uma potência menor que as sondas, permitem o tratamento de várias amostras ao mesmo tempo e com um menor risco de contaminação, já que as sondas são colocadas diretamente nas amostras (LIMA, 2010). Entre as vantagens da sonicação destacam-se a diminuição do tempo de extração e a utilização de soluções diluídas de ácidos minerais. Essa estratégia tem sido investigada por diversos autores (LIMA *et al.*, 2011; ÖZKAN *et al.*, 2005 e VÄISÄNEN *et al.*, 2002) para a determinação de As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb e Ag em amostras de fertilizantes e solo, atestando a utilidade de banhos de ultrassom em processos de extração. Além disso, esses trabalhos demonstram que a técnica é uma alternativa relativamente simples, pois não exige frascos especiais, apresenta baixo custo e um desempenho eficiente, quando comparadas, por exemplo,

aos métodos convencionais de extrações ácidas (BRUNORI *et al.*, 2004; GÜNGÖR *et al.*, 2007).

Neste estudo foi investigado as condições de extração de Cr, K, Na, Pb e Zn, de amostras de fertilizantes do tipo N:P:K, empregando banho de ultrassom e posterior determinação por F AAS e F AES. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles obtidos pelo método recomendado pelo EPA, por adição de padrão e serão descritos a seguir.

### 5.1.2. Análise por F AAS

Inicialmente compararam-se quatro métodos para a extração de elementos-traço em fertilizantes, o método EPA 3050 B, o indicado pela Associação Nacional para a Difusão de Adubos (ANDA) e um método desenvolvido baseado nos trabalhos de VÄISÄNEN *et al.* (2002), BINGÖL & AKÇAY (2005) e MIMURA (2013), que realizaram extrações utilizando água régia e HF associadas as ondas ultrassônicas.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados do estudo comparativo entre os quatro diferentes procedimentos de preparo da amostra de fertilizantes. Dentre eles, dois são baseados na extração por ultrassom - um usa uma etapa prévia com adição de HF, antes da utilização de água régia (EX-US/HF) e o outro não utiliza o HF (EX-US). Os outros métodos são o método recomendado pela ANDA e o método 3050 B.

A partir das médias e valores das variâncias foram verificadas a independência das variâncias das respostas com concentração das amostras, aplicando-se o teste *F* e depois se comparou as médias, entre as duas curvas analíticas (calibração externa e adição de padrão) para cada método e entre os métodos. Os valores de  $F_{\text{calculado}}$  variaram de 1,3 a 3,8, sendo menores que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$  (19,0), logo os desvios podem ser tomados como semelhantes. Com base nessas informações utilizou-se o teste *t* agrupado, para a comparação das médias. Todos os valores dos  $F_{\text{calculado}}$  e  $t_{\text{calculados}}$  estão apresentados no Anexo III.

Os estudos de comparação das curvas de adição de padrão com a das curvas externas revelaram que houve diferença significativa a 95% de confiança para o método ANDA, no caso das determinações de Zn; em outras palavras, para esse elemento foi observado um efeito de matriz significativo. Diferentemente do ocorrido para o EX-US e 3050 B as calibrações foram semelhantes para todos os analitos.

Para o estudo de comparação dos métodos, onde o método 3050 B, por adição de padrão, foi à referência, nota-se que as porcentagens de extrações do método EX-US/HF foram de 94, 27 e 74% para Cr, Pb e Zn, respectivamente. Observou-se assim que para a maioria dos analitos houve baixa eficiência de extração para o referido método. Constata-se semelhança entre o método de referência e EX-US, o que é comprovado em testes estatísticos realizados a 95% de confiança. O mesmo não foi observado para o método da ANDA, onde ocorreu uma diferença significativa para o Pb.

**Tabela 3.** Teores de metais obtidos por F AAS para uma amostra de fertilizantes do tipo N:P:K, após a extração pelos métodos 3050 B, ANDA, EX-US/HF e EX-US ( $\text{mg kg}^{-1}$ ); (média  $\pm$  IC, n = 3).

Analitos	<sup>a</sup> EPA		<sup>b</sup> ANDA				<sup>c</sup> EX-US				<sup>d</sup> EX-US/HF	
	AP	CE	AP	% Ext	CE	% Ext	AP	% Ext	CE	% Ext	CE	% Ext
Cr	23,5 $\pm$ 1,6	22,9 $\pm$ 1,5	21,3 $\pm$ 2,0	91	21,2 $\pm$ 2,6	90	23,6 $\pm$ 0,5	100	23,2 $\pm$ 2,1	99	22,1 $\pm$ 1,6	94
Pb	49,8 $\pm$ 3,6	41,4 $\pm$ 3,3	8,2 $\pm$ 0,2	16	7,2 $\pm$ 0,09	14	48,3 $\pm$ 0,7	97	47,6 $\pm$ 0,5	95	13,4 $\pm$ 0,1	27
Zn	299 $\pm$ 14	278 $\pm$ 11	299 $\pm$ 22	100	222 $\pm$ 21	74	315 $\pm$ 8	105	311 $\pm$ 10	103	220 $\pm$ 16	74

a = método 3050 B; b = método recomendado pelo ANDA; c = extração por ultrassom; d = extração por ultrassom utilizando etapa prévia com HF; AP = adição de padrão; CE = calibração externa; % Ext = porcentagem de extração quando comparada ao método de referência (3050 B), por adição de padrão.

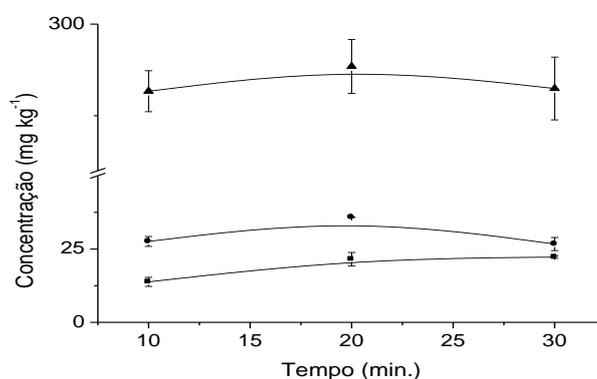
### 5.1.3. Otimizações univariada do método EX-US

A fim de se obter as melhores condições para o processo de extração, foram realizados estudos do melhor tempo e massa para o procedimento. Os resultados serão descritos a seguir.

#### 5.1.3.1. Estudo do tempo de extração

A escolha do tempo de extração é importante, uma vez que o tempo de exposição às ondas ultrassônica afeta a possibilidade de degradação da amostra, e, por conseguinte, uma melhor extração dos analitos. No entanto, em alguns casos, no fim de um longo período de tempo são obtidos resultados semelhantes em comparação com os obtidos em períodos mais curtos (CELEGHINI *et al.*, 2007).

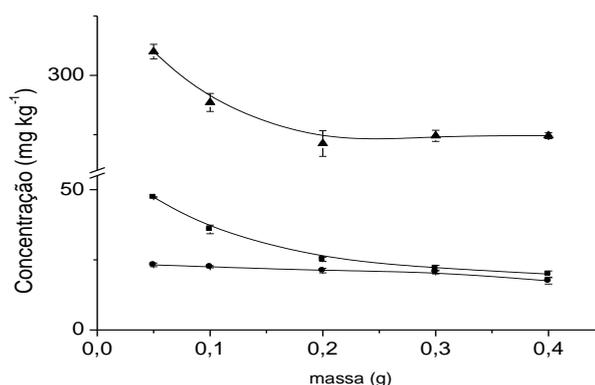
Para avaliar o efeito do tempo no processo de extração, executou-se o procedimento em três tempos diferentes (10, 20 e 30 minutos) e verificou-se o sinal analítico em cada um deles. De acordo com os resultados mostrados na Figura 1, observa-se que houve diferença entre os tempos máximos e mínimos, para alguns analitos investigados. Na maioria dos casos o tempo de extração de 20 minutos extraiu mais que nos outros tempos, por exemplo, para o Pb percebe-se que com 20 minutos extraiu-se 30% a mais do que com 10 minutos e 25% quando compara-se a extração em 30 minutos. O tempo ótimo para a extração dos metais em fertilizantes, utilizando-se ultrassom e água régia como extrator, foi de 20 minutos.



**Figura 1.** Estudo do tempo para extração por ultrassom em amostras de fertilizantes do tipo N:P:K para a determinação da concentração dos analitos mg Kg<sup>-1</sup>, que foram determinados por F AAS, onde: (■) Cromo, (●) Pb e (▲) Zn.

### 5.1.3.2. Estudo influência da massa

Estudaram-se cinco diferentes massas (0,05; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4g) de fertilizantes do tipo N:P:K (Figura 2). Nota-se que o teor dos analitos diminui com o aumento da massa, para todos os analitos. Essa diferença de extração foi de 24, 3 e 7 % para Cr, Pb e Zn, respectivamente, quando se compara a primeira com a segunda massa. Esta redução pode ser explicada pela correlação entre os valores de soluto/solvente, uma vez que houve um aumento do material e da quantidade de solvente pode não ter sido suficiente para extrair a quantidade os metais disponíveis. Assim, realizou-se o *teste t*, a fim de comparar os valores, observou-se que a massa mais adequada foi a de 50 mg de fertilizante.



**Figura 2.** Estudo da massa, para extração por ultrassom em amostras de fertilizantes do tipo N:P:K para a determinação da concentração dos analitos mg Kg<sup>-1</sup>, que foram determinados por F AAS, onde: (■) Cromo, (●) Pb e (▲) Zn.

#### 5.1.4. Análise por F AES

Como o método EX-US foi eficiente para todos os elementos-traço, ele foi texto para a determinação de espécies minerais, como K e Na. Os resultados são mostrados na Tabela 4

**Tabela 4.** Teores de metais obtidos por F AES para uma amostra de fertilizantes do tipo N:P:K, após a extração pelo método 3050 B e EX-US ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), (média  $\pm$  IC, n = 3).

Analitos	3050 B		EX-US	
	AP	CE	AP	CE
K	35701 $\pm$ 1156	35750 $\pm$ 1646	35839 $\pm$ 908	35710 $\pm$ 1401
Na	6217 $\pm$ 81	6150 $\pm$ 166	6255 $\pm$ 35	6220 $\pm$ 42

AP = adição de padrão; CE = curva externa.

Atenta-se a uma semelhança entre calibração externa e adição de padrão, para os dois métodos, o que é comprovado quando se aplica o teste t a 95 % de confiança.

Quando se compara os métodos 3050 B (adição de padrão) e EX-US (calibração externa), para ambos os analitos obteve-se 100% de porcentagem de extração. Ou seja, a água régia associada ao processo de sonicação foi suficiente para extrair esses analitos da matriz de fertilizante. Esses valores foram verificados estatisticamente aplicando-se o teste t a 95% de confiança.

#### 5.1.5. Estudo de exatidão e precisão para o método EX-US

A exatidão do método de extração proposto também foi investigada através de testes de adição e recuperação. Nesse teste, os valores de recuperação encontrados foram 100; 93; 102; 103 e 90% no nível baixo e 100; 99; 96; 101 e 95% no nível alto, para Cr, K, Na, Pb e Zn, respectivamente. A precisão e a precisão intermediária (que foi analisada a mesma amostra em diferentes dias) foram avaliadas em termos de desvios padrão relativas (RSD) obtidas para as amostras analisadas por F AAS e F AES, em triplicatas autênticas, após extração com EX-US. As medidas foram realizadas durante o intervalo de seis meses e não foram observadas variações significativas na

repetibilidade dos sinais analíticos. Os valores de RSD obtidos foram menores que 5 % (os valores para cada analito estão no Anexo IV) para ambos os parâmetros e mostrando que o método apresenta uma boa precisão e precisão intermediária.

Outras figuras de mérito também foram avaliadas: limite de detecção (LD), quantificação (LQ) e concentração característica ( $c_0$ ), cujos resultados são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Limites de detecção (LD), quantificação (LQ) (n=10) e concentrações características, obtidos para o método US- EX e valores máximos permitidos pela legislação.

Analitos	LD		LQ		$c_0$ (mg L <sup>-1</sup> )		MAPA <sup>a</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )
	Inst (mg L <sup>-1</sup> )	Met (mg Kg <sup>-1</sup> )	Inst (mg L <sup>-1</sup> )	Met (mg Kg <sup>-1</sup> )	EX-US	Lit	
Cr	0,0063	1,8	0,021	5,9	0,078	0,040	200 -560
K	0,0033	0,93	0,011	3,1	-	-	-
Na	0,0022	0,62	0,025	6,9	-	-	-
Pb	0,0041	1,2	0,014	3,9	0,0085	0,080	1.000,00
Zn	0,0064	1,8	0,021	5,9	0,0088	0,010	-

Inst.= instrumental; Met. = método; Lit = literatura. <sup>a</sup>Valores referentes a fertilizantes do tipo N:P:K.

Nota-se que os valores de LD e LQ para o método variam entre 0,62 a 1,8 e 3,1 a 5,9 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. A legislação brasileira (Instrução Normativa SDA/MAPA 27/2006, de 09 de junho de 2006) determina os valores máximos permitidos somente para o Pb (Tabela 5), para o Cr não há um valor máximo permitido, há apenas uma base onde se leva em consideração a quantidade de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> declarada de cada fertilizante, como pode ser verificado no Anexo I. Além disso, os valores de LD e LQ obtidos foram menores do que os valores permitidos pela legislação, demonstrando a aplicabilidade do método para o monitoramento de metais em fertilizantes, em termos dos valores preconizados pela legislação.

A concentração característica também foi avaliada. Esta é a concentração do analito que corresponde a uma absorção de 1% ou uma absorbância de 0,0044 unidades

de absorvância (WELZ, 1999). Os valores encontrados de concentração característica foram semelhantes ou menores que os valores sugeridos por WELZ (1999).

### 5.1.6. Análise de amostras de fertilizantes

O método EX-US que utiliza água régia diluída como extrator foi aplicado para a análise de amostras de fertilizantes N:P:K, obtidas no comércio local, os resultados estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Resultados obtidos para as amostras de fertilizantes comerciais após procedimento de extração EX-US com água régia diluída 50 % v/v. ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), (média  $\pm$  IC, n = 3).

Amostras	Cr	K	Na	Pb	Zn
A	41,4 $\pm$ 2,6	24894 $\pm$ 71	6340 $\pm$ 73	44,5 $\pm$ 3,5	238 $\pm$ 3
B	91,9 $\pm$ 1,7	35170 $\pm$ 42	6362 $\pm$ 24	42,7 $\pm$ 3,9	289 $\pm$ 4
C	71,9 $\pm$ 3,4	30032 $\pm$ 37	6521 $\pm$ 33	13,2 $\pm$ 1,2	138 $\pm$ 5
D	162 $\pm$ 4	34152 $\pm$ 50	5861 $\pm$ 45	47,6 $\pm$ 2,2	310 $\pm$ 11

As concentrações dos analitos nas amostras ficaram na faixa de 41,4 a 162 para Cr; 24894 a 35170 para K; 5861 a 16340 para Na; 13,2 a 47,6 para Pb e 38,7 a 310  $\text{mg kg}^{-1}$  para Zn. Percebe-se que as faixas de concentrações dos metais em fertilizantes variam de uma amostra para outra e isso se deve, provavelmente, a diferentes rochas de origem dos fertilizantes. Em termos de legislação, os teores encontrados foram menores que os permitidos.

### 5.1.7. Conclusão

O método de extração proposto usando radiação ultrassônica e água régia diluída como solução extratora, demonstrou um uso potencial para a determinação de Cr, K, Na, Pb e Zn por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e espectrometria de emissão atômica por chama (F AES), apresentando bons resultados em relação à precisão e exatidão. Comparado com o método de referência (3050 B)

indicado para a extração de amostras de fertilizantes, o tempo de preparo foi menor, favorecendo assim a frequência analítica, além do uso de menor volume de ácido, reduzindo os gastos e minimizando a geração de resíduos químicos. Os valores de desvio padrão relativo (RSD) foram menores que 5%, o que é considerado satisfatório para as técnicas. Os resultados experimentais obtidos empregando curva externa e o método das adições de padrão foi concordante entre si em um nível de confiança de 95% para todos os analitos, indicando que não houve efeito de matriz significativo para as amostras empregadas no estudo. Os experimentos de adição e recuperação apresentaram valores entre 90 e 103%. Os valores de LD e LQ do método foram condizentes com as técnicas utilizadas, sendo estes bem menores do que os valores permitidos pela legislação, indicando assim a possibilidade de aplicação deste método para rotinas de controle de metais em fertilizantes. O método foi aplicado para a análise de amostras provenientes do comércio local, verificando-se que os teores de analitos encontrados estão abaixo do permitido pela legislação para todas as amostras. Por outro lado, como os limites propostos pela legislação podem ser considerados relativamente altos, isto não significa que o uso destas amostras seja seguro em termos de possíveis danos ao homem e ao ambiente.

## 5.2. DETERMINAÇÃO DE Cr, K, Na, Pb e Zn EM AMOSTRAS DE PÓ DE ACIARIA APÓS EXTRAÇÃO POR (EX-US)

### 5.2.1. Introdução

Atualmente, as atividades de mineração e industrialização de metais representam perigosas fontes poluidoras do meio ambiente, principalmente no que diz respeito à adição de elementos-traço não essenciais no solo. No caso das indústrias de Zn, os resíduos além de conter esse elemento essencial, possuem outros que são indesejáveis ao meio ambiente como As, Pb, Cd e Hg (RIBEIRO-FILHO *et. al.*, 1999). Devido a isso é necessário um método apropriado para a extração dessas espécies metálicas. A dissolução de amostras sólidas é uma das etapas mais importantes para que a determinação dos mesmos seja possível (GÜNGÖR & ELIK, 2007). Os métodos mais comuns envolvem fusões alcalinas e ataques ácidos, digestão assistida por radiações micro-ondas (VÄISÄNEN & ILANDER, 2006) e digestão em sistema fechado utilizando bombas de alta pressão (GÜNGÖR & ELIK, 2007). A escolha dos ácidos é baseada no tipo de matriz (propriedades químicas) da amostra e nos elementos a serem determinados.

Para as extrações de metais em pó de aciaria os extratores mais utilizados no Brasil são solução de Mehlich - ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>) e o HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (LANTMANN & MEURER, 1982).

Uma estratégia de extração de metais é a utilização da água régia, que permite estimar a fração máxima dos metais que pode ser disponibilizada para a planta ou ser lixiviada para as águas subterrâneas (MOURA, 2010). ABREU *et al.*, 1996 utilizaram a água régia para determinar Fe, Zn, Al, Cu, Ni e Cd em resíduos industriais. Essa mistura ácida juntamente com a utilização de ultrassom favoreceu a extração da fração disponível para o meio ambiente.

Nesse capítulo foram avaliadas três métodos de extração de Cr, K, Na, Pb e Zn em amostras de pó de aciaria, utilizando espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e espectrometria de emissão atômica (FAES).

### 5.2.2. Análise de pó de aciaria por F AAS

Para a análise das amostras de pó de aciaria, comparou-se três diferentes métodos de preparo da amostra para extração das espécies de interesse, (i) método EPA, 3050 B/modificado, (ii) extração por EX-US e (iii) extração em chapa aquecedora com HCl concentrado. Este último método é utilizado na indústria para a extração de metais em pó de aciaria. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

A partir das médias e valores de desvios padrões, obtidos para as duas curvas feitas para o método 3050 B/modificado, aplicou-se o *Teste F* e depois comparando as médias. Os valores de  $F_{\text{calculado}}$  variaram de 0,97 a 1,6, sendo menores que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$  (19,0); logo, os desvios puderam ser considerados semelhantes. Esse mesmo teste foi aplicado para os outros dois métodos de extração, o com HCl e o EX-US, comparando-se as duas curvas analíticas obtidas. Nesses outros casos, os valores de  $F_{\text{calculado}}$  ficaram em torno de 1,2 para ambos os métodos e as comparações entre as curvas mostraram que não houve diferença significativa a 95% de confiança.

Verificam-se proximidades entre os teores de metais extraídos dos três métodos, o que foi confirmado a aplicando-se o *teste t* a 95 % de confiança.

**Tabela 7.** Teores de metais traços obtidos por F AAS para uma amostra de pó de aciaria, após a extração pelos métodos 3050 B, com HCl e EX-US ( $\text{mg kg}^{-1}$ ); (média  $\pm$  IC, n = 3).

Analitos	<sup>a</sup> 3050 B/modificado		<sup>b</sup> HCl				<sup>c</sup> EX-US			
	<sup>d</sup> AP	<sup>e</sup> CE	AP	%Ext	CE	% Ext	AP	% Ext	CE	% Ext
Cr	2661 $\pm$ 172	2653 $\pm$ 176	2553 $\pm$ 176	96	2636 $\pm$ 177	99	2648 $\pm$ 225	99	2630 $\pm$ 241	99
Pb	17996 $\pm$ 313	17964 $\pm$ 323	18048 $\pm$ 329	100	17994 $\pm$ 323	100	17989 $\pm$ 313	100	17965 $\pm$ 291	100
Zn	173978 $\pm$ 3135	173804 $\pm$ 1986	173972 $\pm$ 2312	100	173804 $\pm$ 1986	100	173800 $\pm$ 2061	100	173590 $\pm$ 3263	100

a = extração utilizando o método 3050 B/modificado; b = extração utilizando HCl; c = extração utilizando água régia e ultrassom; d = adição de padrão; e = curva externa; % Ext = porcentagem de extração tomando o método 3050 B como referência.

### 5.2.3. Análise por F AES

Foram realizados estudos a fim de se observar se o método desenvolvido (EX-US) também seria eficaz para alguns macronutrientes. Os teores encontrados neste outro estudo estão apresentados na Tabela 8. As porcentagens de concentrações de K e Na obtidas pelo método com HCl foram de 21 e 10%, respectivamente, sendo que esses valores ficaram muito distantes dos valores de referência obtidos, mostrando que o método não foi conveniente para a extração de elementos essenciais em amostras de pó de aciaria. Os valores de  $F_{\text{calculado}}$  quando se comparou as curvas dos métodos, variaram de 1,0 a 1,3; ou seja, os mesmos foram menores que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$ . Logo os desvios padrão foram equivalentes e quando as médias foram comparadas pelo teste t, não foram observados efeitos de matriz para os dois métodos (3050 B/ modificado e EX-US).

Nota-se que os valores entre os dois métodos, 3050 B/ modificado (por adição de padrão) e EX-US (por curva externa) foram congêneres, essa similaridade foi confirmada estatisticamente a 95 % de confiança.

**Tabela 8.** Teores de Na e K obtidos por F AES para o pó de aciaria, após a extração pelos métodos 3050 B, com HCl e EX-US ( $\text{mg kg}^{-1}$ ); (média  $\pm$  IC, n = 3).

Analitos	<sup>a</sup> 3050 B/modificado		<sup>b</sup> HCl				<sup>c</sup> EX-US			
	<sup>a</sup> AP	<sup>b</sup> CE	AP	%Ext	CE	% Ext	AP	% Ext	CE	% Ext
K	24979 $\pm$ 224	24894 $\pm$ 213	5302 $\pm$ 251	22	5271 $\pm$ 122	21	25132 $\pm$ 236	101	25073 $\pm$ 187	100
Na	16302 $\pm$ 170	16251 $\pm$ 128	1605 $\pm$ 88	10	1600 $\pm$ 87	10	16350 $\pm$ 79	100	16324 $\pm$ 97	100

a = extração utilizando o método 3050 B/modificado; b = extração utilizando HCl; c = extração utilizando água régia e ultrassom; d = adição de padrão; e = curva externa; % Ext = porcentagem de extração tomando o método 3050 B como referência.

#### **5.2.4. Estudo de exatidão e precisão**

A exatidão do método de extração (EX-US) para o pó de aciaria foi investigada através de testes de adição e recuperação de analito. Nesse teste, os valores de recuperação encontrados foram 105 (Cr); 99 (K); 87 (Na); 90 (Pb) e 85% (Zn) no nível baixo e 103 (Cr); 98(K); 98 (Na); 101 (Pb) e 97 % (Zn) no nível alto, aceitáveis para as técnicas utilizadas.

A precisão do método foi verificada através da observação do desvio padrão relativo. Os valores de RSD obtidos para todas as amostras analisadas por F AAS e F AES, em triplicatas autênticas, após extração com EX-US foram menores que 8 %, o que é satisfatório para ambas às técnicas.

#### **5.2.5. Análise de amostras de pó de aciaria de diferentes indústrias**

Após o desenvolvimento do método para a análise de metais em amostras de pó de aciaria, foram feitas extrações utilizando o método EX-US em amostras de diferentes procedências, os resultados estão apresentados na Tabela 9. As concentrações variaram na faixa de 1196 a 2630; 10610 a 22507; 7113 a 14205; 7820 a 17700 e 89318 a 112925 mg kg<sup>-1</sup>, para Cr, K, Na, Pb e Zn, respectivamente. Nesse contexto, vale ressaltar que as concentrações de metais em pó de aciaria podem sofrer variações conforme a produção da indústria, ou seja, apesar de terem, os mesmos componentes majoritários, suas concentrações variam conforme a produção das indústrias, um exemplo claro disso é quando se compara a amostra que executamos todo o estudo para o pó de aciaria PAA22, com a PAA28, que são amostras da mesma indústria, mas de dias diferentes. Essas amostras possuem concentrações muito diferentes dos analitos estudados.

**Tabela 9.** Teores obtidos para as amostras de pó aciaria após procedimento de extração EX-US com água régia diluída 50 % v/v. ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), (média  $\pm$  IC, n = 3).

Amostras	Analitos				
	Cr	K	Na	Pb	Zn
PAA28	1196 $\pm$ 70	22507 $\pm$ 109	14205 $\pm$ 53	7820 $\pm$ 53	112925 $\pm$ 487
PAP	1360 $\pm$ 31	21519 $\pm$ 154	12169 $\pm$ 69	17700 $\pm$ 26	93237 $\pm$ 199
PAG	2630 $\pm$ 44	10610 $\pm$ 94	7113 $\pm$ 71	13395 $\pm$ 27	89318 $\pm$ 810

### 5.2.6. Conclusões

O método de extração proposto, mostrou-se satisfatório para a determinação de Cr, K, Na, Pb e Zn em pó de aciaria, utilizando F AAS e F AES, apresentando resultados adequados de precisão e exatidão. Os desvios padrões relativos (RSD) foram considerados apropriados, pois foram menores que 8%. Os resultados experimentais obtidos empregando curva externa e o método das adições de padrão foi concordante em um nível de confiança de 95% para todos os analitos. Os experimentos de adição e recuperação apresentaram recuperações entre 85 a 105%. Além disso, o método pode ser aplicado para a análise de amostras de diferentes procedências, verificando-se que os teores de metais podem variar bastante e, por isso, não apresentaram um perfil característico.

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE AMOSTRAS DE FERTILIZANTES E PÓ DE ACIARIA

#### 5.3.1. Introdução

A espectroscopia no infravermelho (IV) é um tipo de espectroscopia vibracional que emprega radiação eletromagnética na faixa de energia de  $2,65 \times 10^{-19}$  a  $7,96 \times 10^{-20}$  J, a qual corresponde à faixa de comprimentos de onda de 750 a 2.500 nm (ou números de onda de  $13.300$  a  $4.000 \text{ cm}^{-1}$ ) (DE SOUZA *et al.*, 2013). O IV requer pouco preparo da amostra, fornecendo resultados de maneira rápida, não destrutivas e invasivas, assim como não geram subprodutos tóxicos, sendo essas suas principais vantagens (LOPES & FASCIO, 2004; DE SOUZA & POPPI, 2012).

Os espectros no infravermelho armazenam uma gama de informações sobre a amostra, atuando como uma impressão digital quando utilizados integralmente e, portanto, apresentam um elevado potencial para serem empregados nos mais diversos tipos de análises químicas e/ou físicas (COSTA FILHO & POPPI, 2002). Esta técnica permite a análise qualitativa de compostos orgânicos a partir das vibrações características de cada grupo orgânico que provocam o aparecimento de bandas no espectro infravermelho em frequências específicas, que também são influenciadas pela presença de grupos funcionais próximos e aos acoplamentos (LOPES & FASCIO, 2004).

A espectroscopia vibracional Raman é complementar à de infravermelho, porém, a primeira depende de mudanças na polarização das moléculas, enquanto a segunda depende das mudanças do seu momento dipolar (FROST & MARTENS, 2005). A espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento inelástico da luz que incide sobre a molécula, com deslocamento do comprimento de onda devido à interação da vibração das moléculas, é extremamente sensível à sua simetria e excelente para determinar vibrações moleculares (FROST & MARTENS, 2005). Essa técnica fornece informações detalhadas sobre os níveis de energia das espécies em estudo; a grande vantagem reside na maior riqueza de detalhes proporcionada pelos níveis de energia vibracionais, e assim como IV tem-se a “impressão digital” das amostras (FROST & MARTENS, 2005).

O uso de espectroscopia vibracional na previsão de minerais é relativamente recente e foi possível devido ao avanço tecnológico que simplificaram os equipamentos.

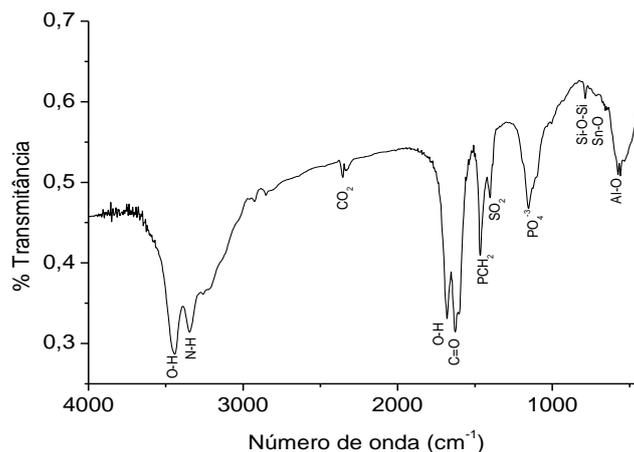
A espectroscopia vibracional vem se tornando uma ferramenta poderosa em mineralogia, pois fornecem indícios dos minerais existentes em determinada amostra, sendo assim podem ser consideradas complementares à difração de raio X (DRX) no reconhecimento mineral (FROST & MARTENS, 2005).

O DRX tem sido muito utilizado para mapear os minerais presentes em solos, rochas e resíduos industriais, pois possui capacidade de identificar as fases cristalinas presentes em diferentes materiais, sejam eles inorgânicos ou orgânicos (BASTOS *et al.*, 2007; MOURA, 2010). As principais vantagens dessa técnica são a simplicidade e rapidez da medida, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina) e a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases (ALBERS *et al.*, 2002).

Nesse capítulo foram feitas as caracterizações mineralógicas das amostras de fertilizantes e pó de aciaria, utilizando espectroscopia do infravermelho, Raman e difração de raio X.

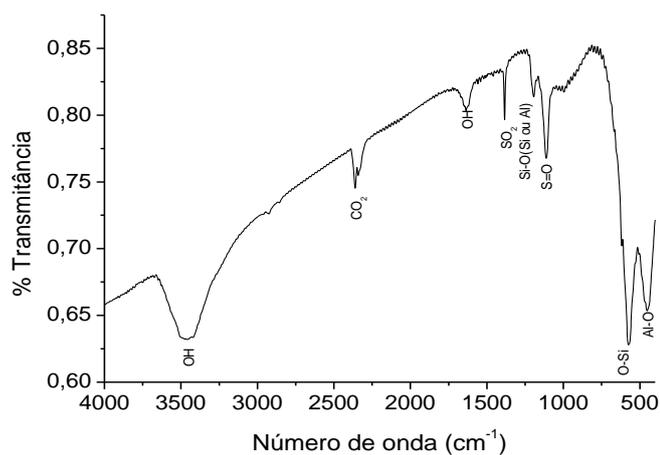
### **5.3.2. Análise por espectroscopia no Infravermelho**

No espectro de infravermelho para a amostra fertilizante do tipo N:P:K (Figura 3), observou-se bandas em 554 e 793  $\text{cm}^{-1}$  referentes a vibrações de deformação da ligação Al-O e a vibrações de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, respectivamente (TEIXEIRA *et al.*, 2012). A presença da banda da ligação de Si e O mostra a possível presença de quartzo, já a ligação do Al-O, juntamente com a banda em 3442  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento de OH, mostra a presença de gibbsita. As bandas de Si-O, indicam também da presença do mineral cuspidine e as bandas associada ao Al mostram possível presença de andaluzita. Em 654  $\text{cm}^{-1}$  tem-se uma banda de Sn-O (ANTUNES *et al.*, 2000) que é uma das ligações presentes no mineral burtite, que possui também ligações OH, já identificadas anteriormente. Em 1397  $\text{cm}^{-1}$  temos uma banda de  $\text{SO}_2$  e em 1638  $\text{cm}^{-1}$  de H-O-H proveniente de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  (OLIVEIRA *et al.*, 2009), indicando a presença do mineral amarillite.



**Figura 3.** Espectro de infravermelho de fertilizante do tipo N:P:K (faixa de varredura de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

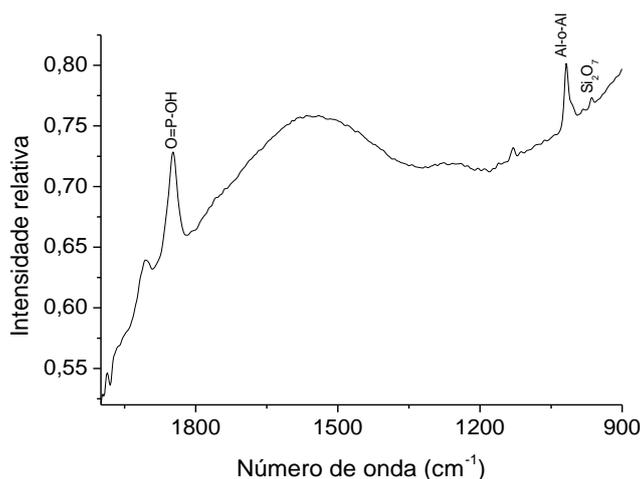
O espectro de infravermelho para o pó de aciaria está apresentado na Figura 4. Pode ser observar em 1199  $\text{cm}^{-1}$  uma banda correspondente às vibrações do estiramento assimétrico da ligação Si-O-(Si ou Al) (TEIXEIRA *et al.*, 2012). A deformação da ligação O-Si-O foi identificada pela banda em aproximadamente 579  $\text{cm}^{-1}$  e as vibrações de deformação da ligação (Si ou Al)-O foram identificadas pelas bandas em 432  $\text{cm}^{-1}$  (TEIXEIRA *et al.*, 2012), essas bandas podem ser atribuídas tanto a nesossilicatos como os espinélios (como Magnetita e Franklinita) (MARTINS 2006).



**Figura 4.** Espectro de infravermelho obtido para uma amostra de pó de aciaria. (faixa de varredura de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

### 5.3.3. Análise por espectroscopia Raman

Na Figura 3 está apresentado o espectro de Raman da amostra de fertilizante investigada. Pode-se identificar em  $1850\text{ cm}^{-1}$  um pico de  $\text{O}=\text{P}-\text{OH}$  (SILVERSTEIN, 2007). Segundo POZZA e colaboradores (2009) o mineral gibbsita tem uma banda característica em  $1026\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ , e em  $997\text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda de  $\text{Si}_2\text{O}_7$  de cuspidine (SHARYGIN *et al.*, 1995). A espectroscopia Raman mede o espalhamento inelástico da luz que incide sobre a molécula, em amostras escuras, como o pó de aciaria, geralmente, não tem um bom espalhamento, elas absorvem radiação, logo não foi possível obter um espectro Raman para a mesma (COLTHUP, 1990).



**Figura 5.** Espectros Raman de fertilizantes do tipo N:P:K. (faixa de varredura de 0 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , Laser: Nd:YAG com radiação excitante em  $1064\text{ nm}$  e potência de  $50\text{mW}$ ).

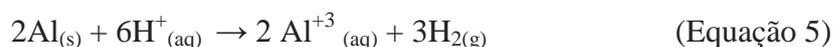
### 5.3.4. Análise Difração de Raio X

Nesse trabalho, a técnica de DRX foi utilizada para mapear os principais minerais presentes nas amostras investigadas com o objetivo de conhecer a forma química em que as espécies de interesse estão presentes neste tipo de amostra. Os

resultados obtidos para as amostras de fertilizantes do tipo N:P:K e pó de aciaria encontram-se nas Tabelas 10 e 11 e nas Figuras 6 e 7.

Na Figura 6 é mostrado um difratograma obtido para a amostra de fertilizantes N:P:K. Os dados de DRX permitiram identificar a presença de uma série de elementos, tais como, C, Ca, Fe, Mn, N, Na, K, O, P, S e Si, com destaque para o Al, Co e o Sn.

O  $\text{Al}^{3+}$ , varia a sua solubilidade de acordo com o pH. Em meio alcalino este metal forma hidróxidos solúveis  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , e em meio ácido forma  $\text{Al}^{3+}$  (Equação 5), e em pH neutro forma raras espécies solúveis (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Isso é um fator preocupante, pois o estado de Minas Gerais, por exemplo, possui pH normalmente ácido. Em solos moderadamente ácidos o Al aparece como troca catiônica retirando o Ca permanentemente dos sítios de troca (AZEVEDO & CHASIN, 2003).



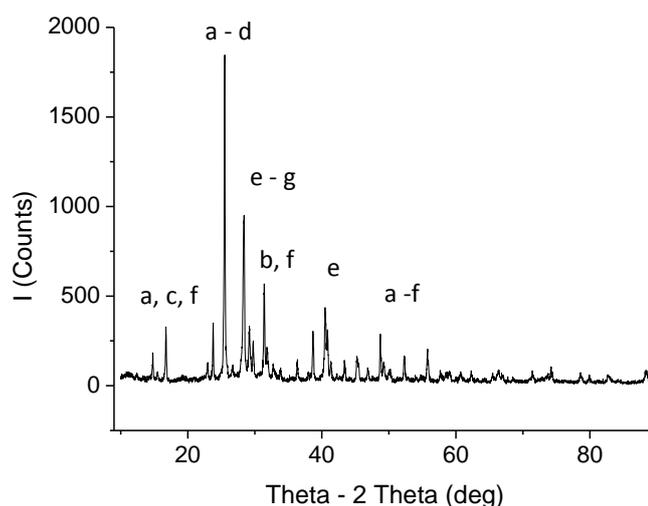
A presença de Al no solo pode provocar a diminuição no crescimento e desenvolvimento da raiz, redução na capacidade da planta de resgatar nutrientes (P, Ca e Mg, notavelmente) e diminuição no crescimento da planta como um todo (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

O Co é um elemento químico essencial, presente na vitamina B12 (ALVES & ROSA, 2003), em contato com as plantas pode levar a um amarelecimento na soja, por exemplo, já que inibe a absorção do micronutriente Fe (MARCONDES & CAIRES, 2005).

A presença do Sn nas plantas não é essencial nem benéfica, embora estas tenham facilidade em absorver o elemento se este estiver presente na solução do solo. Porém, soluções com mais de  $40 \text{ mg L}^{-1}$  nos solos são consideradas tóxicas para a germinação das sementes (BATISTA *et al.*, 2009).

**Tabela 10.** Principais minerais identificados por DRX em fertilizante N:P:K.

	Fórmula Química	Mineral
(a)	$\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	Amarillite
(b)	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Gibbsita
(c)	$\text{CaSn}(\text{OH})_6$	Burtita
(d)	$\text{CaSi}_2\text{O}_7\text{F}_2$	Cuspidine
(e)	$\text{SiO}_2$	Quartzo
(f)	$(\text{Al,Mn})_2(\text{SiO}_4)\text{O}$	Andaluzita
(g)	$\text{NH}_4\text{CoPO}_4$	-
(h)	$\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_7$	-



**Figura 6.** Difratograma de raio X de uma amostra de fertilizantes do tipo N:P:K. As letras correspondem os minerais presentes na Tabela 10. Radiação utilizada Cu K $\alpha$  (35vkV/ 40 mA), velocidade do goninômetro 0,02° 2 $\theta$  por passo, com tempo de contagem de 0,6 segundos por passo, e coletados de 10° a 90° 2 $\theta$ .

Os resultados para a caracterização das amostras de pó de aciaria são apresentados na Tabela 11 e na Figura 7. Percebe-se que a mesma é rica em óxidos. Sendo uma fonte potencial de macronutrientes (como Ca, K e Mg) e elementos-traços essenciais (Fe, Zn e Cu, por exemplo). Porém, também foram identificados elementos tóxicos como, Pb e Cr (VI). A presença desses elementos se torna preocupante uma vez

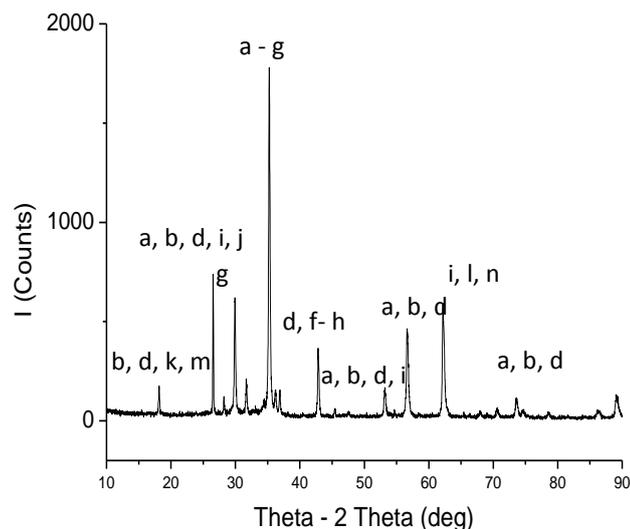
que esse composto é utilizado na formulação de fertilizantes ou diretamente no solo. O Pb por exemplo pode provocar inibição do crescimento radicular e da parte aérea, clorose e redução da área foliar (ROMERO *et al.*, 2007). No solo ocorre um processo cumulativo praticamente irreversível aumentando, assim, os teores desse metal na superfície do solo, indicando uma disponibilidade de absorção do mesmo pelas raízes das plantas (DUARTE & PASQUAL, 2000).

As análises por DRX possibilitaram ainda prever a forma química em que se encontra o Cr, que está presente no pó de aciaria em sua forma mais tóxica o Cr (VI) que é solúvel em uma ampla faixa de pH e geralmente móvel no sistema solo/água (CASTILHOS *et al.*, 2001).

Podemos perceber que os dados de DRX, tanto para o pó de aciaria, quanto para os fertilizantes, auxiliaram na confirmação dos minerais que foram mostrados pelas análises de espectroscopia do infravermelho e Raman.

**Tabela 11.** Principais minerais identificados nos pós de aciaria por DRX.

	<b>Fórmula Química</b>	<b>Mineral</b>
(a)	$\text{Fe}_2\text{O}_4$	Magnetita
(b)	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	Franklinita
(c)	$\text{MgO}$	Periclásio
(d)	$\text{MnCr}_2\text{O}_7$	-
(e)	$\text{SiO}_2$	Quartzo
(f)	$(\text{NiO})_{.75}(\text{MnO})_{.25}$	-
(g)	$\text{ZnO}_2$	-
(h)	$\text{PbSO}_3$	Scotlandite
(i)	$\text{Cu}_6\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_4$	Epinélio
(j)	$\text{TiFe}_2\text{O}_4$	Ulvoespinélio
(k)	$\text{Fe}_2\text{VO}_4$	Coulsonita
(l)	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	Jacobsita
(m)	$(\text{Na,K,Ca})_2\text{Al}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$	Natroalunita
(n)	$\text{NaSbSe}_2$	-



**Figura 7.** Difratoograma obtido para a amostra de pó de aciaria. . As letras correspondem os minerais presentes na Tabela 11. Radiação utilizada Cu K $\alpha$  (35vkV/ 40 mA), velocidade do goninômetro 0,02° 2 $\theta$  por passo, com tempo de contagem de 0,6 segundos por passo, e coletados de 10° a 90° 2 $\theta$ .

### 5.3.5. Conclusões

A caracterização mineralógica das amostras de fertilizantes e pó de aciaria permite a obtenção de informações importantes a respeito das amostras investigadas. As técnicas de espectroscopia de infravermelho e Raman auxiliaram no conhecimento da fase orgânica e inorgânica presentes nas amostras. A utilização do DRX, além de confirmar a presença dos minerais mostrados IV e Raman, foi útil também para conhecer a forma química de alguns elementos presentes nas amostras. De acordo com os dados, o fertilizante possuem em sua composição elementos essenciais, fundamentais para a nutrição do solo e das plantas, mas também apresentam elementos que podem trazer problemas ambientais, sendo esse fator preocupante uma vez que os fertilizantes são adicionados diretamente no solo.

O pó de aciaria mostrou-se um potencial fornecedor de elementos essenciais podendo ser usado como fonte dos mesmos, desde que se tenha um conhecimento prévio sobre a disponibilidade de alguns elementos que não são desejáveis para o meio ambiente.

## 5.4. ANÁLISE EXPLORATÓRIA

### 5.4.1. Introdução

A quimiometria é uma área da química que se refere à aplicação de métodos estatísticos e matemáticos (TEÓFILO, 2013). Dentre as diversas subáreas da quimiometria destacam-se o planejamento de experimentos, a análise exploratória e a calibração multivariada (DE SOUZA & POPPI, 2012). Na área de planejamento de experimentos busca-se encontrar quais as variáveis que mais afetam um determinado processo, assim como a interação entre elas (DE SOUZA & POPPI, 2012). Na calibração multivariada, busca-se estabelecer um modelo que relacione uma série de medidas realizadas em amostras com uma determinada propriedade (NUNES, 2008). Na análise exploratória busca-se encontrar correlações entre as amostras que são similares, assim, detectar tendências nos dados e classificar, a partir dessas tendências, amostras desconhecidas (método chamado de reconhecimento de padrão) (PARAIZO, 2012).

De modo geral, os métodos de análise exploratória são à base de diversos métodos de reconhecimento de padrões, classificação e calibração multivariada. Além disso, podem ser divididos em métodos supervisionados e não supervisionado. Os métodos supervisionados são aqueles em que se necessita de informações iniciais sobre a identidade das amostras, para a formação de classes e tem como objetivo desenvolver um modelo baseado nas informações contidas nas amostras. Exemplos desse tipo de agrupamento são os métodos, *Linear Discriminant Analysis* (LDA), *K-Nearest Neighbor* (KNN), *Partial Least Square Discriminant Analysis* (PLSDA) e *Soft-Independent Modeling of Class Analogy* (SIMCA) (DE SOUZA & POPPI, 2012). Nos métodos não supervisionados, a separação por classes ocorre sem a necessidade de informações iniciais sobre a natureza das amostras e o objetivo é identificar se existem agrupamentos naturais entre as amostras. Exemplos desse tipo de método são *Principal Component Analysis* (PCA) e *Hierarchical Cluster Analysis* (HCA) (CORREIA & FERREIRA, 2007).

Os métodos de HCA e PCA, que foram usados neste trabalho, permitem a visualização gráfica de todo o conjunto de dados. O uso desses algoritmos tem como objetivo principal aumentar a compreensão do conjunto de dados gerados, que pode ser examinado em uma dimensão menor (do que a do conjunto original), sem perda de informação (CORREIA & FERREIRA, 2007).

#### 5.4.1.1. Análise de componentes principais (*Principal Component Analysis*, PCA)

A análise de componente principal é utilizada com o objetivo de visualizar a estrutura dos dados, encontrar similaridades entre amostras, detectar amostras anômalas (*outliers*) e reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados (DE SOUZA & POPPI, 2012).

Matematicamente, na PCA, a matriz  $\mathbf{X}$  é decomposta em um produto de duas matrizes denominadas escores ( $\mathbf{T}$ ) e pesos ( $\mathbf{P}$ ), mas uma matriz de erros ( $\mathbf{E}$ ), como mostrado na equação 6:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (\text{Equação 6})$$

Os escores representam as coordenadas das amostras no sistema de eixos formados pelos componentes principais. Cada componente principal é constituído por uma combinação linear das variáveis originais e os coeficientes dessas combinações são denominados pesos. Os pesos são os cossenos dos ângulos entre as variáveis originais e os componentes principais (CP), representando, portanto, o quanto cada variável original contribui para uma determinada CP (DE SOUZA *et al.*, 2013). A primeira componente principal (CP1) é traçada no sentido da maior variação no conjunto de dados; a segunda (CP2) é traçada ortogonalmente à primeira, com o intuito de descrever a maior porcentagem da variação não explicada pela CP1 e assim por diante. Graficamente os escores representam as relações de similaridade entre as amostras, permitindo a visualização de classes (ou agrupamentos). E nesse sentido, a avaliação dos pesos permite entender quais variáveis contribuem mais para os agrupamentos. Assim, por meio de uma avaliação conjunta dos gráficos de escores e pesos, é possível verificar quais variáveis são responsáveis pelas diferenças (ou similaridades) observadas entre as amostras (DE SOUZA *et al.*, 2013). O número de CP a ser utilizado em um modelo de PCA é determinado pela porcentagem de variância explicada por cada CP. Assim, seleciona-se um número de CP de tal maneira que a maior porcentagem da variação presente no conjunto de dados originais seja modelada (DE SOUZA & POPPI, 2012).

Esse tipo de análise necessita de um pré-processamento dos dados originais. E essa etapa é uma das etapas mais importantes (SANCEVERO *et al.*, 2008). Os principais objetivos são eliminar informações não relevantes do ponto de vista químico

e tornar a matriz de dados melhor condicionada para a análise, possibilitando a subsequente análise exploratória do conjunto de dados com eficiência (DE SOUZA *et al.*, 2013).

Dentre os pré-processamentos podemos citar: a normalização que, tem como objetivo reduzir a influência de variações indesejadas presentes no conjunto de dados, garantindo que cada observação seja representada de forma adequada e consistente (DE SOUZA & POPPI, 2012). A centralização na média, que consiste em fazer com que, para cada variável, seus valores tenham média zero. Para centrar os dados na média, obtêm-se, para cada coluna, o valor médio e, em seguida, subtrai-se este valor de cada variável dessa mesma coluna. Desta forma, ocorre a mudança do sistema de coordenadas para o centro dos dados (DE SOUZA *et al.*, 2012). E além dessas duas, que são bastante utilizadas, pode-se citar também a transformação padrão normal de variação (*SNV – Standard Normal Variate*), que ameniza problema de dispersão de luz, muito comuns em varreduras espectrais por refletância difusa, onde a radiação é incidida diretamente na amostra em pó e o auto escalonamento que consiste em centrar os dados na média e dividi-lo pelo seu desvio, ele é usado quando se pretende dar o mesmo peso para todas as variáveis (SABIN *et al.*, 2004; DE SOUZA & POPPI, 2012).

#### 5.4.1.2. Análise de agrupamentos hierárquicos (*Hierarchical Cluster Analysis*, HCA)

A análise de agrupamentos hierárquicos baseia-se na similaridade e dissimilaridade entre amostras por meio do cálculo de distância entre elas (DE SOUSA *et al.*, 2006; VÉRAS *et al.*, 2012) e representa essa informação na forma de um gráfico bidimensional chamado dendrograma (VÉRAS *et al.*, 2012). Por meio desses gráficos podem-se visualizar os agrupamentos e similaridade entre as amostras e/ou variáveis (PANERO *et al.*, 2009).

A construção dos dendrogramas é feita com base na proximidade existente entre as amostras no espaço. Isso é feito calculando-se a distância entre todas as amostras (agrupamentos) do conjunto, em pares, e então definindo uma matriz de similaridade cujos elementos são os chamados índices de similaridade que variam entre zero a um. Um índice alto indica uma distância pequena entre dois agrupamentos e, portanto, uma alta similaridade. A Equação 7, mostra como essa similaridade é calculada. A cada

passo, os dois grupos mais similares vão se juntando e o processo vai se repetindo até que forme um único agrupamento (PARREIRA, 2003).

$$s_{ij} = 1 - d_{ij}/d_{\max} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:  $s_{ij}$  é a similaridade entre duas amostras (ou agrupamentos);  $d_{ij}$  é a distância euclidiana entre as mesmas;  $d_{\max}$  é a maior distância encontrada entre todas as amostras do conjunto. Matematicamente podem-se utilizar três formas de proximidade para formar um agrupamento: os vizinhos mais próximos, os vizinhos mais distantes ou as médias (aritmética ou ponderada) das distâncias (PARREIRA, 2003; MINGOTI, 2005).

#### **5.4.2. Modelo de HCA e PCA utilizando os dados obtidos por F AAS e F AES**

A concentração de algumas espécies metálicas é muitas vezes utilizada para encontrar agrupamentos entre um conjunto de amostras e tem o objetivo de identificar semelhanças entre elas; semelhança essas que muitas vezes são difíceis de serem percebidas sem o auxílio de uma ferramenta de cálculo. Há muitos relatos na literatura sobre a utilização dessas ferramentas justamente com essa finalidade. Encontram-se estudos para a classificação de água de coco (DE SOUSA *et al.*, 2006), estudos da classificação dos perfis de solos de São Paulo (VALLADARES *et al.*, 2009), estudos utilizando dados de F AES e F AAS para a classificação de águas minerais (CORREIA & FERREIRA, 2007) e que consegue diferenciar amostras de suco de uva de refrigerantes utilizando análise exploratória, dentre tantos outros trabalhos (FERREIRA *et al.*, 2002).

Assim, foi feita a análise exploratória dos dados obtidos por F AAS, F AES, espectroscopia do infravermelho e Raman, e DRX objetivando diferenciar amostras de fertilizantes puros e fortificados com pó de aciaria. Os resultados obtidos nesta avaliação estão descritos a seguir.

Com a intenção de se verificar se as amostras fortificadas foram preparadas e homogeneizadas adequadamente, após as determinações dos metais foram calculados os erros entre os valores teóricos, aqueles que deveriam existir em cada amostra, e os valores obtidos nas análises. Os erros encontrados foram menores que 8 % e

demonstrando que o preparo da amostra e sua homogeneização foram eficientes. As concentrações obtidas encontram-se na Tabela 12.

**Tabela 12.** Teores de metais obtidos para as amostras de fertilizantes fortificados com pó aciaria obtidos após a realização de extração por ultrassom, utilizando água régia (50% v/v) como extrator. ( $\text{mg kg}^{-1}$ ); (média  $\pm$  IC, n = 3).

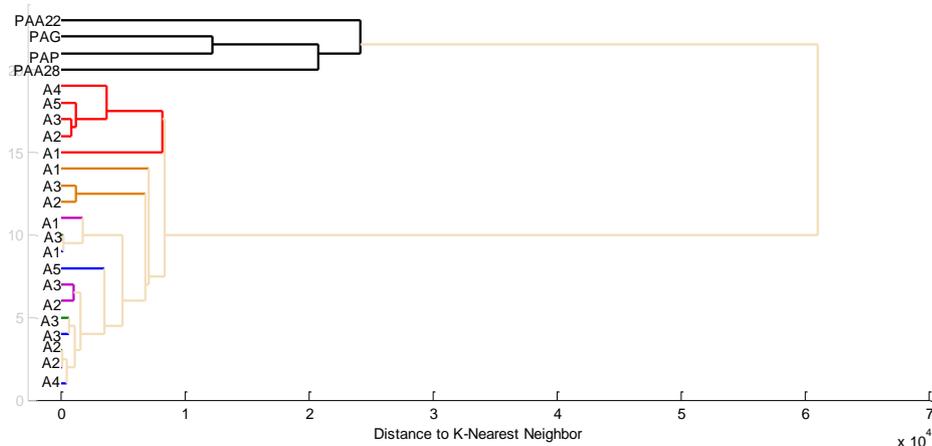
Amostras	Cr	K	Na	Pb	Zn
A1 + 0,1%	45,5 $\pm$ 3,5	25057 $\pm$ 230	6321 $\pm$ 99	64,5 $\pm$ 6,3	406 $\pm$ 40
A2 + 0,1%	95,5 $\pm$ 2,3	35245 $\pm$ 157	6366 $\pm$ 85	58,5 $\pm$ 4,6	446 $\pm$ 35
A3 + 0,1%	163 $\pm$ 10	33501 $\pm$ 298	5785 $\pm$ 97	61,4 $\pm$ 5,6	492 $\pm$ 42
A1 + 1%	61,4 $\pm$ 4,3	24226 $\pm$ 321	6485 $\pm$ 102	226 $\pm$ 21	1943 $\pm$ 189
A2 + 1%	117 $\pm$ 7	35557 $\pm$ 456	6486 $\pm$ 110	217 $\pm$ 19	1972 $\pm$ 194
A3 + 1%	179 $\pm$ 10	34589 $\pm$ 564	6044 $\pm$ 104	219 $\pm$ 22	2069 $\pm$ 197
A1 + 5%	172 $\pm$ 10	26126 $\pm$ 673	6920 $\pm$ 207	945 $\pm$ 75	8765 $\pm$ 765
A2 + 5%	219 $\pm$ 20	36342 $\pm$ 345	7166 $\pm$ 101	941 $\pm$ 55	8817 $\pm$ 956
A3 + 5%	285 $\pm$ 14	35394 $\pm$ 510	6311 $\pm$ 123	932 $\pm$ 58	8765 $\pm$ 695
A1 + 10%	307 $\pm$ 14	27488 $\pm$ 232	7823 $\pm$ 111	1796 $\pm$ 104	17310 $\pm$ 896
A2 + 10%	346 $\pm$ 27	35720 $\pm$ 462	7863 $\pm$ 123	1847 $\pm$ 99	17282 $\pm$ 1094
A3 + 10%	423 $\pm$ 23	36499 $\pm$ 320	7511 $\pm$ 103	1844 $\pm$ 145	17201 $\pm$ 987
A4 + 10%	664 $\pm$ 35	40474 $\pm$ 698	7986 $\pm$ 122	1849 $\pm$ 176	16009 $\pm$ 1037
A5 + 10%	680 $\pm$ 52	37376 $\pm$ 456	7717 $\pm$ 132	1777 $\pm$ 157	18063 $\pm$ 1159

A HCA foi usada com o objetivo de verificar as semelhanças entre as amostras. Com base nos teores de íons metálicos, determinados nas amostras de fertilizantes (puras e fortificadas) e nas amostras de pó de aciaria, calculou-se a similaridade a partir da distância pelo vizinho mais próximo. O agrupamento hierárquico encontrado é mostrado na Figura 8.

Através do dendrograma obtido, constata-se o agrupamento entre as amostras em duas classes distintas, quatro amostras são a de pó de aciaria e dezenove de fertilizantes puros e fortificados.

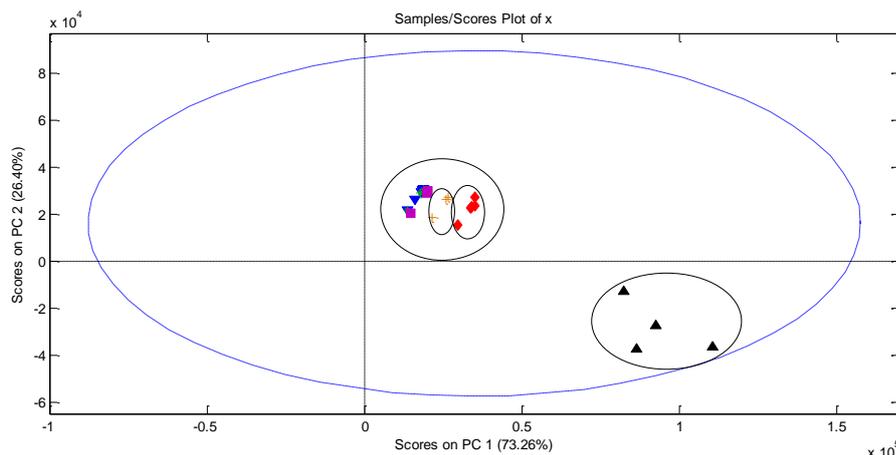
As amostras de pó de aciaria formaram um grupo a parte dos demais. Para os fertilizantes houve a separação em três classes: os fertilizantes fortificados com 10 % de pó de aciaria (em vermelho), com 5% (em laranja) e as demais amostras de fertilizantes

puros (em azul) e fortificados (em verde com 0,1% de pó de aciaria e em rosa – com 1 % de pó de aciaria).



**Figura 8.** Dendrograma correspondente à classificação de 5 amostras de fertilizantes, 14 amostras de fertilizantes dopados com diferentes proporções de pó de aciaria e 4 amostras de pó de aciaria, utilizando os dados obtidos por F AAS e F AES. (—) fertilizante puro; (—) pó de aciaria; (—) fertilizante + pó de aciaria 0,1%; (—) fertilizante + pó de aciaria 1,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

Para a PCA construiu-se um modelo com 2 componentes principais (CP), que explicam 99,66% da variância dos dados, para classificar as 23 amostras. O gráfico de escores obtido é apresentado na Figura 9, onde é possível observar que as amostras de pó de aciaria se agrupam, confirmando separação observada na HCA. Além disso, percebe-se que há uma tendência das amostras de 10 e 5 % formarem uma classe correspondente a amostras de fertilizantes que contêm pó de aciaria com teor maior ou igual a 5 % do pó.

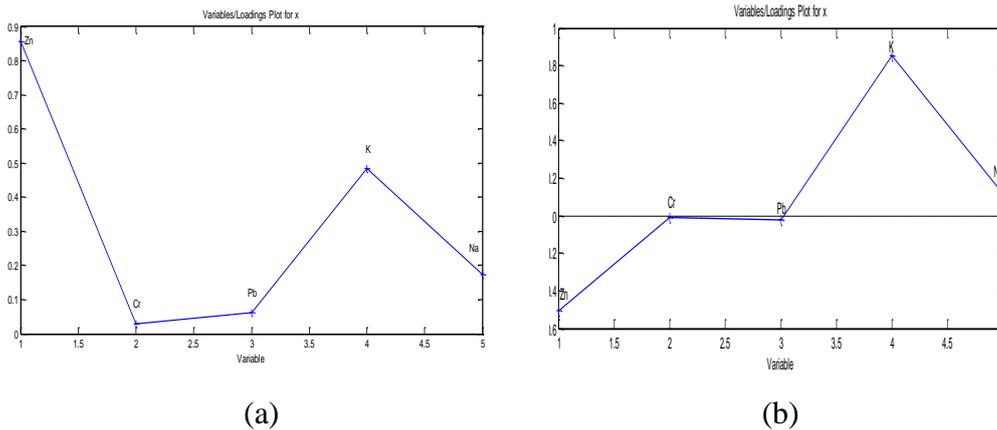


**Figura 9.** Gráfico dos escores correspondentes aos dados obtidos por F AAS e F AES, o quais se referem a 5 fertilizantes puros, 14 amostras de fertilizantes fortificada com diferentes porcentagens de pó de aciaria e 4 amostras de pó de aciaria. (—) fertilizante puro; (—) pó de aciaria; (—) fertilizante + pó de aciaria 0,1%; (—) fertilizante + pó de aciaria 1,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10%.

Na Figura 10 são mostrados os gráficos para os pesos dos CPs 1 e 2, onde é possível avaliar quais variáveis são responsáveis para a classificação (tendência) obtida.

Observando o gráfico de pesos (Figura 10a), constata-se que para a componente, CP1, que explica 73,26 % da variância total, a variável que mais influenciou nessa classificação foi o Zn. Para a CP2, que explica 26,40 % da variância, nota-se que a concentração de K contribuiu muito para a diferenciação das amostras de fertilizantes puros e fortificados das amostras de pó de aciaria.

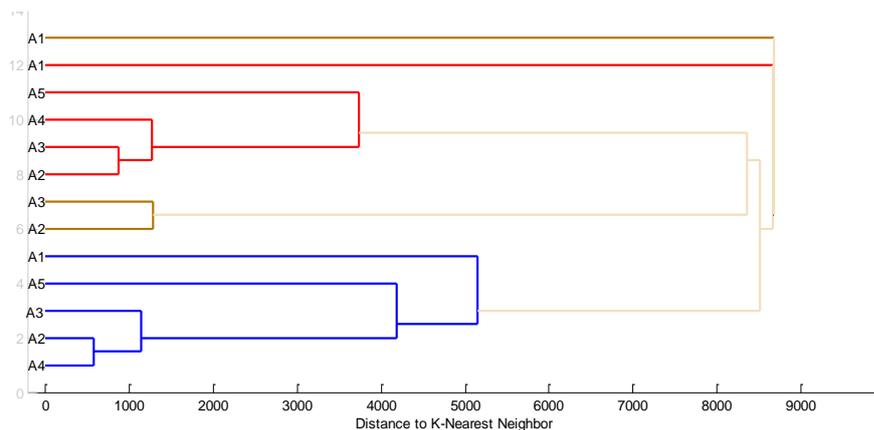
Comparando os gráficos de escores com o de peso foi possível concluir que a concentração de Zn foi a responsável pelas amostras de fertilizantes puros e fortificados (com 1 e 0,1% de fortificação) terem sido classificadas no mesmo grupo, uma vez que essas amostras puras apresentam valores variados para esse elemento, consequentemente as concentrações das amostras fortificadas foram similares.



**Figura 10.** Gráfico dos pesos de todas as amostras de fertilizantes puros e fortificados, e do pó de aciaria: (a) variáveis x CP1 e (b) variáveis x CP2, obtidas para os dados por F AAS e F AES.

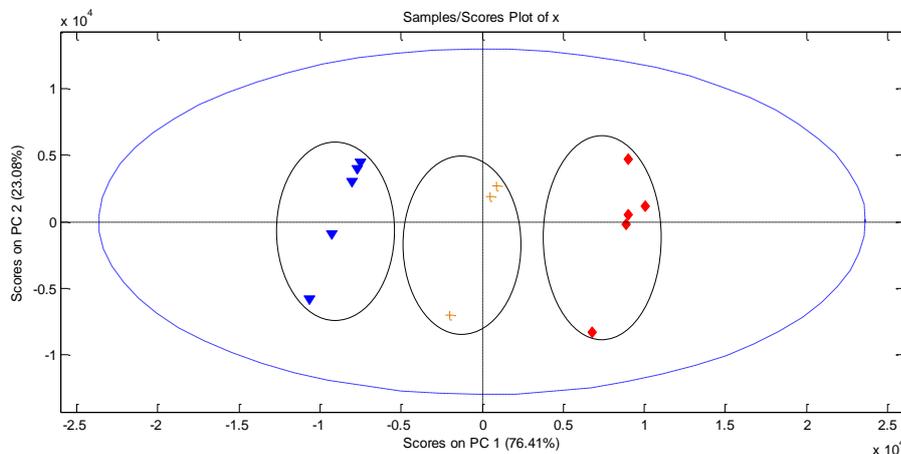
A fim de observar com maior clareza os agrupamentos formados pelos fertilizantes, foram retiradas as amostras de pó de aciaria, os fertilizantes fortificados com 0,1 e 1 % e as concentrações de Cr e Pb, já que esses últimos não influenciaram no modelo.

Na Figura 11 temos a HCA obtida, que foi feito utilizando-se o vizinho mais próximo e o pré-processamento centrar na média. Nota-se que as amostras de fertilizantes puros se agruparam e as amostras fortificadas também, exceto as A1.



**Figura 11.** Dendrograma correspondente à classificação de 5 amostras de fertilizantes e 8 amostras de fertilizantes fortificados com diferentes porcentagens de pó de aciaria, obtidas para os dados por F AAS e F AES. (—) fertilizante puro; (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

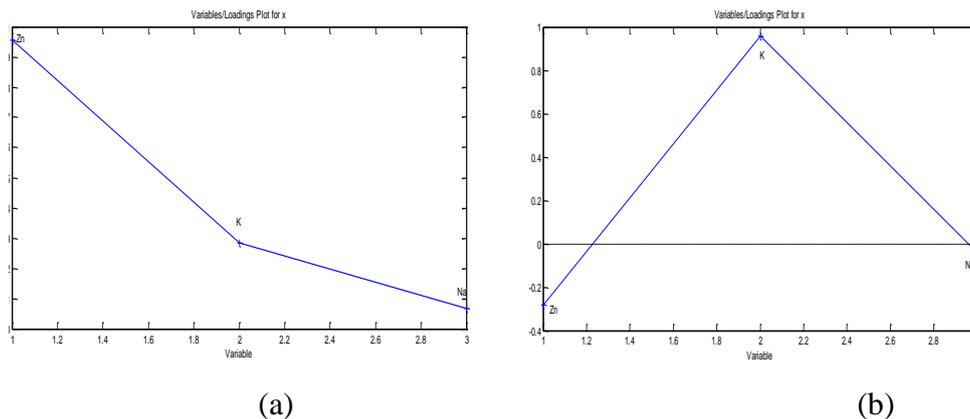
Em relação ao novo modelo de PCA, este foi descrito por 2 CPs e explicaram 99,91% da variância (Figura 12). Verifica-se que ocorrem separações entre as amostras de fertilizantes puros e fortificados com 5 e 10% de pós de aciaria.



**Figura 12.** Gráfico dos escores correspondentes à classificação de 5 fertilizantes puros, 8 amostras de fertilizantes fortificados com diferentes porcentagens de pó de aciaria, obtidas para os dados por F AAS e F AES. (—) fertilizante puro; (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

Na Figura 13 são mostrados os gráficos de pesos para CP1 e CP2. Para CP1, que explica 76,41 % da variância, observa-se que o Zn foi quem mais influenciou a separação obtida. Para a CP2 (Figura 13b), que explica 23,08 % da variância, percebe-se que os teores de K são os que mais influenciaram na separação das amostras.

Comparado o gráfico de escores com os gráficos de peso, constata-se que a CP2 foi a responsável pela separação da amostra A1 das demais, ou seja, a concentração de K foi a principal responsável pela diferenciação. Comparando os valores, nota-se que ele é bem distinto do encontrado nas demais amostras.



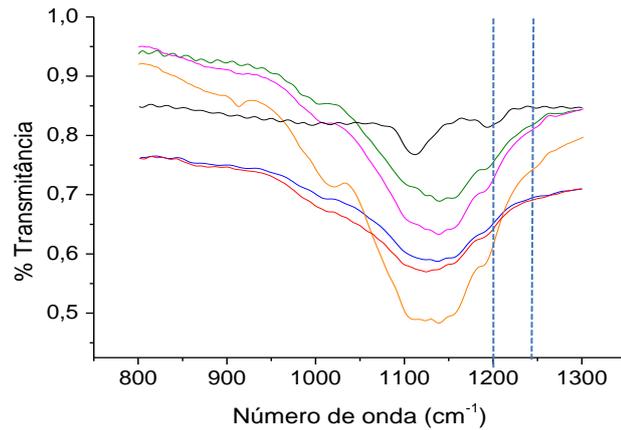
**Figura 13** Gráfico dos pesos das amostras com fertilizantes puros, com 5% e com 10% de pó de aciaria: (a) variáveis x CP1 e (b) variáveis x CP2, obtidas para os dados por F AAS e F AES.

A utilização das técnicas de F AES e F AAS se mostrou satisfatórias, demonstrando tendências de classificação para a análise de fertilizantes que contém pó de aciaria em sua composição. A concentração de Zn foi de grande importância nessa separação, isso é coerente com os dados da literatura uma vez que o pó de aciaria é utilizado como fonte desse elemento.

#### 5.4.3. Modelos de HCA e PCA utilizando dados das análises por espectroscopia do infravermelho

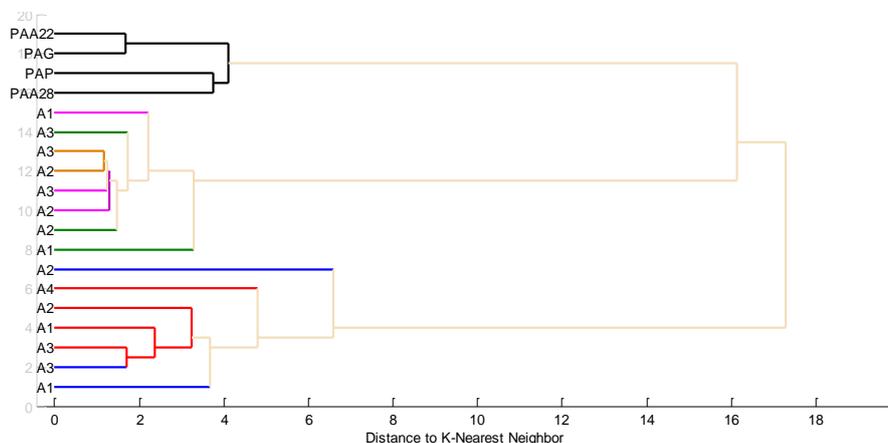
O uso da espectroscopia no infravermelho combinado com a análise quimiométrica é constantemente explorado em estudos de análise exploratória, isso por que o IV é uma técnica simples e acessível (DE SOUZA & POPP, 2012).

A fim de verificar a existência de padrões de composição, utilizando os espectros de IV, foram testado modelos de agrupamentos, cuja avaliação mostrou que não houve tendência de classificação. Restringiu-se então a região espectral (de 800 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ ), pois essa região apresentou diferenças nas intensidades quando comparou-se fertilizantes puros, fortificado e o pó de aciaria, como está mostrado na Figura 14, assim pode-se confirmar os resultados da primeira avaliação.



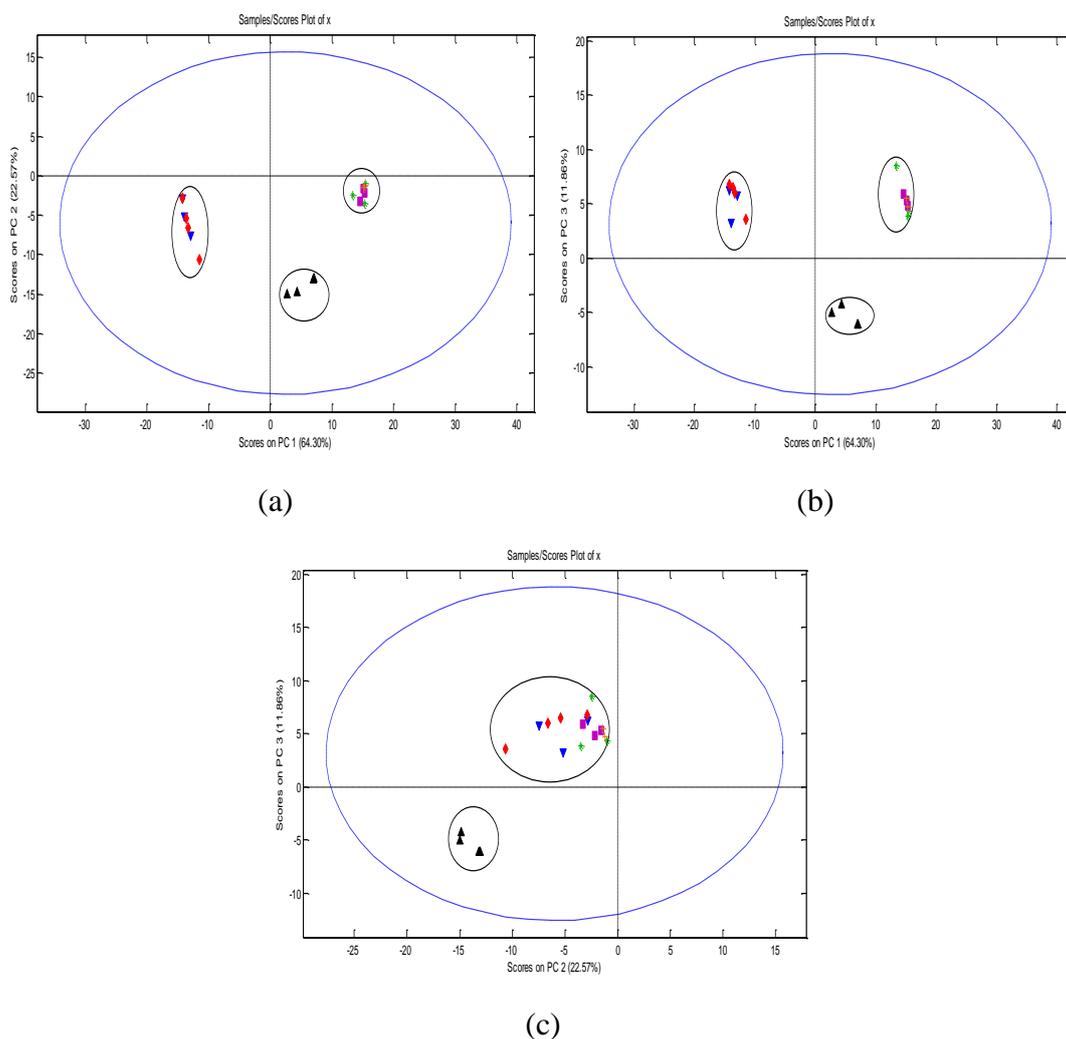
**Figura 14.** Espectro de infravermelho na região de 800 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  das amostras que foram utilizadas no estudo de reconhecimento de padrões. (—) fertilizante puro; (—) pó de aciaria; (—) fertilizante + pó de aciaria 0,1%; (—) fertilizante + pó de aciaria 1,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

Na classificação por HCA, Figura 15, que foram feitos com pré-processamento SNV e se agrupou pelos vizinhos mais próximos, nota-se três classes distintas: os pós de aciaria (em preto), as amostras fortificadas com 0,1, 1 e 5 % e as amostras com fertilizantes puros e com 10% de pó de aciaria.



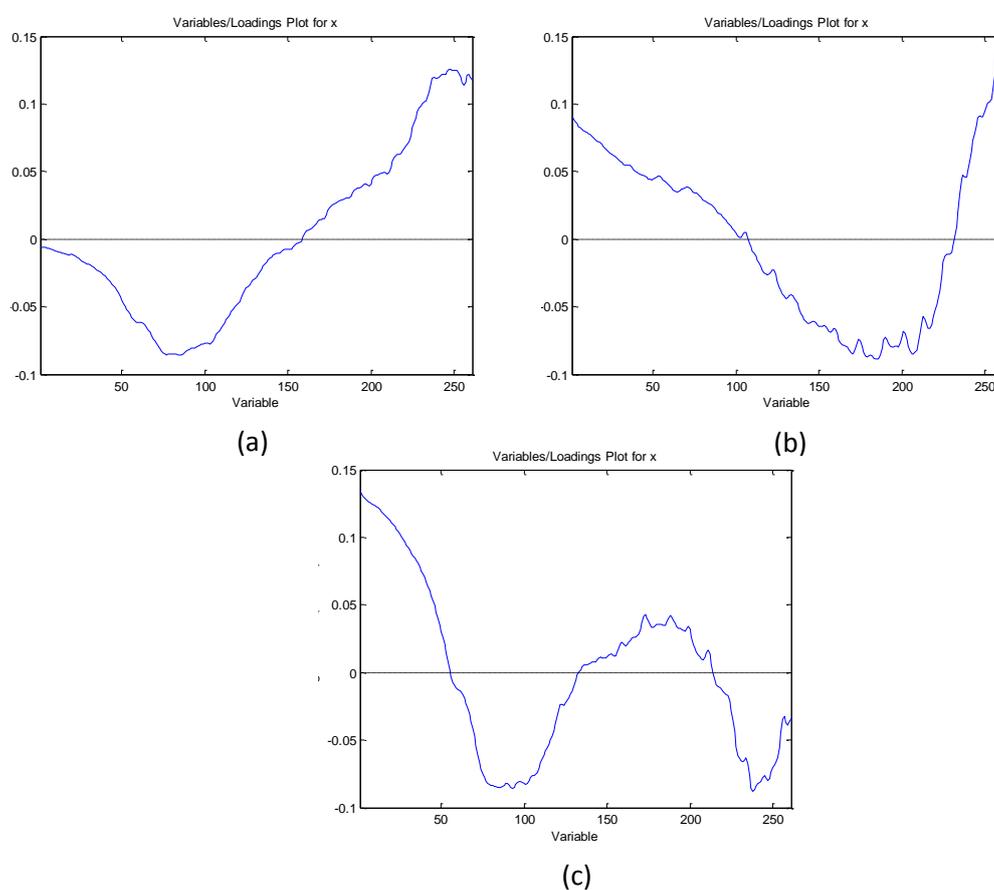
**Figura 15.** Dendrograma correspondente à classificação obtida por espectroscopia no infravermelho na região de 800 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  de 3 amostras de fertilizantes puros, 11 amostras de fertilizantes fortificadas e 4 amostras de pó de aciaria. (—) fertilizante puro; (—) pó de aciaria; (—) fertilizante + pó de aciaria 0,1%; (—) fertilizante + pó de aciaria 1,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10%.

A PCA necessitou de 3 CP se explicou 98,73 % da variância dos dados. O gráfico de escores (Figura 16) evidenciou a formação de três agrupamentos, um na parte inferior do gráfico, onde estão os pós de aciaria, os outros dois na parte superior, onde estão os fertilizantes puros e fortificados. Nos gráficos de CP1 x CP2 e CP1 x CP3, tem-se a formação de dois grupos de fertilizantes, um a esquerda referente à amostras de fertilizantes puros (em azul) e fertilizantes fortificados com 10% de pó de aciaria, e do outro lado à direita, onde estão os demais fertilizantes fortificados (5, 1 e 0,1%).



**Figura 16.** Gráfico dos escores correspondentes aos dados obtidos por espectroscopia do infravermelho, utilizando a região de 800 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , onde se classificou 3 fertilizantes puros, 11 amostras dopada e 4 pó de aciaria (a) CP1 x CP2 (b) CP1 x CP3 (c) CP2 x CP3. (—) fertilizante puro; (—) pó de aciaria; (—) fertilizante + pó de aciaria 0,1%; (—) fertilizante + pó de aciaria 1,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

Na Figura 17, têm-se os gráficos de pesos, nota-se que a componente que mais influenciou na separação do pó de aciaria com as demais amostras foi a CP2, nesta componente percebe-se que as variáveis responsáveis por essa separação foram às próximas a 100. Do ponto de vista químico, estas diferenças estão relacionadas com a banda de Si-O-(Si ou Al) existente no pó de aciaria e que não aparece nos fertilizantes na região de  $1199\text{ cm}^{-1}$ . Nesta região observa-se que as amostras fortificadas com 0,1; 1 e 5 % de pó de aciaria apresentam valores de número de ondas próximos (0,783; 0,755 e 0,712; respectivamente) isso explica o fato dessas amostras terem se agrupado, assim como as de fertilizantes puros e fortificados com 10 % de pó de aciaria (0,688 e 0,685, respectivamente).



**Figura 17.** Gráfico dos pesos obtidos a partir de dados de infravermelho, utilizando a região de  $800\text{ a }1300\text{ cm}^{-1}$ , das amostras com fertilizantes puros, com 5% e com 10% de pó de aciaria: (a) variáveis x CP1 e (b) variáveis x CP2 (c) variáveis x CP3.

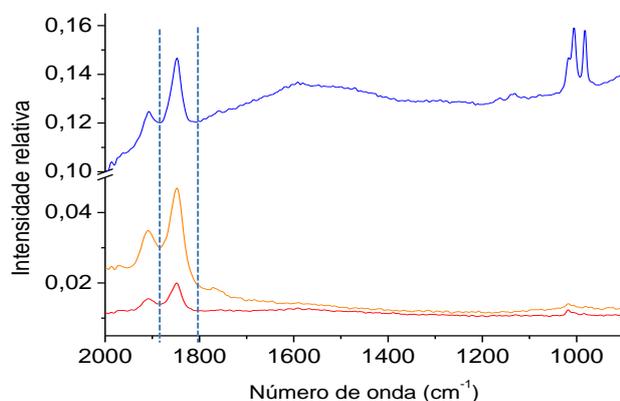
A espectroscopia de infravermelho não apresentou sensibilidade para a separação dos fertilizantes puros e fortificados. Essa técnica mostrou uma tendência de

classificação, somente, na separação de pó de aciaria. Uma estratégia para melhoramento o perfil do modelo seria a inclusão de um número maior de amostras.

#### 5.4.4. Modelo de HCA e PCA utilizando os dados de análise por espectroscopia Raman

Assim como o IV, a espectroscopia Raman fornece informações sobre grupos funcionais e estiramentos de ligações químicas específicas. Desta forma é uma técnica utilizada para a análise de vários tipos de amostras, pois algumas espécies químicas que não são ativas no infravermelho o são no Raman. Assim sendo, informações da espectroscopia Raman podem ser “atreladas” a análises quimiométricas e auxiliar no estudo de correlações de amostras, identificação de falsificações, dentre outras aplicações.

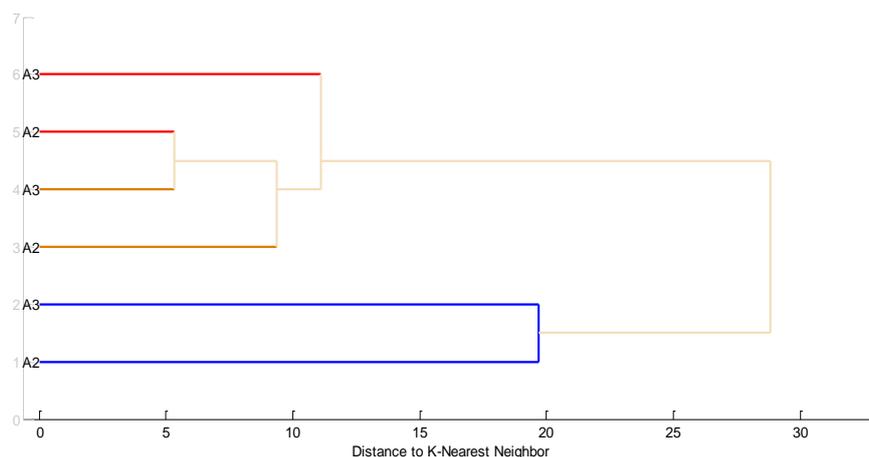
Na Figura 18, temos a comparação dos espectros de Raman de amostras de fertilizantes puros (em azul), fortificados com 5 % de pó de aciaria (em laranja) e fortificados com 10 % de pó de aciaria (em vermelho), nota-se que a região de trabalho, de 1900 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , apresenta picos com intensidades diferentes para cada amostra, o que pode favorecer ao agrupamento dessas amostras.



**Figura 18.** Espectro Raman das amostras que foram utilizadas no estudo de reconhecimento de padrões. (—) fertilizante puro (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

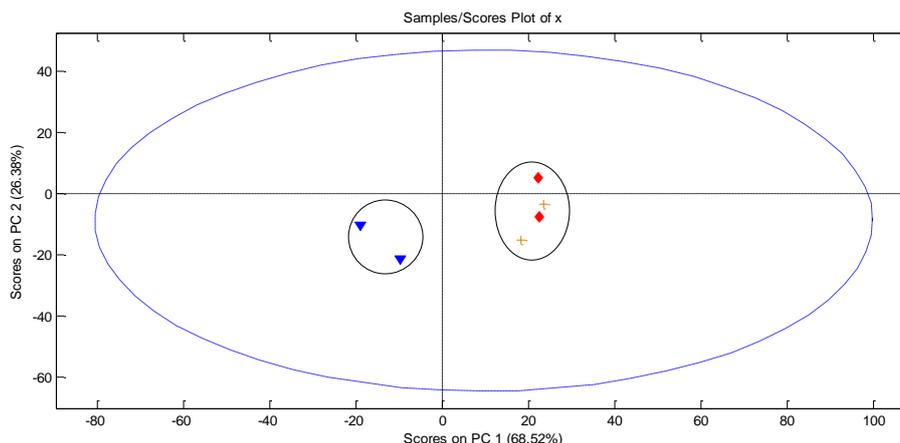
A partir dessa motivação, foram testadas classificações. Os resultados da análise exploratória realizada com os dados da espectroscopia Raman estão apresentados nas Figuras 19 e 20.

Na classificação HCA (Figura 19), utilizou-se o pré-processamento SNV e agrupamentos pelo método dos vizinhos mais próximos. Nessa classificação notam-se três classes distintas: fertilizantes fortificados com 10 % (em vermelho), fertilizantes fortificados com 5 % de pó de aciaria (em laranja) e amostras de fertilizantes puros (em azul).



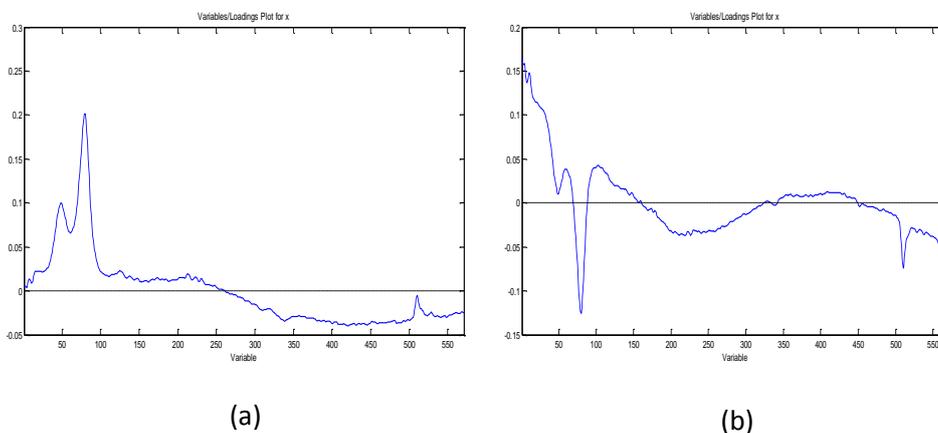
**Figura 19.** Dendrograma correspondente à classificação obtida por espectroscopia Raman utilizando à região de 1800 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ , de 2 amostras de fertilizantes puros e 4 amostras de fertilizantes fortificadas. (—) fertilizante puro (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

Em relação à PCA, utilizou-se 2 CP, que explicaram 94,90% da variância (Figura 20). O gráfico de escores evidenciou a formação de dois agrupamentos; na parte esquerda temos os fertilizantes puros e à direita as amostras fortificadas (com 5 e 10% de pó de aciaria). Em adição, percebe-se que as amostras fortificadas com diferentes porcentagens de pó de aciaria não se separam, confirmando o que ocorreu no HCA.



**Figura 20.** Gráfico dos escores para amostras de fertilizantes analisadas por espectroscopia Raman utilizando à região de 1800 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ , onde se analisou 2 amostras de fertilizantes puros e 4 amostras de fertilizantes fortificadas. (—) fertilizante puro (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

O gráfico dos pesos (Figura 21) destacou que as principais variáveis responsáveis pela formação do agrupamento são: 49, 80 e 510, as duas primeiras variáveis contribuíram significativamente para a CP1, que foi a componente mais importante.



**Figura 21.** Gráfico dos pesos obtidos para a análise de fertilizante espectroscopia Raman utilizando a região de 1800 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ . Amostras: fertilizantes puros, fertilizantes fortificados com 5 % de pó de aciaria e com 10% de pó de aciaria: (a) variáveis x CP1 e (b) variáveis x CP2.

Com base nessas informações e observando os espectros de Raman, nota-se o agrupamento O=P-OH em 1850  $\text{cm}^{-1}$ , foi quem determinou essa classificação. Verifica-se também que a magnitude da intensidade relativa das amostras de fertilizantes

fortificadas com 5 e 10% de pó de aciaria são bem próximas (0,128 e 0,095). Isto explica estas amostras terem se agrupado como fossem da mesma classe. Já a amostra de fertilizante puro apresentou valor bem mais distante (0,636) o que explica o fato dessas amostras terem se separado das demais.

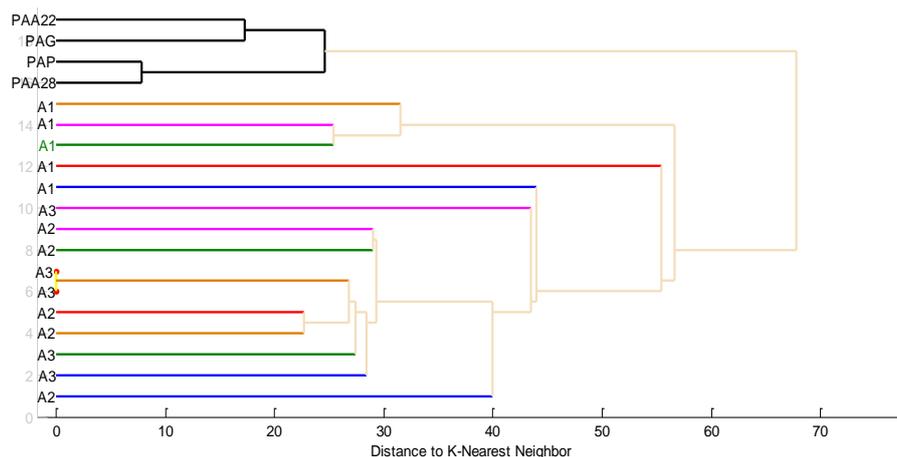
A espectroscopia Raman, mostrou-se uma técnica com uma relativa sensibilidade para a separação de amostras de fertilizantes puros e fortificados. Possivelmente, a inclusão de um número maior de amostras forneça um perfil de classificação mais conveniente.

#### **5.4.5. Modelos de HCA e PCA utilizando os dados obtidos por DRX**

Por meio das análises dos minerais de uma amostra, é possível presumir sua origem, bem como estimar a disponibilidade de espécies tóxicas, em função da forma química. No caso dos fertilizantes, isso é muito importante, pois cada tipo de amostra provém de um tipo de rocha diferente. Sendo assim, a utilização de DRX juntamente com a análise exploratória pode ser uma ferramenta muito útil para se encontrar um padrão de classificação.

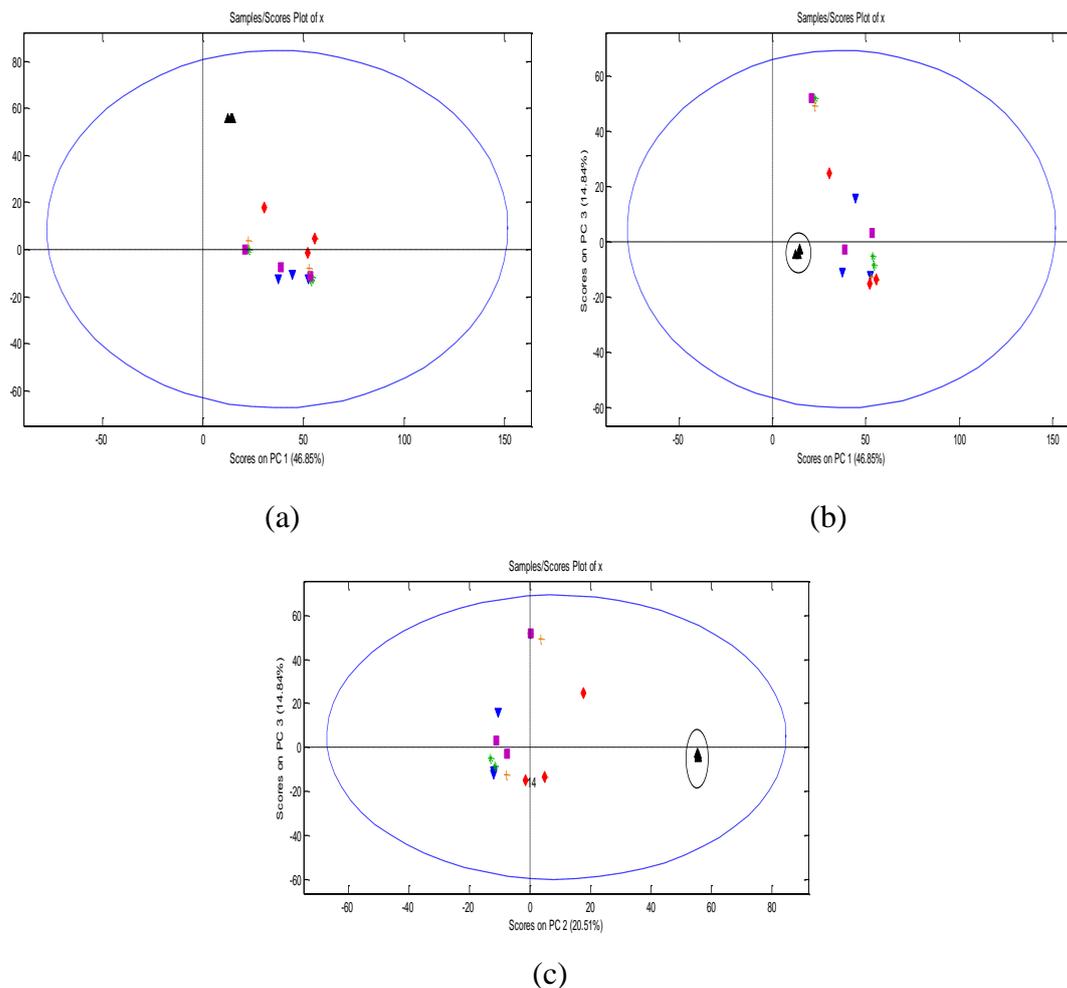
Com a intenção de verificar se os dados de DRX poderiam ser utilizados para separar amostras de fertilizantes puros, fortificados e pó de aciaria foi feita uma análise exploratória, os resultados obtidos estão mostrados nas Figuras 22 e 23.

Os agrupamentos encontrados no HCA (Figura 22) foram obtidos utilizando o pré-processamento SNV e o agrupamento feito pelos vizinhos mais próximos. Nota-se a separação somente das amostras de pó de aciaria (em preto).

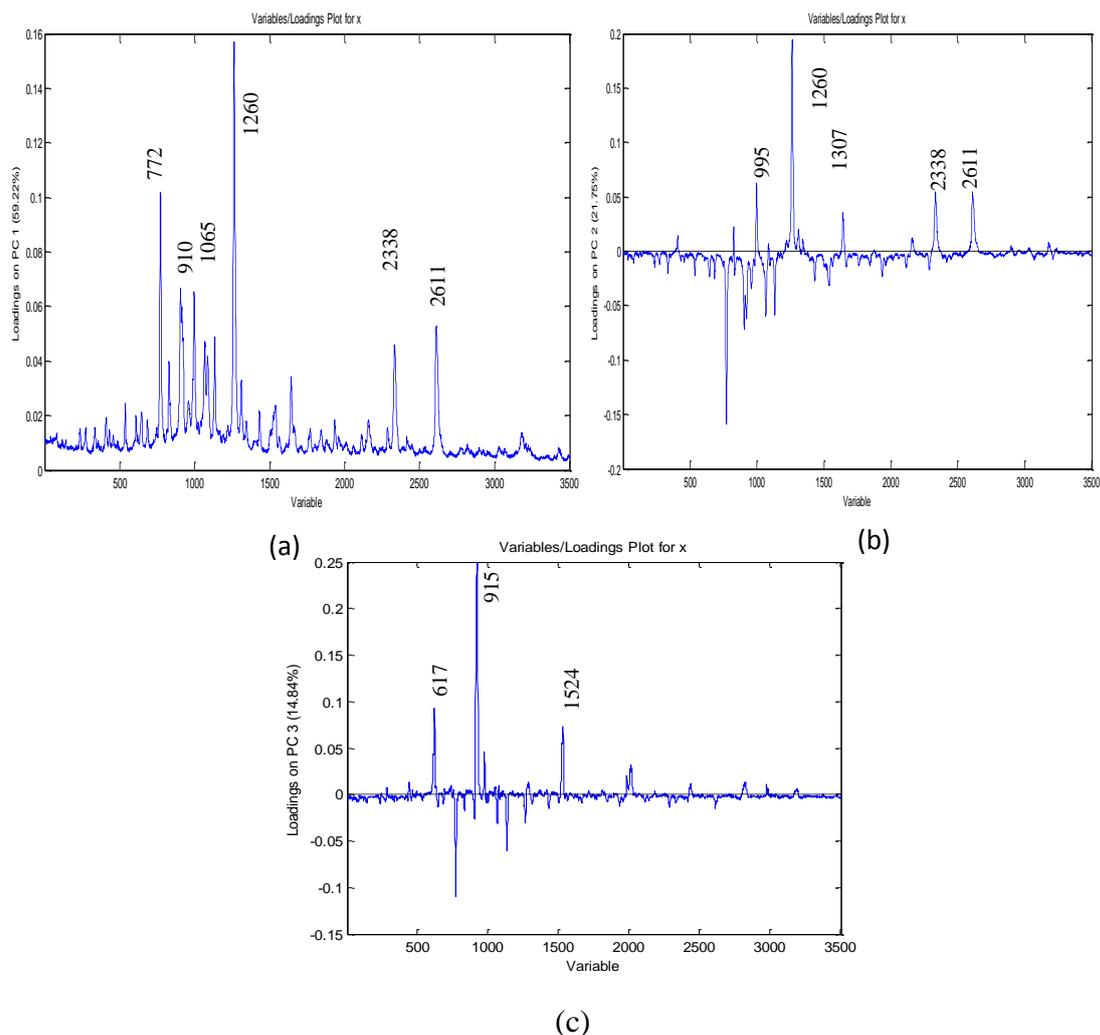


**Figura 22.** Dendrograma correspondente à classificação obtida por DRX de 3 amostras de fertilizantes puros, 11 amostras de fertilizantes fortificados e 4 amostras de pó de aciaria. (—) fertilizante puro; (—) pó de aciaria; (—) fertilizante + pó de aciaria 0,1%; (—) fertilizante + pó de aciaria 1,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

Para a PCA foram escolhidos 3 CP na construção do modelo, os quais explicam 82,20% da variância total dos dados. Através do gráfico de escores, Figura 23, nota-se a mesma tendência observada na HCA. Os pós de aciaria sempre se separam em qualquer uma das três componentes.



**Figura 23.** Gráfico dos escores para amostras de fertilizantes analisados por DRX, as amostras foram 3 fertilizantes puros, 11 amostras de fertilizantes fortificados e 4 amostras de pó de aciaria. (a) CP1 x CP2, (b) CP1 x CP3 e (c) CP2 x CP3. (—) fertilizante puro; (—) pó de aciaria; (—) fertilizante + pó de aciaria 0,1%; (—) fertilizante + pó de aciaria 1,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.



**Figura 24.** Gráfico dos pesos obtidos para amostras de fertilizantes analisadas por DRX. Amostras utilizadas no modelo: fertilizantes puros e fertilizantes com 5% e com 10% de pó de aciaria. (a) variáveis x CP1, (b) variáveis x CP2 e (c) variáveis x CP3.

Os modelos desenvolvidos por DRX separaram as amostras de fertilizantes (puros e fortificados) do pó de aciaria, isso porque a fortificação não foi suficiente para mudar a estrutura cristalina.

#### 5.4.6. Modelos de HCA e PCA utilizando a correlação dos diferentes dados

Com o propósito de conseguir informações complementares para os agrupamentos já obtidos, juntou-se os dados obtidas pelas diferentes técnicas. A maioria das associações não deram informações adicionais e ainda diminuiu muito a variância

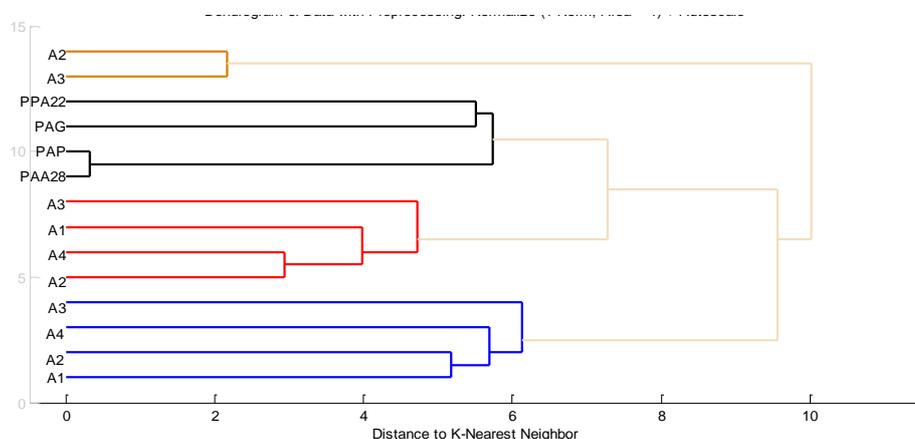
total que eram explicada individualmente, aquelas que, enriqueceram o modelo serão descritas a seguir.

Como os dados obtidos, na sua maioria, são muito distintos, antes de todas as classificações todas as amostras foram autoescaladas.

#### 5.4.6.1. Modelo de HCA e PCA utilizando os dados obtidos de IV, F AAS e F AES

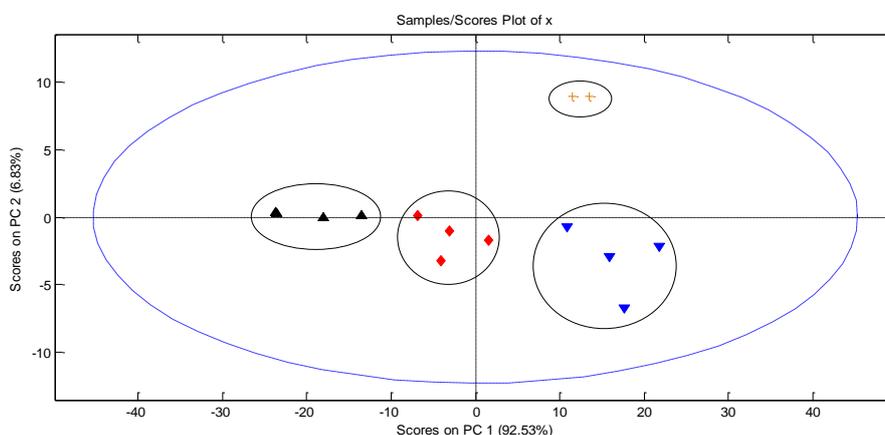
Para observar se a associação dos dados das técnicas de IV, F AAS e F AES contribuiriam para se obter informações adicionais, foram feitas HCA e PCA com os dados obtidos das diferentes técnicas, os resultados obtidos estão mostrados na Figura 25 e 26.

Na HCA, Figura 25, obtida utilizando-se o agrupamento pelos vizinhos mais próximos e o pré-processamento de normalização por área, observa-se que ocorreu um agrupamento semelhante ao ocorrido com os fertilizantes puros e fortificados sem a presença de pó de aciaria. A associação dos dados de IV e dos metais permitiu obter o tendência de classificação mais evidente das amostras de fertilizantes puros e fortificadas, mesmo na presença de pó de aciaria.



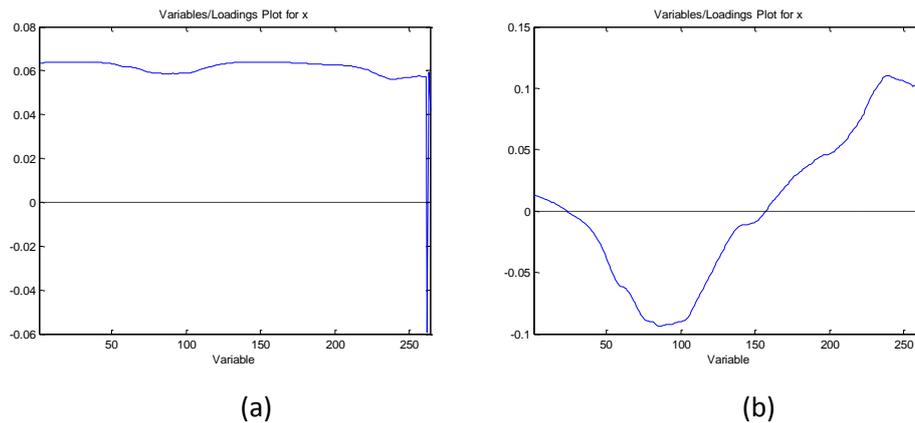
**Figura 25.** Dendrograma correspondente à classificação de 4 amostras de fertilizantes puros, 6 amostras de fertilizantes fortificadas (5 e 10% de pó de aciaria) e 4 amostras de pó de aciaria, obtidos pela associação dos dados de IV, F AAS e F AES. (—) fertilizante puro; (—) pó de aciaria (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

Observando a PCA, Figura 26, que necessitou de 2 CPs para explicar 99,35% de variância. Nota-se a separação das amostras em quatro grupos em pó de aciaria (em preto), fertilizantes fortificados com 10% (em vermelho), fertilizantes fortificados com 5% (em laranja) e fertilizantes puros (em azul).



**Figura 26.** Gráfico dos escores correspondentes aos dados obtidos por espectroscopia do infravermelho, F AES e F AAS, onde se classificou 4 fertilizantes puros, 6 amostras fortificadas e 4 amostras de pó de aciaria. (—) fertilizante puro; (—) pó de aciaria (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

Na Figura 27, são mostrados os gráficos de pesos. Percebem-se no gráfico da CP1, que explica 92,53% da variância, que as variáveis que mais influenciaram no modelo foram as entre 50 e 100, referentes ao espectro de infravermelho, e próximas a 300, referentes aos metais. As variáveis que contribuíram para a obtenção do modelo foram às mesmas que contribuíram nas técnicas individualmente, ou seja, a espectroscopia do infravermelho auxiliou na separação do pó de aciaria das demais amostras devido a banda de Si-O(Si ou Al), que ocorre na região de  $1119\text{ cm}^{-1}$  para o pó de aciaria.



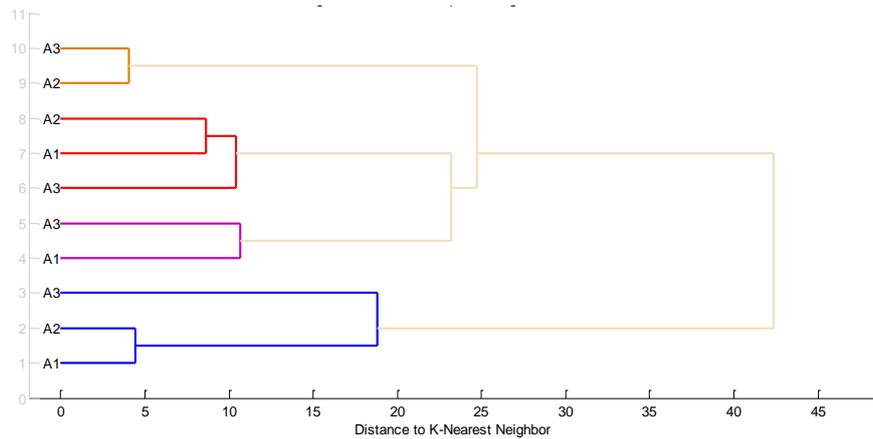
**Figura 27.** Gráfico dos pesos obtidos a partir de dados obtidos por infravermelho, F AES e F AAS amostras com fertilizantes puros, com 5% e com 10% de pó de aciaria: (a) variáveis x CP1 e (b) variáveis x CP2.

Através da associação das informações obtidas por espectroscopia do infravermelho, F AES e F AAS foi possível desenvolver um modelo que classificou os fertilizantes puros e fortificados mesmo na presença de pó de aciaria. Esse modelo é útil, pois não se tem conhecimento até que ponto as amostras são misturadas com o pó de aciaria. Assim, uma amostra de fertilizante com grande quantidade de resíduo proveniente de indústrias, se aproximará das amostras puras de pó de aciaria.

#### 5.4.6.2. Modelo de HCA e PCA utilizando os dados obtidos de infravermelho e Raman

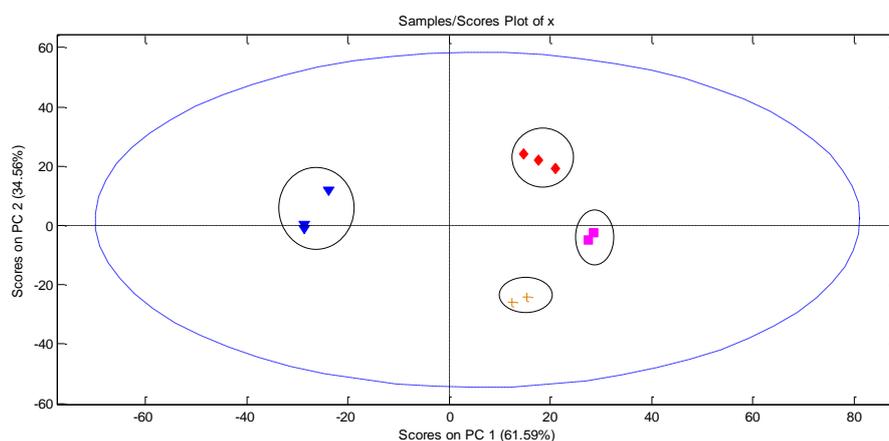
Foram feitos agrupamentos usando a associação dos dados da espectroscopia de infravermelho e Raman, os resultados se encontram nas Figuras 28 e 29.

A HCA obtida (Figura 28) utilizando-se o agrupamento pelos vizinhos mais próximos e o pré-processamento de SNV. Nota-se que a associação dessas duas técnicas, favoreceu a separação das amostras em quatro grupos: os fertilizantes puros (em azul) e fertilizantes fortificados com 1, 5 e 10 % (em rosa, laranja e vermelho, respectivamente).



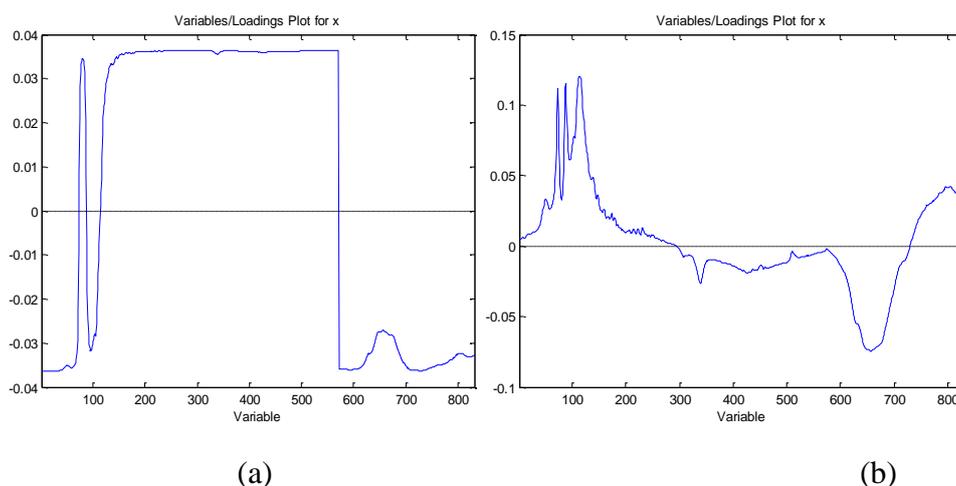
**Figura 28.** Dendrograma correspondente à classificação de 3 amostras de fertilizantes puros e 7 amostras de fertilizantes fortificadas (5 e 10% de pó de aciaria), obtidos pela associação dos dados da espectroscopia do infravermelho e Raman. (—) fertilizante puro; (—) pó de aciaria; (—) fertilizante + pó de aciaria 0,1%; (—) fertilizante + pó de aciaria 1,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

A partir da PCA obtida, Figura 29, utilizou-se 2CP que explicaram 96,15 % da variância total. Houve uma confirmação dos resultados encontrados encontrados na HCA.



**Figura 29.** Gráfico dos escores correspondentes a classificação de 3 amostras de fertilizantes puros e 7 amostras de fertilizantes fortificadas (5 e 10% de pó de aciaria), obtidos pela associação dos dados da espectroscopia do infravermelho e Raman. (—) fertilizante puro; (—) pó de aciaria; (—) fertilizante + pó de aciaria 0,1%; (—) fertilizante + pó de aciaria 1,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 5,0%; (—) fertilizante + pó de aciaria 10 %.

No gráfico de peso (Figura 30) observam-se as variáveis de maior importância para as classificações encontradas. A CP1 (Figura 30 a) é a principal responsável pela separação das amostras de fertilizantes puros dos fortificados, as variáveis responsáveis por essa separação são 81, 141 a 571 estas variáveis são referentes ao espectro Raman. A CP2, que foi responsável pela separação das amostras fortificadas, teve como principais responsáveis as variáveis 73, 88, 112, 732 a 830, as três primeiras variáveis correspondem ao espectro Raman e o intervalo 732 a 830 ao IV.



**Figura 30.** Gráfico dos pesos obtidos a partir de dados obtidos por espectrometria do infravermelho e Raman amostras com fertilizantes puros, com 5% e com 10% de pó de aciaria: (a) variáveis x CP1 e (b) variáveis x CP2.

A associação dos dados da espectroscopia do infravermelho e Raman permitiu o desenvolvimento de um modelo sensível a classificação a partir de 1 % de fortificação de pó de aciaria. Esse modelo é interessante, uma vez que utiliza duas técnicas de fácil manipulação.

#### 5.4.7. Conclusões

As análises exploratórias realizadas permitiram construir modelos de HCA e PCA utilizando dados com diferentes técnicas analíticas. Os modelos obtidos com os dados de F AAS e F AES, mostraram sensibilidade para a separação de fertilizantes fortificados com porcentagens maiores ou iguais a 5%, enquanto a associação dos teores de metais com os espectros de infravermelho possibilitou que a classificação ocorresse mesmo na presença de pó de aciaria.

As informações obtidas pela espectroscopia no infravermelho não foram suficientes para classificar separadamente as amostras de fertilizantes puros e fortificados. Houve formação de aglomerações com as amostras de diferentes porcentagens de pó de aciaria, mas quando esses dados foram associados aos obtidos pela espectroscopia Raman, obteve-se um modelo que separou amostras de fertilizantes puros e fortificadas a partir de 1%.

Os modelos desenvolvidos com os dados de espectroscopia Raman agruparam as amostras de fertilizantes puros e fortificados (a partir de 5%), a inclusão de uma maior quantidade de amostras, pode favorecer uma classificação mais efetiva.

Os modelos desenvolvidos por DRX foram eficientes apenas nas separações dos fertilizantes (puros e fortificados) do pó de aciaria.

As técnicas utilizadas IV, Raman, F AAS e F AES associadas com as análises exploratórias se mostraram eficientes para formarem modelos de identificação de amostras de fertilizantes puros e fortificados com diferentes porcentagens de pó de aciaria.

## 6. CONCLUSÕES GERAIS

O método de extração proposto, usando radiação ultrassônica e água régia como extração, demonstrou-se eficiente para a determinação de Cr, K, Na, Pb e Zn por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e espectrometria de emissão atômica em chama (F AES), apresentando precisão e exatidão convenientes para as técnicas utilizadas. Os valores de LD e LQ determinados foram inferiores aos valores permitidos pela legislação, mostrando que o método desenvolvido pode ser utilizado investigar elementos essenciais e traços em amostras de fertilizantes do tipo N:P:K e pó de aciaria. As técnicas de espectroscopia do infravermelho (IV) e Raman forneceram informações sobre a parte orgânica e inorgânicas das amostras estudadas e juntamente com o DRX possibilitou a obtenção de informações referentes à composição mineralógica das mesmas. Os dados de DRX não foram suficientes para o desenvolvimento de modelos capazes de classificar separadamente amostras de fertilizantes puros e fortificados. As técnicas F AAS, F AES e IV, por outro lado, permitiram o desenvolvimento de modelos de HCA e PCA que diferenciaram amostras fortificadas com quantidades iguais ou superiores a 5% de pó de aciaria das amostras de fertilizantes puras. A associação dos dados de IV e Raman permitiram a separação de amostras fortificadas com até 1% de pó de aciaria, o que contribuiu para um maior rigor e conseqüentemente a obtenção de fertilizantes com um padrão de qualidade muito melhor.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C. BERTON, R.S. Comparison of methods to evaluate heavy metal in organic wastes. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.27, p.1125-1135, 1996.

ACCIOLY, A.M.A.; NETO, A. E.F.; MUNIZ, J.A.; FAQUIN, V.; GUEDES, G.A.A. Pó de Forno Elétrico de Siderurgia como Fonte de Micronutrientes e de Contaminantes para Plantas de Milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, p.1483-1491, 2000.

ALVES F. L.; CADORE, S.; JARDIM, W. F. ARRUDA, M. A. Z. River sediment analysis by slurry sampling F AAS: Determination of Copper, Zinc and Lead. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, p. 799-803, 2001.

ALVES A. N. L.; ROSA H. V. D. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, p. 129-139, 2003.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Revista Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2002.

AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, p. 9-16, 1997.

ANDA, Associação Nacional para Difusão de Adubos. Os adubos e a eficiência das adubações, boletim nº 3, 2000.

ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R.; PIANARO, S. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SANTOS, R. D. Preparação de dióxido de estanho via decomposição de organometálicos. **Ciências exatas e da terra, ciências agrárias e engenharia**, v.6, p. 91-101, 2000.

ARAIN, M. B.; KAZI, T. G.; JAMALI, M. K; JALBANI, N.; AFRIDI, H. I.; BAIG, J. A. Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 998 -1006, 2008.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; FERREIRA, E.V.O.; FARIA JUNIOR, L.A.; ALCARDE C.A. Métodos de extração para quantificação de manganês disponível em fertilizantes. **Química Nova**, v.30, p.1616-1622, 2007.

BATISTA M. J.; ABREU M. M.; PINTO M. S. Distribuição de Estanho em solos e em estevas da área em minas de Neves Corvo. **Revista de Ciências Agrária**, v. 31, p. 141-154, 2009.

BINGÖL, D.; AKÇAY, M. Determination of trace elements in fly ash samples by F AAS after applying different digestion procedure. **Talanta**, v. 66, p. 600-604, 2005.

BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. **O emprego de técnicas analíticas especiação de metais pesados e a sua importância para o estudo do ambiente**. Unicamp, Caderno temático v. 02, 2004.

BORGES, A. C.; DIAS J. C.; MACHADO, W.; PATCHINEELAM, S. R. SELLA, S. M., Distribuição Espacial de Ferro, Cobre e Chumbo em Sedimentos de Manguezal em um Gradiente de Degradação na Baía de Guanabara (Estado do Rio de Janeiro). **Química Nova**, v. 30, n.1, p. 66-69, 2007.

BRUNORI, C.; IPOLYI, I.; MACALUSO, L.; MORABITO, R. Evaluation of an ultrasonic digestion procedure for total metal determination in sediment reference materials. **Analytica Chimica Acta**, v. 510, p. 101-107, 2004.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; NETO, A. E. F.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel,

chumbo e zinco em fosfatos de rocha - **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.40, p.361-367, 2005.

CAPELO, J. L.; MADURO, C.; VILHENA, C. Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid-liquid extraction for elemental analysis (total content) by electrothermal atomic absorption spectrometry. An overview. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.12, p.225-232, 2005.

CASTILHOS D. D., C. VIDOR, TEDESCO M. J. Redução química e biológica do cromo hexavalente aplicado ao solo. **Brasileira de Ciências do Solo**, v 25, p 509-514, 2001.

CELEGHINI R.M.S.; YARIWAKE J.H.; LANÇAS F.M. Otimização das condições de extração hidroalcoólica das furanocumarinas de *Dorstenia brasiliensis* Lam. por maceração com ultra-som e análise quantitativa por CLAE/UV e fluorescência **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 9, p. 61-66, 2007.

- CETESB Ficha de informações toxicological Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental, 2012. Disponível no site:

<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/potassio.pdf> Data de acesso: 23/01/14.

COLTHUP, N. B.; DALY, L.H.; WIBERLAY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3 ed San Diego: Academic Press, INC 1990.

CORREIA, P. R. M.; NOMURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de Absorção Atômica Multielementar: Desafios e Perspectivas. **Revista Analytica**, , p. 52-59, 2003.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M.C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: Explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, p. 481-487, 2007.

COSTA FILHO, P.; POPPI, R. J. Aplicação de algoritmos genéricos na seleção de variáveis em espectroscopia no infravermelho médio. Determinação simultânea de glicose, maltose e frutose. **Química Nova**, v. 25, p. 46-52, 2002.

DE SOUSA, R. A., NETO, B. W., POPPI, R. J., BACCAN, N., CADORE, S. Classificação de água de coco processada e natural por meio de HCA, PCA e teores de íons metálicos por ICP OES. **Química Nova**, v. 29, p. 654-656, 2006.

DE SOUZA, A. M.; POPPI R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, p. 223-229, 2012.

DE SOUZA, A. M.; BREITKREITZ, M. C.; FILGUEIRAS, P. R.; ROHWEDDER, J. J. R.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. **Química Nova**, v. 36, p. 1057-1065, 2013.

DIAS J. S.; NEVES I.; SILVEIRA V.H. Nutrientes do que as plantas precisam? **Universal de fertilizantes S.A.**, p.1- 10, 2012.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética- **BNDES Setorial**, p. 97-138, 2006.

DUARTE R. P. S.; PASQUAL A. Avaliação do Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 15, p. 47-58, 2000.

FERREIRA, E. C.; RODRIGUES, S. H. B. G.; FERREIRA, M. M C.; NOBREGA, J. A.; NOGUIRA A. R. A. Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva. **Eclética Química**, v.27, p.77-90, 2002..

FROST, R.L.; ADEBAJO, M.O. ERICKSON, K.L. Raman spectroscopy of synthetic and natural iowaite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy*, v. 61, p. 613-620, 2005.

GÜNGÖR, H.; ELIK, A. Comparison of ultrasound-assisted leaching with conventional and acid bomb digestion for determination of metals in sediment samples. *Microchemical Journal*, v. 86, p. 65-70, 2007.

IFA International Fertilizer Industry Association; UNEP United Nations Environment Programme. **O Uso de Fertilizantes Minerais e o Meio Ambiente**, 2000.

KORN, M.; ANDRADE, M.V.A.S.; BORGES, S.S. Procedimentos analíticos assistidos por ultra-som. *Revista Analytica*, p.34-39, 2003.

KRUG, F. J. Methods of Samples Decomposition – In: Workshop on Sample Preparation, Salvador- Brazil, 2003.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras**. 1ª edição, ed. Piracicaba, São Paulo, 2010.

LANTMANN, A.F.; MEURER, E.J. Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível do solo para milho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 6, p. 131-135, 1982.

LIGIERO, C. B. P.; REIS, L. A., PARRILHA, G. L.; BAPTSTA FILHO, M.; CANELA, M. C. Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: um experimento para cursos de química. *Química Nova*, v. 32, p. 1338-1341, 2009.

LIMA, A. F. Desenvolvimento de métodos para o preparo de amostras de fertilizantes visando à determinação de cobre, cádmio e chumbo por espectrometria de absorção atômica com chama. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

LIMA, A. F.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ; R. A. A. Alternative Analytical Method for Metal Determination in Inorganic Fertilizers Based on Ultrasound-Assisted Extraction **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v 00, p. 1-6, 2011.

LIMA, P. C. **Fábrica de fertilizantes nitrogenados e produção de etanol no norte fluminense**. Biblioteca digital. 2007.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, p. 670-673, 2004.

LOSKA, K, WIECHULA D. Comparison of sample digestion procedures for the determination of Arsenic in bottom sediment using hydride generation AAS. **Microchimica Acta**, v 154, p. 235-240, 2006.

MACÊDO, J. A. B. **Introdução à química ambiental**. 2<sup>a</sup> ed. CRQ-MG, 2006.

MALAVOLTA, E. O futuro da nutrição de plantas tendo em vista aspectos agronômicos, econômicos e ambientais. **Informações agronômicas**, 2008.

MAPA - INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA/MAPA 27/2006 - (D.O.U. 09/06/2006).

MARTINS, F. M. Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Mineraiis do Estado do Paraná. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

MARCONDES J. A. P.; CAIRES E. F. Aplicação de Molibdênio e Cobalto na semente para cultivo da soja. **Bragantia**, v.64, p.687-694, 2005.

MELLONI, R.; SILVA F. A. M., MOREIRA, F. M. S.; NETO A. E. F.; Pó de forno de aciaria elétrica na microbiota do solo e no crescimento de soja. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v. 36, p. 1547-1554, 2001.

MILLER J. N. MILLER J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**, Fifth edition, Ed. Pearson Education Limited, Londres, 2005.

MIMURA, A. M. S. Investigação de diferentes estratégias de preparo de amostras de sedimentos de rio para determinação de elementos-traço por espectrometria de absorção atômica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2013.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C.; PIVETTA, F. Influência da geometria da plataforma na determinação de chumbo em zidovudina (AZT) por ET AAS. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 379-383, 2002.

MOURA, T.A. Fontes de zinco e cobre de origem secundária: caracterização, solubilidade e disponibilidade às plantas de arroz. Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, São Paulo, 2010.

NUNES, P. G. A. Uma nova técnica para seleção de variáveis em calibração multivariada aplicada às espectrometrias UV-VIS e NIR. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

OKUMURA, F.; e CAVALHEIRO, E. T. G. Experimentos simple usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica. **Química Nova**, v. 27, p. 832-836, 2004.

OLIVEIRA, S. V.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO E. P.; BRAGA, C. R.C. E. M.; ARAÚJO, M. V. L. Caracterização química e morfológica do pirofosfato de cálcio obtido por via úmida. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.4, p. 11-20, 2009.

ÖZKAN, M. H.; GÜRKAN, R.; ÖZKAN, A.; AKÇAY, M. Determination of Manganese and Lead in Roadside Soil Samples by FAAS with Ultrasound Assisted Leaching. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 60, n. 5, p. 469-474, 2005.

PANTUZZO, F. L.; SILVA, J. C. J.; CIMINELLI, V. S. T. A fast and accurate microwave-assisted digestion method for arsenic determination in complex mining residues by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, p.1636-1638, 2009.

PARAIZO, A. H. S. Estudo da Influência da Adição de Etanol E/OU Metanol ao Biodiesel Associado a Ferramentas Quimiométricas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

PARREIRA T. F. Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2003.

PANERO F. S, VIEIRA M. F. P., CRUZ Â. M. F., MOURA M. F. V., DA SILVA H. E. B. Aplicação da análise exploratória de dados na discriminação geográfica do quiabo do Rio Grande do Norte e Pernambuco. **Eclética Química**, v. 3, p. 33 - 40, 2009.

POZZA A. A. A.; LUIZ N. C.; GUILHERME L. R. G.; MARQUES J. J. G. S. M.; COSTA E. T. S.; ZULIANI D. Q.; MOTTA P. E. F.; MARTINS R. S.; OLIVEIRA L. C. A. Adsorção e dessorção Aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, v. 32, p. 99-105, 2009.

ROMEIRO S.; LAGÔA A. M. M. A.; FURLANI P. R.; ABREU C. A. A.; PERREIRA B. F. F. Absorção de chumbo e potencial de fitorremediação de *Canavalia ensiformes L.* **Bragantia**, v.66, p.327-334, 2007.

RIBEIRO-FILHO M. R.; CURI N.; SIQUEIRA J. O.; MOTTA P. E. F. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de Zinco. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 23: p 453-464, 1999.

SABIN J. G; FERRÃO M. F.; FURTADO J. C. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 40, p. 387-396, 2004.

SANCEVERO S. S.; REMACRE A. Z.; VIDAL A. C.; PORTUGAL R. S. Aplicação de técnicas de estatística multivariada na definição da litologia a partir de perfis geofísicos de poços. **Revista Brasileira de Geociências**, 38(1 - Suplemento): p. 61-74, 2008.

SANTOS, - Uso de resíduos industriais perigosos na agricultura, 2002. Disponível no site: [http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/trabalhador/pdf/textos\\_residuos\\_industriais.pdf](http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/trabalhador/pdf/textos_residuos_industriais.pdf)  
Data de acesso: 24/01/14

SERRAT B. M., LIMA M. R., GARCIAS C. E., FANTIN E. R., CARNIERI I. M. R.S.A.; PINTO L. S. Conhecendo o solo. Curitiba. 2002.

SHARYGIN V. V.; STOPPA F.; KOLESOV B. A. Cuspidine in Melilitolites of San Venanzo, Italy. **Transactions (Doklady) of the russian academy of sciences/ earth science sections**, v 349, p. 747- 751, 1996.

SILVEIRA M. L.; Alleoni L. R. F.; Chang A. Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em latossolos tratados com bio sólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1087-1098, 2008.

SILVERSTEIN R. M.; WEBSTER F. X.; KIEMLE D. J. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**, 7ed., Rio de Janeiro, LTC, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**, 6 ed., Ed. Bookman, São Paulo, 2009.

TAGLIALEGNA, G. H. F.; PAES LEME M. F.; SOUSA E. L. L. Concentration of the Brazilian fertilizer industry and company strategies. IAMA Congress, Sindney, 2001.

TEIXEIRA, A.M.S.; SAMPAIO J. A.; GARRIDO F. M. S.; MEDEIROS M. E. Avaliação de rocha fonolito como fertilizante alternativo de potássio. **Holo**, v. 5, p.21-33, 2012.

TEÓFILO, R.F. **Métodos Quimiométricos: Uma Visão Geral - Conceitos básicos de quimiometria**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Vol. 1, 2013.

VÄISÄNEN, A.; SUONTAMO, R.; SILVONEN, J.; RINTALA, J. Ultrasound-assisted extraction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, p. 93-97, 2002.

VALLADARES G. S., DOS SANTOS G. C. G., ABREU C. A., CAMARGO O. A., FERRERO J. P. Zinco total e disponível em amostras de perfis de solos do estado de São Paulo. **Bragantia, Campinas**, v.68, p.1105-1114, 2009.

VALLEJUELO, S. F. O., BARRENA A., ARANA G., DIEGO A. MADARIAGA J. M. Ultrasound energy focused in a glass probe: Na approach to the simultaneous and fast extraction of trace elements from sediments . **Talanta** v 80, p. 434-439, 2009.

VARGAS, A. S.; MASUERO, A. B.; VILELA, A. C. F. Estudo microestrutural e determinação do calor de hidratação em pastas de cimento Portland com pó de aciaria elétrica (PAE). **Ambiente Construindo**, v. 4, p. 7-18, 2004.

VÉRAS G., BRITO A. L. B, SILVA A. C., SILVA P., COSTA G. B., FÉLIX L. C. N., FERNANDES D. D. S., FONTES M. M. Classificação de biodiesel na região do visível. **Química Nova**, v. 35, p. 315-318, 2012.

VIOLANTE, A.; COZZOLINO V.; PERELOMOV, L.; CAPORALE, A. G.; PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 10, p. 268 – 292, 2010.

WELZ B, Sperling M. Atomic Absorption Spectrometry 3.<sup>a</sup> Ed. 2. Weinheim; 1999

## ANEXO I.

Limites máximos de elementos-traço tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, elementos-traço essenciais ou com fósforo e elementos-traço essenciais com os demais nutrientes ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

	Valor admitido em $\text{mg kg}^{-1}$ por percentual (%) de $\text{P}_2\text{O}_5$ e por ponto percentual da somatória de elementos-traço essenciais (%).		Valor máximo admitido em $\text{mg kg}^{-1}$ na massa total do fertilizante.	
	Coluna A <sup>1</sup>	Coluna B <sup>2</sup>	Coluna C <sup>3</sup>	Coluna D <sup>4</sup>
As	2,00	500,00	250,00	4000,00
Cd	4,00	15,00	57,00	450,00
Pb	20,00	750,00	1000	10000
Cr	40	500,00	-	-
Hg	0,05	10,00	-	-

Fonte: INTRUÇÃO NORMATIVA N° 27, DE JUNHO DE 2006.

1 .  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;

2. Somatório da garantia de elementos-traço essenciais.

3. Aplicável aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e elementos-traço essenciais.

4. Aplicável aos fertilizantes fornecedores exclusivos de elementos-traço essenciais e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e elementos traços essenciais.

## Notas:

1. Para os fertilizantes minerais fornecedores exclusivos de micronutrientes e para os fertilizantes minerais com macronutrientes secundários e elementos-traço essenciais, o valor máximo admitido do contaminante será obtido pela multiplicação da somatória das percentagens garantidas ou declaradas de elementos-traço essenciais no fertilizante pelo valor da coluna B. O máximo de contaminante admitido será limitado aos valores da coluna D;

2. Para os fertilizantes minerais simples que contenham  $P_2O_5$  e não contenham elementos-traço essenciais, o valor máximo admitido do contaminante será obtido pela multiplicação do maior percentual de  $P_2O_5$  garantido ou declarado pelo valor da coluna A;
3. Para os fertilizantes minerais mistos e complexos que contenham  $P_2O_5$  e não contenham elementos-traço essenciais, o valor máximo admitido do contaminante será obtido pela multiplicação do maior percentual de  $P_2O_5$  garantido ou declarado pelo valor da coluna A. O máximo de contaminante admitido será limitado aos valores da coluna C;
4. Para os fertilizantes mistos e complexos que contenham  $P_2O_5$  e elementos-traço essenciais, o valor máximo admitido do contaminante será obtido pela multiplicação da somatória das percentagens garantidas ou declaradas de micronutrientes no fertilizante pelo valor da coluna B, somado ao valor obtido pela multiplicação do maior percentual de  $P_2O_5$  garantido ou declarado pelo valor da coluna A. O máximo de contaminante admitido será limitado aos valores da coluna C;
5. Para os fertilizantes mistos e complexos que contenham Nitrogênio e/ou Potássio e elementos-traço essenciais, sem garantia de  $P_2O_5$ , o valor máximo admitido do contaminante será obtido pela multiplicação da somatória das percentagens garantidas ou declaradas de elementos-traço essenciais no fertilizante pelo valor da coluna B, somado ao valor definido no Anexo II. O máximo de contaminante admitido será limitado aos valores da coluna C;
6. Para os fertilizantes minerais com Fósforo cujo maior valor garantido ou declarado de  $P_2O_5$  seja de até 5% e que não contenham elementos-traço essenciais, aplicam-se os valores máximos de contaminantes definidos no Anexo II.

## ANEXO II.

Limites máximos de elementos- traços não essenciais admitidos para fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, micronutrientes secundários, para os com até 5 % de  $P_2O_5$  e para os demais não especificados no anexo I.

	Valor máximo admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) na massa total do fertilizante
As	10,00
Cd	20,00
Pb	100,00
Cr	200,00
Hg	0,20

## ANEXO III. VALORES ESTATÍSTICOS

**Tabela 13.** Desvios padrões, valores de F e t calculados para um nível de confiança de 95%, a partir das concentrações dos metais nas amostras de fertilizantes do tipo N:P:K, determinadas por F AAS e F AES para o método oficial; (n=3);  $F_{\text{tabelado}} = 19,0$  e  $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .

Analitos	$\sigma_{AP}$	$\sigma_{CE}$	$F_{\text{calc.}}$	$t_{\text{calc.}}$
Cr	0,50	0,40	1,5	0,20
K	354	504	1,4	0,82
Na	25	51	2,0	4,0
Pb	1,1	1,0	2,3	2,6
Zn	4,2	3,3	1,3	3,4

$\sigma_{AP}$  = Desvio padrão por adição de padrão.

$\sigma_{CE}$  = Desvio padrão por calibração externa.

**Tabela 14.** Desvios padrões, valores de F e t calculados para um nível de confiança de 95%, a partir dos teores dos metais nas amostras de fertilizantes do tipo N:P:K, determinadas por F AAS e F AES para os métodos ANDA, US/EX-HF e EX-US; (n = 3);  $F_{\text{tabelado}} = 19,0$  e  $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .

Analitos	ANDA				EX-US				US/EX-HF
	$\sigma_{AP}$	$\sigma_{CE}$	$F_{\text{calc.}}$	$t_{\text{calc.}}$	$\sigma_{AP}$	$\sigma_{CE}$	$F_{\text{calc.}}$	$t_{\text{calc.}}$	$\sigma_{CE}$
Cr	0,60	0,80	1,3	0,040	0,17	0,60	3,8	0,040	0,50
K	-	-	-	-	429	278	1,5	2,1	-
Na	-	-	-	-	13	11	1,2	1,8	-
Pb	0,060	0,030	2,0	1,4	0,20	0,20	1,2	0,60	0,030
Zn	0,70	0,60	1,2	29	2,6	3,1	1,2	0,7	2,0

AP = adição de padrão; CE = curva externa.

**Tabela 15.** Valores de F e t calculados para um nível de confiança de 95%, a partir dos teores dos metais nas amostras de fertilizantes do tipo N:P:K, determinadas por F AAS e F AES para as comparações entre os métodos (3050 B – Adição de Padrão; EX-US – Curva Externa; HCl - Curva Externa); (n = 3);  $F_{\text{tabelado}} = 19,0$  e  $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .

Análitos	EX-US/3050B		EX-US/ANDA		3050B/ANDA	
	F calculado	t calculado	F calculado	t calculado	F calculado	t calculado
Cr	1,5	0,10	1,5	0,70	1,5	1,0
K	1,4	0,10	1,4	1,4	1,4	1,7
Na	2,0	0,70	2,0	265	2,4	254
Pb	2,3	0,80	2,3	45	2,3	15
Zn	1,3	1,9	1,3	3,8	1,3	0,090

**Tabela 16.** Desvios padrões, valores de F e t calculados para um nível de confiança de 95%, a partir das concentrações dos metais na amostra de pó de aciaria, determinadas por F AAS para o método 3050 B/ modificado; (n=3);  $F_{\text{tabelado}} = 19,0$  e  $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .

Análitos	$\sigma_{AP}$	$\sigma_{CE}$	F calculado	t calculado
Cr	52	54	0,97	0,36
K	69	65	1,0	3,4
Na	52	39	1,3	2,4
Pb	96	99	0,97	1,1
Zn	960	608	1,6	1,9

$\sigma_{AP}$  = Desvio padrão por adição de padrão.

$\sigma_{CE}$  = Desvio padrão por calibração externa.

**Tabela 17.** Desvios padrões, valores de F e t calculados para um nível de confiança de 95%, a partir das concentrações dos metais na amostra de pó de aciaria, determinadas por F AAS para o método HCl e EX-US (n=3);  $F_{\text{tabelado}} = 19,0$  e  $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .

Analitos	HCl				EX-US			
	$\sigma_{AP}$	$\sigma_{CE}$	F calculado	t calculado	$\sigma_{AP}$	$\sigma_{CE}$	F calculado	t calculado
Cr	54	54	1,0	0,75	70	69	1,0	0,70
K	77	37	2,0	1,2	72	57	1,2	2,3
Na	27	27	1,0	0,63	29	24	1,2	1,6
Pb	101	99	1,0	1,7	96	89	1,1	0,78
Zn	708	608	1,2	2,1	631	999	0,63	2,6

$\sigma_{AP}$  = Desvio padrão por adição de padrão.

$\sigma_{CE}$  = Desvio padrão por calibração externa.

**Tabela 18.** Valores de F e t calculados para um nível de confiança de 95%, a partir dos teores dos metais nas amostras de pó de aciaria, determinadas por F AAS e F AES para as comparações entre os métodos (3050 B/ modificado – Adição de Padrão; EX-US – Curva Externa; HCl - Curva Externa;); (n = 3);  $F_{\text{tabelado}} = 19,0$  e  $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .

Analitos	EX-US/ 3050 B*		EX-US/HCl		3050 B*/HCl	
	F calculado	t calculado	F calculado	t calculado	F calculado	t calculado
Cr	1,3	1,2	1,3	0,24	1,0	1,1
K	1,2	3,8	1,5	886	1,8	818
Na	2,1	1,1	1,1	940	2,0	704
Pb	1,1	1,0	1,1	0,93	1,0	0,066
Zn	1,0	4,0	1,6	2,3	1,6	1,9

\* 3050/ modificado

## ANEXO IV. VALORES DE RSD PARA CÁLCULO DAS PRECISÕES

**Tabela 19.** Resultados obtidos por F AAS e F AES para o método EX-US, para cálculo da precisão e precisão intermediria de uma amostra de fertilizante do tipo N:P:K (mg kg<sup>-1</sup>); (média ± IC, n = 3).

	Junho/2012	RSD (%)	Dezembro/2012	RSD (%)
Cr	23,2 ± 0,6	2,6	22,9 ± 1,0	4,4
K	35710 ± 429	1,2	35707 ± 450	1,3
Na	16220 ± 13	0,080	16222 ± 15	0,090
Pb	47,6 ± 0,2	0,42	47,9 ± 0,6	1,2
Zn	310 ± 3	1,0	310 ± 4	1,3

## ANEXO V – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1) Disciplinas cursadas

Métodos Espectroanalíticos

Química Analítica Avançada

Métodos de Separação

### 2) Trabalhos apresentados

OLIVEIRA, A.M.F.; AZEVEDO, A.B.R.; MIMURA, A.M.S.; BATISTA, C.A.T.; REIS, P.R.C.; LOWINSOHN, D.; SILVA, J.C.J. Estratégias para preparo de amostras de fertilizantes para determinação de espécies metálicas por FAAS, 35<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2012.

OLIVEIRA, A. M. F.; MIMURA, A. M. S.; REIS, P. R. C.; SOUSA, R. A.; SILVA, J. C. J. Ultrasound-Assisted Method of Extraction of Cu, Cr, Pb and Zn in samples of mixed fertilizers and determination by F AAS, 12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Foz do Iguaçu, PR, 2012.

AZEVEDO, A. B. R.; MIMURA, A. M. S.; OLIVEIRA, A. M. F.; SOUSA, R. A. Determinação de Crômio em Velas de Aniversário (tipo Estrela) por Digestão Ácida e F AAS, XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Ouro Preto, MG, 2012.

OLIVEIRA, A. M. F. L.; FREITAS, A. S.; SANTELLI, R. E.; SOUSA, R. A.; SILVA, J. S. Caracterização Química e Mineralógica de amostras de pó de aciaria por ICP OES e DRX. 17<sup>o</sup> Encontro de Química Analítica, Belo Horizonte, MG, 2013.

OLIVEIRA, A. M. F. L.; SOUSA, R. A.; SILVA, J. S. Caracterização Química e Monitoração de constituintes e contaminantes inorgânicos em fertilizante do tipo N:P:K. 17<sup>o</sup> Encontro de Química Analítica, Belo Horizonte, MG, 2013.

PEREIRA, J. P. F.; MAGESTE, A.C.; CAMPOS, N. S.; OLIVEIRA, Â. M. F.; SOUSA, R. A.; SILVA, P. H. F. Bioaccessibility of Calcium in minas padrão cheese. BIOAVAILABILITY 2014 Conference, Foz do Iguaçu, 2014.

