

**Universidade Federal de Pelotas (UFPel)**  
**Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)**



**Dissertação**

**Determinação de potássio por espectrometria de emissão atômica  
com chama em rochas silicáticas após decomposição ácida  
assistida por ultrassom**

**Daiane Leal Baldez**

Pelotas, março de 2018.

**Daiane Leal Baldez**

**Determinação de potássio por espectrometria de emissão atômica  
com chama em rochas silicáticas após decomposição ácida  
assistida por ultrassom**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química (ênfase em Química Analítica).

**Orientadora: Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira**  
**Co-Orientador: Dr. Carlos Augusto Posser Silveira**

Pelotas, março de 2018.

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada **“Determinação de potássio por espectrometria de emissão atômica com chama em rochas silicáticas após decomposição ácida assistida por ultrassom”**, de autoria de Daiane Leal Baldez.

**Banca examinadora:**

.....  
Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira (Orientadora - UFPel)

.....  
Dr. Adilson Luís Bamberg - EMBRAPA

.....  
Dra. Daiane Plácido Torres - EMBRAPA

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), pela possibilidade de realização deste trabalho.

Agradeço ao Projeto Xisto Agrícola, Petrobras-SIX e Fapeg, pelo apoio financeiro.

Agradeço a Deus por me conceder a graça da vida e pelo acompanhamento em toda trajetória.

À todos familiares e amigos que torceram por mim.

À minha grande amiga Liziane Ávila por seu apoio pessoal, profissional, ensinamentos e incentivo em todos os momentos.

À Janaina Timm, amiga que a pós me deu de presente, agradeço por todo apoio, carinho, ensinamentos. Minha companheira nas horas da escrita.

À minha orientadora, Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira, pela oportunidade concedida e pela confiança depositada em mim para a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Dr. Carlos Augusto Posser Silveira, pelos incentivos, confiança, por todos os ensinamentos transmitidos a mim durante este período e por não medir esforços para me ajudar em todos os momentos. Muito obrigada!

À Dra. Daiane Placido Torres, por todo o conhecimento que foi compartilhado comigo, por estar presente em todos os momentos deste trabalho, contribuindo com muita sabedoria em todas as etapas. Muito obrigada!

À Dra. Rosane Martinazzo, por todo o conhecimento que foi compartilhado comigo, por todo carinho, confiança e palavras de incentivo em todos os momentos deste trabalho. Muito obrigada!

Aos colegas de laboratório, pela ajuda em todos os momentos, pela amizade e bons momentos vividos neste período.

Por fim, a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, meu eterno agradecimento.

.

## RESUMO

Título: Determinação de potássio por espectrometria de emissão atômica com chama em rochas silicáticas após decomposição ácida assistida por ultrassom

Autora: Daiane Leal Baldez

Orientadora: Mariana Antunes Vieira

Co-orientador: Dr. Carlos Augusto Posser Silveira

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um método analítico de preparo de amostra para determinação de potássio em rochas silicáticas, utilizando o ultrassom (US) para decomposição e posterior determinação pela técnica de espectrometria de emissão atômica com chama (F AES). Foram investigadas três amostras de rochas que são fontes de K, com características diferentes entre si (basalto (BA), monzogranito (MZ) e finos de xisto (FX)). O preparo de amostra no ultrassom foi otimizado pelo emprego de planejamentos fatoriais fracionários. Variáveis como massa de amostra, volumes de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ , e tempo de ultrassom foram empregados para a otimização da decomposição e os resultados obtidos foram avaliados pela obtenção de gráficos de estimativa dos efeitos. Após otimização, as condições experimentais ótimas para cada tipo de rocha foram: massa de 0,1 g para as três amostras, volumes de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HF}$ , respectivamente, de 2,5; 0,8 e 2,5 mL para o basalto; 3,5; 0,8 e 2,5 mL para o monzogranito e 2,5; 1,0 e 2,0 mL para o finos de xisto. A faixa linear de calibração foi de 0,1 a 1,2  $\text{mg L}^{-1}$ ; com coeficiente de correlação linear maior que 0,99 e limite de quantificação de 0,006  $\text{mg L}^{-1}$ . A exatidão do método foi avaliada através da análise de dois materiais de referência certificados de rochas e foi constatado que não houve diferença significativa entre o valor certificado e o valor encontrado para o K, num intervalo de confiança, com um nível de significância de 95%. A técnica de adição do analito também foi avaliada

para as rochas, e os valores de recuperação para K ficaram entre 86,0 a 110,0 %, com coeficiente de variação menor que 5 %. Os resultados encontrados para K nas rochas silicáticas BA, MO e FX foram respectivamente 1,5%; 4,2% e 1,6%. O método de decomposição ácida assistida por ultrassom apresentou resultados com boa veracidade e precisos, mostrou ser um método eficiente, simples e seguro, características importantes as para implementação em análise de rotina.

**Palavras-chave:** Potássio, remineralizadores, F AES.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado em Química

Pelotas, março de 2018.

## **ABSTRACT**

Title: Determination of potassium by flame atomic emission spectrometry in silicate rocks after acid-assisted acid decomposition

Author: Daiane Leal Baldez

Academic Advisor: Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira

Academic Co-advisor: Dr. Carlos Augusto Posser Silveira

This work presents the development of an analytical method for sample preparation aiming at the potassium determination in silicate rocks, following ultrasound digestion and analysis by flame atomic emission spectrometry (F AES). Three samples of silicate rocks that are sources of potassium (K), with different characteristics among each other, were studied, which were basalt, monzogranite and shale fines. Sample preparation using ultrasound (US) was optimized by using fractional factorial designs (factors: sample mass, volumes of HNO<sub>3</sub>, HCl and HF, and US time). After this optimization, the following optimal conditions were obtained for each silicate rock: 0.1 g of sample mass for any of the three samples, and volumes of HNO<sub>3</sub>, HCl and HF, respectively of 2.5, 0.8 and 2.5 mL for basalt; 3.5, 0.8 and 2.5 mL for monzogranite, and finally, 2.5, 1.0 and 2.0 mL for shale fines. Samples digestion were made using the ultrasound bath at room temperature for 1 hour. After this period, samples volume were made up to 50 mL with deionized water. The evaluated linear range was from 0.1 to 1.2 mg L<sup>-1</sup> of K, with a correlation coefficient greater than 0.99 and limit of quantification of 0.006 mg L<sup>-1</sup>. The methodology accuracy was evaluated through the analysis of two certified reference materials, for which there was no statistical difference between the certified and the found K concentration values,

under the conditions of the present study, at a 95% confidence level. Additionally, the standard addition technique was applied for the three investigated rocks, and the recovery values ranged between 86,0 and 110%, with relative standard deviations lower than 5%. In conclusion, the developed procedures for the digestion of the three different silicate rocks presented accurate and reliable results for K determination by F AES, and the method has shown to be efficient, simple and safe, which are important features for the implementation of a methodology as a routine analysis.

**Keywords:** potassium, remineralizers, F AES.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertation for Master's degree in Chemistry

Pelotas, march, 2018.

## LISTA DE FIGURAS

|          |                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 | Banho ultrassônico utilizado no processo de decomposição ácida das rochas silicáticas.....                                                                                                                                                                                        | 35 |
| Figura 2 | Amostras de basalto (BA), monzogranito (MO) e finos de xisto (FX) após decomposição ácida no US, aferidas a 50 mL.....                                                                                                                                                            | 36 |
| Figura 3 | Gráfico dos valores dos efeitos padronizados para o planejamento fatorial fracionário $2^{5-2}$ para a decomposição ácida assistida por ultrassom do basalto. Variáveis: massa de amostra, $\text{HNO}_3$ , $\text{HCl}$ , $\text{HF}$ e tempo de ultrassom. ....                 | 39 |
| Figura 4 | Gráfico dos valores dos efeitos padronizados para o planejamento fatorial fracionário $2^{5-2}$ para a decomposição ácida assistida por ultrassom do monzogranito, referentes aos fatores massa de amostra, $\text{HNO}_3$ , $\text{HCl}$ , $\text{HF}$ e tempo de ultrassom..... | 41 |
| Figura 5 | Gráfico dos valores dos efeitos padronizados para o planejamento fatorial fracionário $2^{5-2}$ da decomposição ácida assistida por ultrassom do finos de xisto, referentes aos fatores massa de amostra, $\text{HNO}_3$ , $\text{HCl}$ , $\text{HF}$ e tempo de ultrassom.....   | 42 |
| Figura 6 | Gráfico dos valores dos efeitos padronizados para o planejamento de refinamento $2^{4-1}$ , para a decomposição ácida assistida por ultrassom do finos de xisto, referentes aos fatores de massa, $\text{HNO}_3$ , $\text{HCl}$ , $\text{HF}$ e tempo de ultrassom. ....          | 43 |

## LISTA DE TABELAS

|          |                                                                                                                                                                                                                         |    |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 | Dados/ características das amostras das rochas silicáticas utilizadas no presente estudo.....                                                                                                                           | 31 |
| Tabela 2 | Concentração de K, expresso em porcentagem de K <sub>2</sub> O, nas amostras de rochas. Dados gerados por ACME Analytical Laboratories.....                                                                             | 31 |
| Tabela 3 | Planejamento fatorial fracionário 2 <sup>5-2</sup> para a determinação de K nas amostras de rochas (Basalto, Finos de Xisto e Monzogranito) por F AES, informados conforme execução experimental (ordem aleatória)..... | 33 |
| Tabela 4 | Planejamento fatorial fracionário 2 <sup>4-1</sup> para a determinação de K na amostra Finos de Xisto por F AES, informados conforme execução experimental (ordem aleatória).....                                       | 34 |
| Tabela 5 | Resumo das condições ótimas, após aplicação dos planejamentos fatoriais fracionários, para determinação de K nas rochas silicáticas por FAES.....                                                                       | 44 |
| Tabela 6 | Parâmetros de mérito do presente estudo para a determinação de K em rochas silicáticas, após decomposição ácida assistida por ultrassom e leitura por F AES.....                                                        | 47 |
| Tabela 7 | Teor ± intervalo de confiança para K, expresso em % K <sub>2</sub> O, obtidos nos CRMs, pelo método de decomposição ácida assistida por ultrassom previamente utilizados pra basalto e monzogranito (n=3)....           | 48 |
| Tabela 8 | Níveis de concentração adicionado e recuperados para K (%) nas amostras de basalto, monzogranito e finos de xisto, após decomposição ácida assistida por ultrassom. (n=3).....                                          | 49 |
| Tabela 9 | Teores de K e K <sub>2</sub> O, obtidas nas amostras reais de basalto, monzogranito e finos de xisto por F AES (n=3).....                                                                                               | 50 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|         |                                                                                                       |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AAS     | espectrometria de absorção atômica, do inglês <i>atomic absorption spectrometry</i>                   |
| BA      | basalto                                                                                               |
| CRM     | material de referência certificado (e inglês " <i>Certified Reference material</i> ")                 |
| EPA     | agência de proteção ambiental americana (em inglês, <i>Environmental Protection Agency</i> )          |
| Embrapa | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária                                                           |
| F AAS   | espectrometria de absorção atômica em chama (em inglês, <i>flame atomic absorption spectrometry</i> ) |
| F AES   | espectrometria de emissão atômica em chama, (em inglês, <i>Flame atomic emission spectrometry</i> )   |
| FX      | finos de xisto                                                                                        |
| IN      | instrução normativa                                                                                   |
| LD      | limite de detecção                                                                                    |
| LQ      | limite de quantificação                                                                               |
| MAPA    | Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento                                                   |
| MO      | monzogranito                                                                                          |
| PP      | polipropileno)                                                                                        |
| RSD     | desvio padrão relativo (em inglês, <i>relative standard deviation</i> )                               |
| SD      | desvio padrão ( <i>em inglês, standard deviation</i> )                                                |

## SUMÁRIO

|                                                                  |      |
|------------------------------------------------------------------|------|
| RESUMO .....                                                     | VI   |
| ABSTRACT .....                                                   | VIII |
| LISTA DE FIGURAS .....                                           | X    |
| LISTA DE TABELAS .....                                           | XI   |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....                             | XII  |
| 1. INTRODUÇÃO .....                                              | 15   |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                                   | 18   |
| 2.1 Rochas moídas como fontes alternativas de nutrientes .....   | 18   |
| 2.2 Rocha silicáticas como fonte de potássio.....                | 19   |
| 2.3 Instrução normativa para fins agrícolas.....                 | 20   |
| 2.4 Preparo das amostras de rochas silicáticas .....             | 22   |
| 2.4.1 Método de decomposição ácida assistida por ultrassom ..... | 23   |
| 2.5 Espectrometria atômica .....                                 | 25   |
| 2.5.1 Espectrometria de emissão atômica com chama (F AES) .....  | 26   |
| 3. OBJETIVOS .....                                               | 28   |
| 3.1 Objetivos geral .....                                        | 28   |
| 3.2 Objetivos específicos .....                                  | 28   |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS .....                                     | 29   |
| 4.1 Instrumentação .....                                         | 29   |
| 4.2 Reagentes .....                                              | 29   |
| 4.3 Amostras .....                                               | 30   |
| 4. Procedimento de preparo da amostra .....                      | 32   |

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4.1 Decomposição das amostras em banho ultrassônico .....                                    | 32 |
| 4.4.1.1 Otimização do método (planejamento fatorial) .....                                     | 32 |
| 4.4.1.2 Aplicação do método .....                                                              | 34 |
| 4.5 Tratamento Estatístico .....                                                               | 37 |
| 4.6. Parâmetros de Mérito .....                                                                | 37 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                | 38 |
| 5.1 Otimização do método de preparo de amostra .....                                           | 38 |
| 5.2 Parâmetros de mérito .....                                                                 | 46 |
| 5.3 Avaliação da exatidão dos métodos analíticos desenvolvidos .....                           | 48 |
| 5.3.1 Análise dos materiais de referência certificados .....                                   | 48 |
| 5.3.2 Técnica de adição e recuperação do analito .....                                         | 49 |
| 5.3 Determinação de K por F AES nas amostras reais de rochas, digeridas por<br>ultrassom ..... | 50 |
| 6. CONCLUSÕES .....                                                                            | 53 |
| BIBLIOGRAFIA .....                                                                             | 54 |

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil tem avançado em termos de produção, produtividade, eficiência e sustentabilidade em diversos sistemas de produção, porém ainda apresenta alta dependência à importação de insumos especialmente matérias-primas para fertilizantes em sua grande maioria na forma de sais solúveis [1].

A utilização desses insumos tem aumentado consideravelmente para garantir maior produtividade agrícola. O uso de fertilizantes na agricultura engloba 40% dos custos variáveis de produção [2].

Um aumento da produção brasileira e na oferta interna de fertilizantes torna-se necessário, caso contrário o preço dos produtos agrícolas continuará sendo altamente dependente dos preços estabelecidos pelos países exportadores de fertilizantes e/ou matérias-primas [3].

Os fertilizantes potássicos mais utilizados na agricultura, encontram-se na forma de sais de potássio como o cloreto de potássio (KCl), o sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ), o sulfato duplo de potássio e magnésio ( $K_2SO_4.MgSO_4$ ) e o nitrato de potássio ( $KNO_3$ ). Considerando que aproximadamente 90% do potássio (K) utilizado como fertilizante no Brasil é importado, é oportuno considerar fontes não convencionais do mesmo e, principalmente fontes que apresentem baixo custo. Neste cenário, pesquisas vêm sendo realizadas sobre o possível aproveitamento de rochas silicáticas para produção e/ou aplicação direta como fontes de potássio e outros nutrientes na tentativa de reduzir a lixiviação de nutrientes e diminuir a carência de fertilizante e a dependência externa brasileira [2, 3, 4, 5]. A busca por sistemas agrícolas sustentáveis, com baixo uso de insumos externos, diversificados e eficientes em termos energéticos, representa grande preocupação dos

pesquisadores, agricultores e formuladores de políticas agrícolas em todo o mundo [5, 6].

Uma alternativa para a diminuição do uso de fertilizantes industriais de elevada solubilidade é o uso de rochas moídas para a produção agrícola ou remineralização de solos. O interesse por essa técnica nos últimos anos vêm crescendo, devido a busca por fontes alternativas em substituição às fontes de nutrientes importados pelo Brasil, visto que o país se tornou um dos maiores importadores mundiais de fertilizantes [1, 6, 7, 8].

O uso de rochas moídas é uma técnica acessível, ecologicamente correta e consiste no princípio da liberação de nutrientes, que compõem os minerais da rocha, de forma gradual para o solo. Devido a menor solubilidade em comparação aos fertilizantes solúveis, o emprego de rochas moídas, apresenta efeito residual por vários ciclos, fornecendo macro e micronutrientes para as plantas promovendo também, para determinadas rochas, o aumento da capacidade de troca de cátions, em razão da formação de novos minerais de argila durante o processo de intemperismo dos minerais [6, 8].

O Brasil é um país rico em geodiversidade de tal forma que esta técnica configura-se como uma alternativa para o manejo de nutrientes nos agroecossistemas. O uso de diferentes tipos de rochas moídas pode contribuir para se alcançar padrões de fertilidade compatíveis com as necessidades e ainda facilitar mecanismos de desenvolvimento regional, dentro de padrões mais sustentáveis [1, 6, 8].

Estudos revelam que as rochas portadoras de potássio são fontes de nutrientes para as plantas e que as mesmas podem ser aplicadas no solo na forma pura, em misturas ou após serem submetidas a tratamentos térmicos ou químicos [1, 3, 5, 9].

Com foco na regulamentação dos pós de rochas remineralizadores de solo, no dia 10 de dezembro de 2013 foi promulgada, pela Presidência da República, a Lei Federal nº 12.890/2013 [10] incluindo-os como uma categoria de insumo destinado à agricultura. Em 5 de 10 de março de 2016, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) publicou a Instrução Normativa (IN) nº 5 [11], que regulamenta o uso de remineralizadores e condicionadores de solo estabelecendo as especificações e garantias mínimas desses produtos.

Dessa forma, estudos voltados para o desenvolvimento de métodos de análises para a caracterização de remineralizadores de solo são de suma importância para dar suporte ao registro e uso adequado destes insumos na agricultura.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Rochas moídas como fontes alternativas de nutrientes**

A utilização de rochas moídas pode configurar uma alternativa ao uso agrícola de fertilizantes industriais, em especial aqueles altamente solúveis. Essa utilização se dá na forma de fontes de menor solubilidade, as quais possibilitam a reposição de nutrientes para as plantas, recuperadoras e renovadoras do solo [4, 12].

A composição química da rocha, sua mineralogia, granulometria; reatividade, pH e a atividade biológica são fatores que vão influenciar na velocidade de liberação dos nutrientes para o solo e na complexidade da dissolução dos minerais. Para este tipo de fertilização, é de suma importância combinar a mineralogia e geoquímica da rocha escolhida, com as necessidades do solo e das plantas [13].

O uso agrícola de rochas moídas deverá estar condicionado a alguns pressupostos básicos: Primeiramente o material deve atender aos seguintes critérios da IN nº 5/2016 (MAPA) [10], no que diz respeito à soma mínima de bases na forma de óxidos ( $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O}$ ), a qual deve ser  $\geq 9,0\%$ ; teor de  $\text{K}_2\text{O} \geq 1,0\%$ ; teor de  $\text{SiO}_2$  livre  $\leq 25,0\%$ , e em relação aos elementos potencialmente tóxicos deve atender aos seguintes valores máximos: As - 15 ppm; Cd - 10 ppm; Hg - 0,1 ppm; Pb - 200 ppm. Já em relação à logística, o material deve estar disponível na própria região onde será utilizado devido ao alto custo do transporte, o que inviabilizaria sua aplicação em grandes distâncias. Por último, visando o aumento da eficiência, deve ser combinado com materiais de origem orgânica, advindos, por exemplo, da compostagem ou da adubação verde e, finalmente, deve ser incorporado ao solo em toda área de plantio ou ser distribuído nos sulcos e covas [9].

## **2.2 Rocha silicáticas como fonte de potássio**

Na agricultura brasileira, a fonte de potássio (K) mais utilizada é o cloreto de potássio (KCl), porém este insumo é em sua maior parte importado e não aceito pelas empresas certificadoras para os sistemas orgânicos de produção. Devido à demanda por fertilizantes para estes sistemas e a forte dependência externa do agronegócio brasileiro, a busca por fontes alternativas de fertilizantes, especialmente os potássicos, é de suma importância [13, 14].

A utilização de rochas moídas vem sendo pesquisada quanto ao seu potencial no suprimento de K, em diversas regiões do Brasil, pois os solos brasileiros, em sua maioria, apresentam carência de K [15].

Essa carência de K no solo brasileiro se deve: Há materiais de origem de baixo teor de K ou de presença de minerais com elevada resistência ao intemperismo; elevadas perdas por lixiviação; elevada demanda pelas plantas e ainda a baixa capacidade de troca catiônica (CTC) desses solos [12,13].

O potássio é de fundamental importância para os processos metabólicos das plantas, exerce papel importante na fotossíntese, estabiliza o pH no citoplasma, atua na ativação enzimática, na síntese de proteínas, no transporte de açúcares no floema, no movimento de estômatos, alongamento celular, relação hídrica da planta e no balanço de cátions [14].

O K é considerado um dos três principais nutrientes vegetais, por esse motivo, é preciso grandes quantidades do mesmo, pois sua deficiência causa diminuição no crescimento das plantas, tornando-as sujeitas a doenças, ao acamamento e a vulnerabilidade a outras condições de estresse, ele é encontrado como componente estrutural de minerais, como biotitas, micas, feldspatos entre outros, que encontram-se aprisionados temporariamente entre as camadas de argila, como K-trocável retido

eletrostaticamente pelos colóides do solo carregados negativamente e, em uma pequena quantidade, como K-solúvel na solução do solo. O K-trocável e o K-solúvel representam a reserva imediata de potássio no solo [16].

Processos químicos, físicos e biológicos para a solubilização de K vem sendo estudados, o intuito é chegar em um método ou um conjunto de métodos, para solubilização do potássio a partir de pó de rochas. A quantidade total de K e sua taxa de liberação são igualmente importantes para o crescimento das culturas, necessitando atenção especial ao usar fontes de nutrientes de baixa solubilidade, que podem fornecer uma quantidade adequada de K, porém, não a um ritmo suficientemente rápido para atender períodos de pico como os de crescimento das plantas. As rochas no solo decompõem-se em partículas de areia, silte e argila, liberando K e outros elementos que ficam disponíveis para as plantas [3, 4].

### **2.3 Instrução normativa para fins agrícolas**

Com foco na regulamentação destes insumos, foi promulgada no dia 10 de dezembro de 2013, pela Presidência da República, a Lei Federal nº 12.890/2013 [10], que inclui os remineralizadores de solo como uma categoria de insumo destinado à agricultura. O texto especifica esse insumo como "material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo".

Como resultado de discussões promovidas por um grupo de trabalho interministerial formado por representantes de diversas instituições públicas, foram definidos dois conjuntos de critérios para os remineralizadores, quais sejam: O

primeiro se refere às especificações e garantias que devem ser comprovadas por análises geoquímicas e mineralógicas, como percentuais mínimos da soma de bases (óxidos de cálcio, de magnésio e de potássio) e percentuais máximos de elementos potencialmente tóxicos e de sílica livre, a indicação do pH de abrasão e a granulometria. Já o segundo é relacionado à eficiência agronômica, que deve ser aferida por instituições públicas de pesquisa (Embrapa, universidades e outras instituições de ensino e pesquisa) e outras entidades credenciadas pelo MAPA. Há várias rochas silicáticas que cumprem os requisitos de soma de bases, mas nem sempre apresentam baixa eficiência agronômica. Por isso, os testes em solos agrícolas e culturas da região de origem do produto são necessários, bem como a publicação científica com os resultados.

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) publicou a instrução normativa (IN) nº 5 [11], de 10 de março de 2016, que regulamenta o uso de remineralizadores e condicionadores de solo. Os remineralizadores deverão apresentar especificações e garantias mínimas: I. em relação à especificação de natureza física se são filler, pó ou farelado; II - em relação à soma de bases (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O), que deve ser igual ou superior a 9% (nove por cento) em massa/massa; III - em relação ao teor de óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), deve ser igual ou superior a 1% (um por cento) em massa/massa. Além disso, quando os remineralizadores contiverem naturalmente o macronutriente (P) e micronutrientes (B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si e Zn), os seus teores podem ser declarados somente se forem iguais ou superiores aos valores mínimos expressos no Anexo II da IN, sem nenhuma menção ou exigência aos valores máximos permitidos. Entretanto, essa normatização foi publicada antes da definição dos métodos de caracterização dos remineralizadores, tais como determinação da sílica livre (v/v) e das bases na forma

de óxidos (CaO, MgO e K<sub>2</sub>O). A recomendação de laboratórios que trabalham como este tipo de material é que a determinação das bases na forma de óxidos seja realizada por meio da decomposição total da amostra (via úmida) e determinação elementar por absorção atômica e/ou ICP OES, ou ainda de maneira direta por fluorescência de raios-X. Dessa forma, estudos voltados para o desenvolvimento de metodologias de análises para a caracterização de remineralizadores são de suma importância para aplicação destes insumos na agricultura.

## **2.4 Preparo das amostras de rochas silicáticas**

A quantificação de elementos requer frequentemente a conversão das amostras em uma solução. Para isso, é necessário que as amostras sejam adequadamente preparadas. A escolha do método de preparo da amostra ocorre em função das características da técnica empregada, da matriz da amostra, dos analitos e da disponibilidade de materiais no laboratório [3,17].

Uma das etapas mais críticas em uma sequência analítica é o preparo de amostra pois requer maior atenção e tempo. Essa etapa é de suma importância na determinação de analitos em diferentes amostras, já que é nesta fase em que a amostra deve ser convertida em uma forma mais adequada para que as espécies químicas de interesse possam ser liberadas a partir da matriz da amostra e, enfim, determinadas [17, 18].

Em matrizes em que há grande quantidade de compostos orgânicos, pode-se aplicar a decomposição em meio ácido, que pode tornar possível a oxidação completa da matriz, propiciando a conversão dos elementos em cátions inorgânicos simples e não voláteis, permanecendo na solução ácida para posterior análise [18].

Rochas são amostras complexas de difícil decomposição, sendo indicado para essas matrizes a utilização de ácidos concentrados [17].

A decomposição pode ser feita sob aquecimento em vasos abertos ou em sistemas fechados, podendo ser empregado tanto aquecimento condutivo quanto a decomposição assistida por radiação micro-ondas. Os sistemas fechados podem proporcionar uma decomposição mais rápida e eficiente das amostras, devido ao aumento no ponto de ebulição do solvente em condições de alta pressão, potencializando o caráter oxidante ou complexante dos ácidos minerais e evitando perdas por volatilização [3].

Diferentes métodos de preparo de amostras têm sido propostos, o método EPA 3052a [19] permite a dissolução completa de amostras silicatadas, se enquadra bem com os critérios de análise elementar em materiais geológicos . O cookbook Anton Paar MW 3000 descreve as condições ideais para diversos tipos de rochas com abertura em micro-ondas [20].

#### **2.4.1 Método de decomposição ácida assistida por ultrassom**

Nos últimos anos, houve um acentuado desenvolvimento de métodos que utilizam as ondas ultrassônicas para o preparo de diferentes amostras, para posterior determinação de elementos por técnicas de espectrometria atômica [21].

As ondas ultrassônicas são ondas mecânicas com frequência maior que 16 K Hz, onde se propagam sucessivos ciclos de compressão e rarefação, através de qualquer meio material e que são inaudíveis pelo ser humano [17,22].

No processo de decomposição das amostras, essas ondas promovem a desagregação e ruptura do material por meio da geração de microjatos, aumentando a superfície de reação e atividade química, a partir de espécies presentes no

solvente, renovação do solvente na interface solvente-sólido e, até mesmo, a fusão do sólido, devido às temperaturas extremas atingidas no momento do colapso das bolhas de cavitação [23].

Os líquidos, quando expostos a ondas ultrassônicas, promovem o fenômeno da cavitação, que ocorre devido ao estresse induzido gerado no líquido quando este é irradiado por uma onda acústica de alta potência, acarretando na produção de bolhas micrométricas, porém, somente quando há implosão dessas microbolhas é que o fenômeno é realmente considerado [22,23]. As bolhas de cavitação produzidas por ondas ultrassônicas podem ser utilizadas para acelerar a dissolução de sólidos em solução ácida, alternativa simples e de baixo custo para o preparo de amostras de diferentes tipos. Assim, cada bolha em que ocorre a cavitação comporta-se como um reator de dimensões micrométricas, gerando microjatos de até  $400 \text{ m s}^{-1}$  que promovem o rompimento de ligações químicas das moléculas que penetram na bolha [22].

A decomposição utilizando o ultrassom tem vários benefícios: permite o preparo de várias amostras ao mesmo tempo, evita perda de analitos por volatilização, redução no consumo de reagentes [22, 23].

Diversos estudos, com a utilização de diferentes matrizes, podem ser encontrados na literatura empregando ondas ultrassônicas no preparo de amostras, como os descritos por Perin e colaboradores [24] que utilizaram o ultrassom para extrair As e Se em solos submetidos à remineralizadores; Oreste e colaboradores [25] determinaram Cu, Fe, Mg e Zn em louças cerâmicas de uso doméstico através da utilização de  $\text{HNO}_3$  e HF e aplicaram a extração assistida por ultrassom como método de preparo de amostras; Timm e colaboradores [26] empregaram a extração assistida por ultrassom como método de preparo de amostras para determinação de

Cd, Pb e Cr em sedimentos do Canal São Gonçalo em Pelotas; Leite e colaboradores [27] utilizaram a extração assistida por ultrassom para a determinação de As, Cd, Cr, Pb e Se em fertilizantes de base orgânica. Esses estudos reforçam o poder da utilização deste tipo de preparo de amostra, tendo em vista, sobretudo, tempo e custos reduzidos.

## **2.5 Espectrometria atômica**

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica analítica que se baseia na capacidade de átomos no estado fundamental e gasoso absorverem energia a partir de uma fonte de radiação característica para cada elemento. Esta técnica já está consolidada e empregada para cerca de 70 elementos da tabela periódica, para uma ampla gama de amostras na forma sólida, líquida e gasosa, dependendo do atomizador utilizado para cada determinação, nos mais variados tipos de amostras, como chama, forno de grafite ou célula de quartzo [28,29].

As técnicas de espectrometria atômica utilizam a radiação eletromagnética que é absorvida ou emitida pelos átomos no estado gasoso, os quais são formados durante a etapa mais importante desses métodos que é denominada de atomização. através destes princípios, a obtenção de informações das amostras em estudo, tanto em caráter qualitativo, quanto quantitativo, é alcançada, podendo determinar concentrações a nível de  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Apresenta-se como uma técnica bem estabelecida, seletiva, versátil, rápida e que possui alta sensibilidade [28,29,30,].

Cada átomo tem um número específico de elétrons, os quais estão associados ao núcleo atômico e organizados em uma estrutura orbital característica de cada elemento. O estado de energia mais baixo de um átomo, ou seja, a configuração eletrônica mais estável é conhecida como estado fundamental. Quando

uma determinada quantidade de energia é transmitida ao átomo, o átomo absorve a energia e um elétron da camada externa é promovido para uma orbital de energia superior, originando uma configuração eletrônica menos estável, o chamado estado excitado. Devido à instabilidade desta configuração, o átomo irá regressar ao seu estado fundamental imediata e espontaneamente. O elétron, ao regressar à sua posição estável no orbital, irá emitir radiação com energia equivalente à inicialmente absorvida no processo de excitação. O comprimento de onda da radiação emitida está diretamente relacionado com a transição eletrônica que ocorre. Como cada elemento tem uma estrutura eletrônica única, o comprimento de onda emitido é característico de cada um. Quanto mais complexa é a configuração orbital de um átomo, mais transições eletrônicas poderão ocorrer e cada transição resulta na emissão de radiação com comprimento de onda característico [30, 31].

Os componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica incluem: fonte de radiação, que emite o espectro do elemento de interesse; célula de atomização, na qual os átomos da amostra são produzidos; monocromador, para a dispersão da luz e seleção do comprimento de onda a ser utilizado; detector, que mede a intensidade de luz, transforma este sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica; e um display (ou registrador) que registra e mostra a leitura depois do sinal ser processado [32].

### **2.5.1 Espectrometria de emissão atômica com chama (F AES)**

A espectrometria de emissão atômica (AES) se baseia na medição quantitativa da emissão de átomos neutros excitados para determinar as concentrações dos átomos de interesse, isto é, os átomos do analito contidos em forma de solução, são aspirados e transferidos para a região de excitação, onde serão dissociados, vaporizados e atomizados por uma chama, descarga ou plasma

e, estas fontes de atomização fornecem energia suficiente para promover os átomos a altos níveis de energia, os quais ao retornarem ao seu estado fundamental, liberam energia na forma de radiação eletromagnética, sendo essa intensidade de energia diretamente proporcional a concentração de átomos de determinado elemento [29,32].

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivos geral**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver de um método analítico simples, robusto e rápido para a determinação de K em rochas silicáticas por espectrometria de emissão atômica com chama (F AES), preparadas utilizando a decomposição ácida assistida por ultrassom.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Avaliar misturas de ácidos para a decomposição dos três diferentes tipos de rochas silicáticas, visando a determinação de K por F AES;
- Avaliar tempo de ultrassom para a decomposição de três tipos de rochas silicáticas, visando a determinação de K por F AES;
- Avaliar a veracidade e precisão do método desenvolvido através da análise de material de referência certificado e também pela técnica de adição do analito.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Instrumentação**

As determinações de K foram feitas em modo emissão, utilizando um espectrômetro de absorção/emissão atômica (F AAS/AES) modelo AAnalyst 200 (Perkin Elmer, Connecticut, EUA), com chama de ar/acetileno, em uma vazão de ar 10,0 L min<sup>-1</sup>, e acetileno 2,5 L min<sup>-1</sup>, num comprimento de onda de 766,49 nm e fenda espectral de 2,7 mm, conforme as recomendações do fabricante.

Para a extração do K nas rochas silicáticas, pelo método proposto, foi utilizado um banho ultrassônico, modelo Elmasonic S 40 (H), com poder ultrassônico efetivo de 140 W e frequência ultrassônica de 37 Hz (Elma, Singen, Alemanha). Todas as amostras foram pesadas utilizando um balança analítica Ohaus Adventurer, modelo AR 2140 (Pine Brook, NJ, EUA), com uma resolução de 0,1 mg e tara máxima de 210 g.

### **4.2 Reagentes**

Todos os reagentes utilizados neste estudo foram de grau analítico. Para o preparo das soluções utilizou-se água desionizada, obtida a partir de um sistema de destilação em vidro, modelo MA078/5 (Marconi, Brasil) e, posteriormente, eluída em um desionizador modelo CS1800 Evolution (Permuton, Brasil). Uma solução estoque contendo 10000 mg L<sup>-1</sup> de K (Fluka, Buchs, Germany) foi utilizada.

Para a decomposição ácida das amostras de rochas foi utilizado HNO<sub>3</sub> 65% m/m (Vetec, Brasil), bidestilado abaixo do seu ponto de ebulição no destilador de quartzo MA 075 (Marconi, Brasil). Nessa etapa também foi utilizado ácido HF 40%

(Vetec, Brasil), HCl 38% m/m (Sigma-Aldrich, Brasil) e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  99,5 % m/m (Sigma-Aldrich, EUA).

Todos os frascos de polipropileno (PP) utilizados para o preparo das amostras e padrões, bem como as vidrarias e materiais de laboratórios, foram lavados com água e detergente neutro, sendo posteriormente imersos em uma solução de  $\text{HNO}_3$  10% v/v durante 48 horas. Após esse período, todos os materiais foram enxaguados com água de alta pureza e secos antes do seu uso.

Para avaliar a exatidão do método, os seguintes materiais de referência certificados (CRMs) foram utilizados: CRM MBL-1 (Basalto) e CRM MGL-1 OShBO (Granito), provenientes do Central Geological Laboratory (CGL, Mongólia).

#### **4.3 Amostras**

As amostras de rochas como fonte de K analisadas neste trabalho foram o basalto, o monzogranito e finos de xisto, todas cedidas pela Embrapa Clima Temperado (Pelotas/RS), as quais fazem parte de um banco de amostras constituído por diversas rochas coletadas em diferentes locais da Região Sul do Brasil. As características e locais de origem e/ou de procedência estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Dados/ características das amostras de rochas silicáticas utilizadas no presente estudo

| Identificação da amostra | Características                                                                                                                                             | Local de origem e/ou de procedência  |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Basalto                  | Finos de britagem. Granulometria <0,3 mm.                                                                                                                   | Pedreira Carolo - Montenegro, RS     |
| Monzogranito             | Finos de britagem. Granulometria <0,3 mm.                                                                                                                   | Pedreira Silveira - Pelotas, RS      |
| Finos de Xisto           | Fragmentos de folhelho pirobetuminoso (xisto), menores do que 1/2" (1,27 cm), originados durante a britagem. Posteriormente, moída a granulometria <0,3 mm. | Petrobras/SIX, São Mateus do Sul, PR |

Todas as amostras foram adequadas quanto às suas granulometrias de modo que 100% de cada material apresentou diâmetro de partículas menor que 0,3 mm. As três amostras utilizadas foram encaminhadas para análise química no ACME Analytical Laboratories Ltd, Vancouver, Canadá. Os teores de K<sub>2</sub>O encontrados estão descritos na tabela abaixo.

**Tabela 2.** Teores de K, expressos em porcentagem de K<sub>2</sub>O, nas amostras de rochas. Dados gerados por ACME Analytical Laboratories.

| Amostra        | K <sub>2</sub> O (%) | SD   |
|----------------|----------------------|------|
| Basalto        | 1,65                 | 0,03 |
| Monzogranito   | 4,33                 | 0,02 |
| Finos de Xisto | 1,76                 | 0,00 |

Os dados da Tabela 2 para o teor de K nas rochas investigadas serão utilizados apenas como valores orientadores para o desenvolvimento do presente método analítico, uma vez que as amostras analisadas pelo laboratório ACME

foram de lotes diferentes daquelas analisadas neste trabalho. Desta forma, pequenas variações quanto ao teor de K são esperadas.

#### **4. Procedimento de preparo da amostra**

##### **4.4.1 Decomposição das amostras em banho ultrassônico**

###### **4.4.1.1 Otimização do método (planejamento fatorial)**

Os parâmetros experimentais investigados para a decomposição das rochas silicáticas tiveram como base o método US EPA 3052A [19], intitulado “*Digestão ácida assistida por micro-ondas de matrizes silicáticas e matrizes orgânicas*”, da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), o qual descreve métodos para a decomposição total de matrizes complexas contendo silicatos a partir de um tratamento ácido e abertura em forno de micro-ondas e também o Cookbook Anton Paar, que baseado em métodos já consagrados descreve os procedimentos de abertura para diferentes matrizes e ácidos utilizados pra abertura com forno de micro-ondas [20].

Um planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  foi utilizado para a otimização da decomposição das diferentes rochas silicáticas investigadas, visando a determinação de K por F AES, usando o programa STATISTICA 7. Para tal, foram utilizadas as seguintes variáveis experimentais e respectivos níveis: massa da amostra (100 / 200 mg), volumes de  $\text{HNO}_3$  (2,5 / 3,0 mg),  $\text{HCl}$  (0,8 / 1,0 mg) e  $\text{HF}$  (2,5 / 3,0) e tempo no banho ultrassônico (60/120 minutos). Os ensaios foram realizados de forma aleatória, de acordo com a ordem dos experimentos que foi gerada pelo software. A Tabela 3 apresenta o planejamento fatorial

**Tabela 3.** Planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  para a determinação de K nas amostras de rochas (Basalto, Finos de Xisto e Monzogranito) por F AES, informados conforme execução experimental (ordem aleatória).

| Experimento | Massa (mg) | HNO <sub>3</sub> (mL) | HCl (mL) | HF (mL) | Tempo (minutos) |
|-------------|------------|-----------------------|----------|---------|-----------------|
| 2           | 200        | 2,5                   | 0,8      | 2,5     | 60              |
| 3           | 100        | 3,0                   | 0,8      | 2,5     | 120             |
| 5           | 100        | 2,5                   | 1,0      | 3,0     | 60              |
| 4           | 200        | 3,0                   | 0,8      | 3,0     | 60              |
| 7           | 100        | 3,0                   | 1,0      | 2,5     | 60              |
| 1           | 100        | 2,5                   | 0,8      | 3,0     | 120             |
| 6           | 200        | 2,5                   | 1,0      | 2,5     | 120             |
| 8           | 200        | 3,0                   | 1,0      | 3,0     | 120             |

O planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  resultou em condições ótimas para as amostras basalto e monzogranito, conforme discussão na seção 5.1. Para a matriz finos de xisto, foi necessário um novo planejamento fatorial objetivando uma combinação mais adequada das condições experimentais, o que também será discutido no item 5.1, sendo este um refinamento do planejamento descrito anteriormente. A Tabela 4 apresenta o novo planejamento para finos de xisto, um planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ , no qual apenas os seguintes fatores foram avaliados, também em dois níveis massa da amostra, e volumes de HNO<sub>3</sub>, HCl e HF.

**Tabela 4.** Planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  para a determinação de K na amostra Finos de Xisto por F AES, informados conforme execução experimental (ordem aleatória).

| Experimento | Massa (mg) | HNO <sub>3</sub> (mL) | HCl (mL) | HF (mL) |
|-------------|------------|-----------------------|----------|---------|
| 8           | 125        | 2,5                   | 1,2      | 2,5     |
| 5           | 100        | 2,0                   | 1,2      | 2,5     |
| 1           | 100        | 2,0                   | 1,0      | 2,0     |
| 2           | 125        | 2,0                   | 1,2      | 2,0     |
| 4           | 125        | 2,5                   | 1,0      | 2,0     |
| 7           | 100        | 2,5                   | 1,0      | 2,5     |
| 6           | 125        | 2,0                   | 1,0      | 2,5     |
| 3           | 100        | 2,5                   | 1,2      | 2,5     |

Após a avaliação dos diferentes planejamentos fatoriais supracitados para a determinação de K nas rochas silicáticas, as condições experimentais otimizadas para cada uma das amostras estão descritas na Tabela 5 da seção 5.1.

#### 4.4.1.2 Aplicação do método

De acordo com as condições ótimas para cada amostra, estas foram pesadas em triplicata, diretamente em frascos volumétricos de polipropileno (PP). Após, fez-se a adição dos ácidos HNO<sub>3</sub>, HCl e HF, e os frascos / amostras foram transferidas para o banho ultrassônico. As amostras foram sonificadas à temperatura ambiente, com os frascos semi-abertos, para possível alívio da pressão, conforme é mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Banho ultrassônico utilizado no processo de decomposição ácida das rochas silicáticas.

Após 1 hora de ultrassom, as mesmas foram aferidas a 50 mL com água desionizada, os aspecto final das soluções é apresentado na Figura 2. Como pode ser observado, as amostras de basalto (BA), monzogranito (MO) obtiveram decomposição total, sem coloração, diferentemente da amostra da de finos de xisto (FX) que apresentou coloração marrom e material em suspensão. Essa coloração e uma característica natural da rocha em estudo, por se tratar de folhelhos carbonosos sedimentares, que além do componente orgânico (querogênio) é constituída de vários tipos de minerais (quartzo, plagioclásio, pirita, ilita, clorita e argilominerais) [33]. Embora a amostra visualmente não tenha ficado límpida em comparação com as demais rochas estudadas, não foi constatado problemas na decomposição uma vez que a sua exatidão foi comprovada pela técnica de adição do analito.



**Figura 2.** Amostras de basalto (BA), monzogranito (MO) e finos de xisto (FX) após decomposição, aferidas a 50 mL.

Das amostras anteriormente avolumadas para 50 mL foi realizado uma segunda diluição; Para basalto uma alíquota de 0,2 mL foi diluída a 10mL, monzogranito a alíquota foi de 0,1 mL diluída a 20 mL e finos de xisto uma alíquota de 0,1 mL foi diluída a 10 mL.

Uma solução de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  4,5 % m/v foi adicionada nas diluições das amostras para leitura, afim de complexar o HF remanescente [17]. A quantidade necessária de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  foi calculada seguindo a estequiometria da reação, na qual para cada 1 mL de HF 40% m/m, foram necessários 8 mL da solução 4,5 % m/v de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  para a reação entre o HF e o  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Os brancos analíticos foram preparados de maneira similar às amostras e as curvas de calibração foram construídas em meio aquoso.

Para verificar a exatidão do método, foram utilizados dois materiais de referência certificados, descritos no item 4.2, e a técnica de adição do analito em, três níveis de adição conforme descrito no item 5.3.1.

#### **4.5 Tratamento Estatístico**

Para obter uma maior confiabilidade do método utilizado, aplicou-se o intervalo de confiança para os CRMs investigados, a fim de mostrar se houve ou não diferença significativa entre o valor certificado e o valor encontrado após análise de acordo com o presente estudo.

#### **4.6. Parâmetros de Mérito**

Os parâmetros de mérito avaliados neste trabalho foram: linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e veracidade, efeitos de matriz/ interferências e robustez.

A linearidade foi avaliada pelo cálculo do coeficiente de determinação da curva de calibração ( $R^2$ ). Foram consideradas como satisfatórias as curvas com valores de  $R^2$  maiores ou iguais a 0,995.

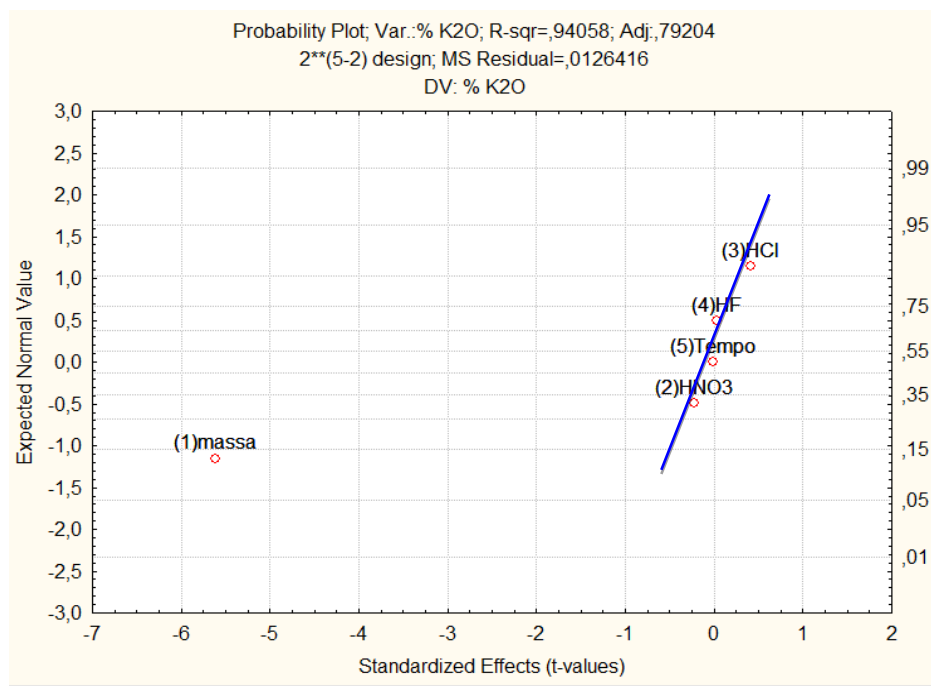
Para a obtenção dos valores dos limites de detecção e quantificação do método, foram analisados os brancos analíticos e os mesmos foram calculados de acordo com as definições descritas no item 5.2.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Otimização do método de preparo de amostra

Utilizando os planejamentos fatoriais fracionário  $2^{5-2}$ , conforme foi descrito na seção 4.4.1.1, foram obtidos os gráficos normais dos efeitos para a determinação de K nas amostras de rochas. O gráfico normal de efeito padronizado é uma alternativa para avaliar os resultados de um planejamento fatorial, completo ou fracionário, a fim de avaliar os efeitos dos fatores experimentais investigados [34].

A Figura 2 apresenta o gráfico normal de efeitos para o planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  para a amostra de basalto. É possível observar que os valores dos efeitos dos três ácidos e do tempo de ultrassom se ajustam bem à linha reta, a qual está centralizada próximo dos zeros dos eixos das ordenadas e das abscissas. Pode-se então inferir que estes são efeitos não significativos, derivados unicamente de flutuações experimentais, e assim se referem a erros aleatórios [34, 35]. Segundo Torres e colaboradores [36], na situação em que os efeitos dos fatores avaliados se ajustam bem à uma linha reta que cruza o valor normal igual a zero (ou probabilidade acumulada de 50%) sobre o ponto zero do eixo horizontal, faz sentido considerar que esses pontos sejam provenientes de uma população normal de média zero. Deste modo, os níveis testados para os ácidos  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HF}$ , assim como o tempo de ultrassom para a decomposição do basalto, não impactaram significativamente a resposta analítica (representam efeitos não significativos), e podem ser usados de acordo com a conveniência analítica, ou seja, dentro dos níveis testados pode-se escolher as menores quantidades dos ácidos e menos tempo de ultrassom, sem nenhum prejuízo para a confiabilidade dos resultados das determinações do teor de K medido nas amostras.



**Figura 3.** Gráfico dos valores dos efeitos padronizados para o planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  para a decomposição ácida assistida por ultrassom do basalto. Variáveis: massa de amostra,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  e tempo de ultrassom.

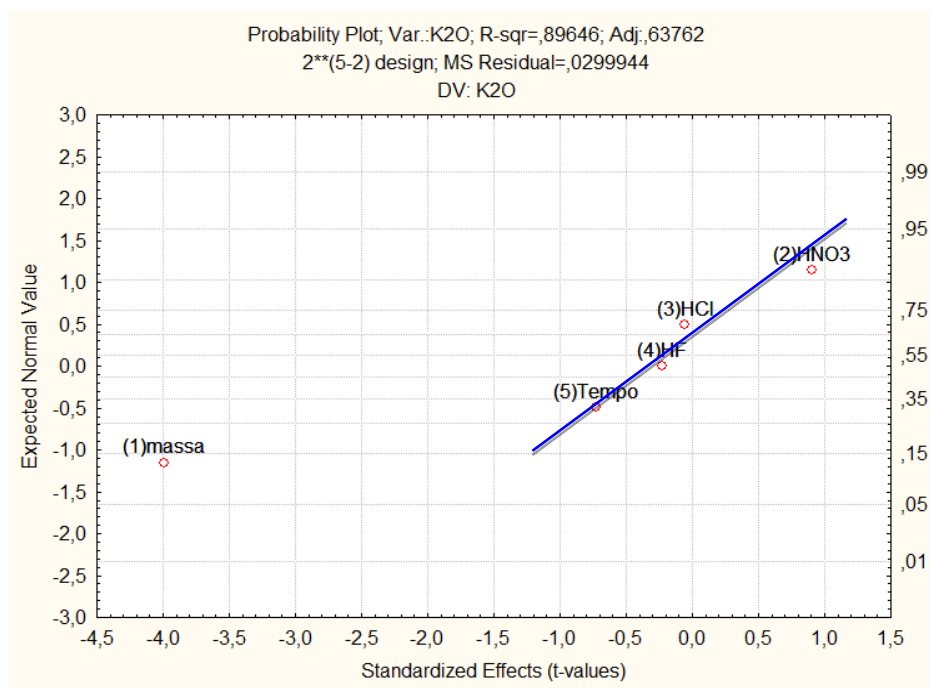
Por outro lado, o efeito da massa de amostra foi muito marcante e discrepante do comportamento dos efeitos dos outros fatores avaliados, não sendo considerado um erro aleatório e sim um efeito significativo. Ao variar a massa de 100 mg para 200 mg, houve um efeito significativo e negativo na resposta analítica, indicando que uma maior quantidade de massa de amostra prejudica a recuperação do K nas condições avaliadas para a decomposição. Isso está relacionado ao fato de que as rochas silicáticas são matrizes de difícil decomposição, e com o aumento da massa de amostra a ser digerida, é necessário também aumentar a quantidade dos ácidos. Sendo assim, optou-se pela utilização de uma massa de 100 mg de modo a obter uma decomposição mais eficiente com melhores recuperações do analito.

Portanto, mantendo-se o fator massa de amostra fixo em 100 mg, o método para a decomposição ácida em ultrassom de basalto para a determinação de K por F AES, avaliado via planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$ , alcançou as condições ótimas para todos os fatores investigados, e assim, optou-se por utilizar o menor nível de volumes de ácidos e também de tempo de ultrassom.

A Figura 3 apresenta o gráfico normal dos efeitos do planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  para a matriz monzogranito. Dentre as variáveis testadas no experimento, os valores dos efeitos dos ácidos HCl, HF e HNO<sub>3</sub>, e do tempo de ultrassom, ficaram próximos da linha reta, mais ou menos centralizada nos zeros do eixo das ordenadas e das abscissas, podendo portanto ser considerados como provenientes de erros aleatórios, conforme discutido anteriormente.

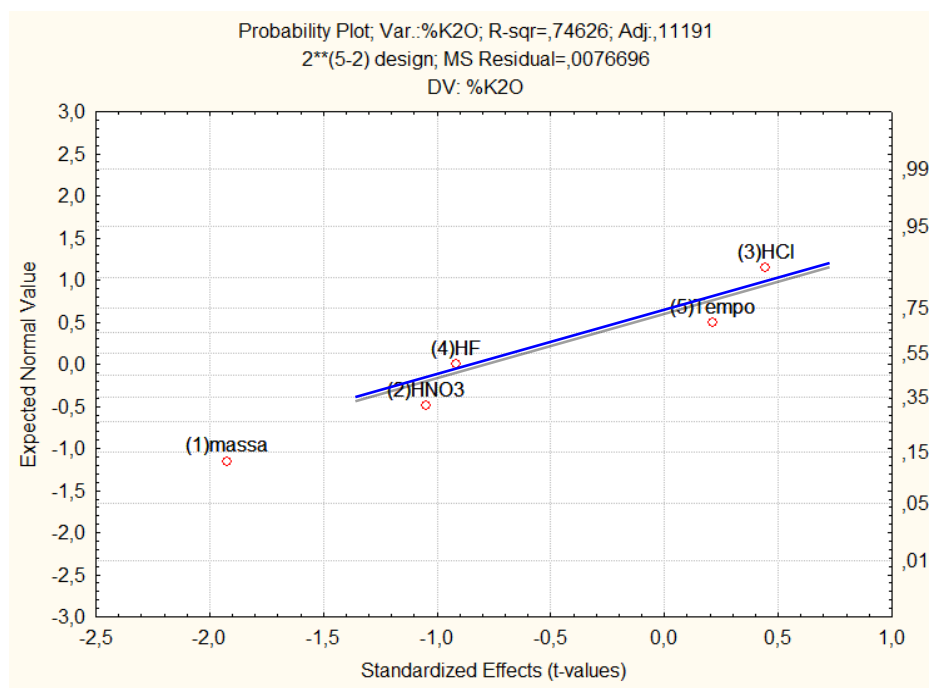
Assim como para a matriz basalto, a massa de amostra também teve um efeito significativo na resposta de K para o monzogranito, o qual se encontra bem distante da linha reta que ajusta bem os outros parâmetros experimentais, não podendo ser considerado como proveniente apenas de erros aleatórios. Ao variar a massa de 100 mg para 200 mg, houve um efeito na resposta analítica, evidenciando que maior massa de amostra diminuiu a recuperação do K para monzogranito. Desta maneira, optou-se também pela utilização da menor quantidade de massa de amostra para uma melhor decomposição das amostras.

Como os dois níveis avaliados dos fatores HCl (0,8 e 1 mL), HF (2,5 e 3 mL), HNO<sub>3</sub> (2,5 e 3,0 mL) e tempo de ultrassom (60 e 120 minutos) não impactaram significativamente a resposta analítica de K para o monzogranito optou-se pela utilização dos menores volumes, e massa de amostra fixou-se em 100 mg, pode-se considerar que o método para a decomposição ácida assistida por ultrassom e determinação por F AES já foi completamente otimizado.



**Figura 4.** Gráfico dos valores dos efeitos padronizados para o planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  para a decomposição ácida assistida por ultrassom do monzogranito, referentes aos fatores massa de amostra, HNO<sub>3</sub>, HCl, HF e tempo de ultrassom.

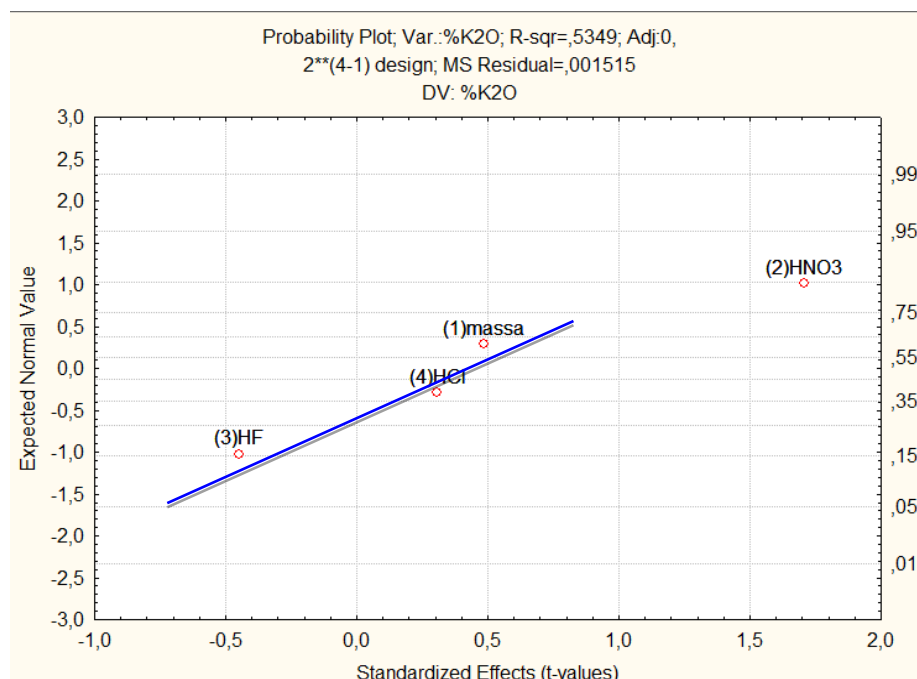
Para a rocha finos de xisto, o gráfico normal de efeitos apresentado na Figura 4 mostra que, entre as variáveis investigadas, a massa teve um efeito significativo e foi o fator avaliado mais crítico, tendo em vista o valor negativo alto do seu efeito padronizado, e a distância do ajuste da reta. Em contrapartida, os ácidos HCl, HNO<sub>3</sub> e HF apresentaram valores de efeito padronizado no limiar do que pode ser considerado somente erro aleatório, os quais de fato podem prejudicar a eficiência do processo decomposição. O tempo de ultrassom, entretanto, teve seu efeito padronizado localizado bem próximo ao zero dos eixos horizontal e vertical (ou 50% de probabilidade acumulada), e, portanto, pode ser considerado não significativo.



**Figura 5.** Gráfico dos valores dos efeitos padronizados para o planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  da decomposição ácida assistida por ultrassom do finos de xisto, referentes aos fatores massa de amostra, HNO<sub>3</sub>, HCl, HF e tempo de ultrassom.

Assim, visando o alcance da otimização completa e confiável da decomposição da rocha finos de xisto para a determinação de K por F AES, os parâmetros massa de amostra, HCl, HF e HNO<sub>3</sub> foram submetidos a um planejamento fatorial de refinamento, um planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ , a fim de verificar os níveis ótimos a ser empregados dos ácidos e massa de amostra. O uso de planejamentos fatoriais em sequência é uma ferramenta valiosa na otimização de experimentos, devido à redução do tempo de otimização e do número de experimentos a ser executado para tanto [34].

No segundo planejamento experimental para finos de xisto, os dois níveis avaliados para os fatores foram: massa da amostra (100 e 125 mg), HNO<sub>3</sub> e HF (2,0 e 2,5 mL) e HCl (1,0 e 1,2 mL). A Figura 5 mostra o gráfico normal de efeitos para o planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ .



**Figura 6.** Gráfico dos valores dos efeitos padronizados para o planejamento de refinamento  $2^{4-1}$  para a decomposição ácida assistida por ultrassom do finos de xisto, referentes aos fatores de massa,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  e tempo de ultrassom.

Avaliando o gráfico dos efeitos padronizados, o  $\text{HCl}$  (níveis 1,0 e 1,2 mL) e a massa de amostra (níveis 100 e 125 mg) não apresentaram efeitos significativos para os novos níveis avaliados, implicando assim em valores de recuperação de K estatisticamente iguais para Finos de xisto.

O maior nível (2,5 mL) de  $\text{HF}$  aparentemente diminuiu a recuperação de K, entretanto o mesmo pôde ser ajustado na linha reta que abrange o  $\text{HF}$  juntamente com o  $\text{HCl}$  e a massa de amostra. Esse comportamento pode estar relacionado com o fato desta amostra ter um pouco menos de silício em sua composição que as demais rochas estudadas, não requerendo assim grande quantidade de  $\text{HF}$  para uma decomposição eficiente. Assim, optou-se por usar o valor de 2,0 mL de  $\text{HF}$  como a condição ótima. Finalmente, o volume de  $\text{HNO}_3$  foi o fator mais crítico do planejamento de refinamento do finos de xisto, cujo valor do efeito padronizado não

pôde ser ajustado à linha reta do gráfico dos outros efeitos padronizados, sendo assim um fator estatisticamente significativo. Portanto, a redução de HNO<sub>3</sub> de 2,5 mL para 2,0 mL impactou negativamente a decomposição da amostra, e o nível de 2,5 mL deve ser mantido para uma melhor decomposição e valores de recuperação de K mais próximos de 100%.

Em resumo, em todos os casos, com as três diferentes matrizes estudadas a massa de amostra sempre foi um parâmetro com pouca robustez, em que utilizando-se maiores massas de amostra, os valores de recuperação de K foram mais baixos. Isso porque maiores quantidades das rochas acarretam a necessidade de mais energia para a decomposição da amostra, salientando assim a complexidade ao trabalhar com amostras de rochas. A Tabela 5 apresenta um resumo das condições ótimas obtidas após aplicação dos planejamentos fatoriais fracionários e adotadas para as futuras avaliações.

**Tabela 5.** Resumo das condições ótimas, após aplicação dos planejamentos fatoriais fracionários, para determinação de K nas rochas silicáticas por F AES.

| Fatores               | Identificação da amostra |              |                |
|-----------------------|--------------------------|--------------|----------------|
|                       | Basalto                  | Monzogranito | Finos de Xisto |
| Massa (mg)            | 100                      | 100          | 100            |
| HNO <sub>3</sub> (mL) | 2,5                      | 3,5          | 2,5            |
| HCl (mL)              | 0,8                      | 0,8          | 1,0            |
| HF (mL)               | 2,5                      | 2,5          | 2,0            |
| Ultrassom (min)       | 60                       | 60           | 60             |

Segundo González e colaboradores [37] o ultrassom pode impulsionar processos de extração, dissolução e decomposição, quando aplicado a sólidos finos em pó disperso em meio líquido, como resultado das condições derivadas da cavitação. Assim, temperaturas locais elevadas dentro das bolhas de cavitação aumentam a solubilidade do analito e a difusividade do solvente dentro do sólido. A alta pressão que ocorre durante a implosão das micro bolhas de cavitação melhora a penetrabilidade e transporte do solvente tornando possível que mais analitos entrem em contato com o solvente. No entanto, a temperatura deve ser mantida tão baixa quanto possível na reação para obter efeitos sonoquímicos máximos.

Como constatado nos planejamentos anteriormente discutidos, fatores como tempo de ultrassom para decomposição, ácidos que compõem a solução extratora, massa e características das amostra são de fundamental importância no desenvolvimento de métodos analíticos para rochas silicáticas.

O tempo de digestão está diretamente relacionado com a potência aplicada, normalmente menores tempos são aplicados em amostras orgânicas do que em amostras inorgânicas [38, 39]. Estudos recentes reportados na literatura mostram a importância da otimização de tempo como forma de melhorar a frequência analítica da etapa de abertura da amostra [37]. O tempo de decomposição da amostra, varia de acordo com a matriz e com a instrumentação utilizada no processo, como ultrassom, micro-onda entre outras. [32, 33]. Outro fator tão importante quanto a otimização de tempo é a escolha de reagentes para decomposição [17]. A ação das bolhas de cavitação minimiza a formação de filmes superficiais insolúveis na interface solvente-soluto facilitando a penetração do ácido para o interior do sólido. Este procedimento pode ser usado com sucesso, por exemplo, na determinação de K<sub>2</sub>O e FeO em rochas e minérios [17].

O uso de massas muito pequenas pode acarretar em baixa precisão entre as medidas, já que quanto menor a massa utilizada no laboratório para as análises, maior a chance de erros em uma análise. Esse fato se deve à possível falta de representatividade da amostra original, inerente para massas de amostras laboratoriais muito pequenas. Por outro lado, massas muito grandes podem causar aglomerações de material, o que pode atrapalhar a eficiência de extração bem como exigirão quantidades muito maiores de reagentes para a decomposição [37].

Levando em consideração a homogeneidade de amostras sólidas investigadas no presente trabalho, podemos considerar a maioria como misturas heterogêneas. As rochas, os solos e os sedimentos são os materiais que em geral mais apresentam composições heterogêneas. Massas menores que 100 mg tendem a comprometer a representatividade e homogeneidade de amostra complexas [17].

## **5.2 Parâmetros de mérito**

Os parâmetros de mérito para a determinação de K em rochas foram obtidos a partir dos dados da curva de calibração. Na Tabela, 6 pode-se observar que a faixa linear de trabalho utilizada é adequada para o método proposto. A curva de calibração foi construída em meio aquoso e apresentou adequada linearidade com ajuste satisfatório, observado através do coeficiente de determinação ( $R^2 \geq 0,995$ ), bem como sensibilidade adequada para a quantificação.

O limite de detecção (LD) é a mínima quantidade detectável, que quando a concentração ou massa do analito ultrapassa este limite, é reconhecido com uma dada certeza estatística, que a quantidade de analito presente na amostra é maior que o branco da mesma. O LD é calculado pela medida de 10 replicatas da solução do branco utilizado na curva de calibração, como mostra a Equação 7 [38].

$$LD = 3 \times \sigma / a$$

**Equação 7**

Onde  $\sigma$  é o desvio padrão das medidas da solução do branco e  $a$  é o coeficiente angular da curva de calibração.

O limite de quantificação (LQ) é conhecido como a menor massa ou concentração de analito que pode ser determinada quantitativamente com um risco de erro menor que 5%, sendo calculado pela medida de 10 replicatas da solução do branco utilizado na curva de calibração, como mostra a Equação 8 [38].

$$LQ = 10 \times \sigma / a$$

**Equação 8**

Onde  $\sigma$  é o desvio padrão das medidas da solução do branco e  $a$  é o coeficiente angular da curva de calibração.

Os limites de detecção e quantificação alcançados se apresentaram satisfatórios para a determinação de K nas amostras de rochas silicáticas investigadas.

**Tabela 6.** Parâmetros de mérito do presente estudo para a determinação de K em rochas silicáticas, após decomposição ácida assistida por ultrassom e leitura por F AES.

| Analito | Faixa Linear<br>(mg/ L <sup>-1</sup> ) | a (L mg <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | LD<br>(mg/ L <sup>-1</sup> ) | LQ<br>(mg/ L <sup>-1</sup> ) |
|---------|----------------------------------------|-------------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|
| K       | 0,1 – 1,2                              | 19.672,8                | 0,997          | 0,002                        | 0,006                        |

a: coeficiente angular da curva; LD: limite de detecção do método; LQ: limite de quantificação do método; R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação linear ao quadrado.

### 5.3 Avaliação da exatidão dos métodos analíticos desenvolvidos

#### 5.3.1 Análise dos materiais de referência certificados

Com o intuito de avaliar a exatidão dos métodos para a determinação de K em rochas silicáticas por F AES, dois materiais de referência certificados foram utilizados. Os mesmos foram preparados de acordo com o método desenvolvido, conforme descrito na seção 4.4.1.2 Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Teor  $\pm$  intervalo de confiança para K, expresso em %  $K_2O$ , obtidos nos CRMs, pelo método de decomposição ácida assistida por ultrassom previamente utilizados pra basalto e monzogranito (n=3).

| CRM                       | % $K_2O \pm IC^*$ |                  |
|---------------------------|-------------------|------------------|
|                           | Valor Certificado | Valor Encontrado |
| CRM MBL-1 (Basalto)       | 3,90 $\pm$ 0,04   | 4,03 $\pm$ 0,55  |
| CRM MGL-1 OShBO (Granito) | 3,58 $\pm$ 0,04   | 3,34 $\pm$ 0,28  |

\*IC: Intervalo de confiança:  $\alpha = 0,05$ .

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, foi possível atestar a concordância entre os resultados obtidos e os valores certificados para o analito em estudo com 95% de confiança, o que comprova a exatidão. Os resultados encontrados não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores certificados no nível de confiança calculado. Com base nos valores relativamente baixos dos RSDs, menores que 5%, a alta precisão do método proposto também pode ser comprovada.

### 5.3.2 Técnica de adição e recuperação do analito

O teste de adição e recuperação do analito foi realizado em três níveis de concentração. As concentrações adicionadas dependeram da concentração inicial de K nas amostras. Foram estabelecidos os níveis de adição em termos percentuais de K nas rochas, sendo nível 1 de 25%, 2 de 50% e 3 de 75%, visando assim avaliar ambas a veracidade (via % de recuperação do analito) e a precisão (via RSD) dos métodos desenvolvidos, ou seja, a exatidão dos mesmos, bem como os possíveis efeitos de matriz. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Níveis de concentração adicionado e recuperados para K (%) nas amostras de basalto, monzogranito e finos de xisto, após decomposição ácida assistida por ultrassom (n=3).

| Amostra               | VA (mg L <sup>-1</sup> ) | VE (mg L <sup>-1</sup> ± SD) | Recuperação (%) |
|-----------------------|--------------------------|------------------------------|-----------------|
| <b>Basalto</b>        | 0                        | 1,40 ± 0,053                 | -               |
|                       | 0,36                     | 1,70 ± 0,009                 | 83,3            |
|                       | 0,73                     | 2,02 ± 0,004                 | 84,9            |
|                       | 1,09                     | 2,35 ± 0,052                 | 87,2            |
| <b>Monzogranito</b>   | 0                        | 4,44 ± 0,346                 | -               |
|                       | 1,29                     | 5,56 ± 0,275                 | 86,8            |
|                       | 2,58                     | 6,92 ± 0,028                 | 96,1            |
|                       | 3,23                     | 7,65 ± 0,212                 | 99,4            |
| <b>Finos de Xisto</b> | 0                        | 1,62 ± 0,053                 | -               |
|                       | 0,56                     | 2,23 ± 0,026                 | 108,9           |
|                       | 1,13                     | 2,87 ± 0,038                 | 110,6           |
|                       | 1,69                     | 3,21 ± 0,159                 | 94,2            |

VA: Valor adicionado; VE: Valor encontrado; SD: Desvio padrão.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, pode-se verificar uma faixa de recuperação adequada para os níveis de adição avaliados de K, variando entre 83,3 a 110,6%. Constatou-se ainda que o método proposto apresenta exatidão adequada para análise proposta. Além disso, foram encontrados baixos valores de desvio padrão, o que evidencia uma alta precisão dos métodos desenvolvidos.

### 5.3.3 Determinação de K nas amostras reais de rochas, digeridas por ultrassom

Os teores de K obtidas nas amostras reais das rochas silicáticas investigadas, preparadas usando decomposição assistida por ultrassom, são apresentadas na Tabela 9.

**Tabela 9.** Teores de K e K<sub>2</sub>O (%) obtidos nas amostras reais de basalto, monzogranito e finos de xisto por F AES (n=3).

| Amostra        | K (%) | K <sub>2</sub> O (%) | SD    | RSD  |
|----------------|-------|----------------------|-------|------|
| Basalto        | 1,45  | 1,77                 | 0,007 | 0,39 |
| Monzogranito   | 4,19  | 5,02                 | 0,027 | 0,54 |
| Finos de Xisto | 1,60  | 1,90                 | 0,021 | 1,11 |

Comparando os teores de K<sub>2</sub>O obtidos no presente trabalho com aqueles gerados por ACME Analytical Laboratories (Tabela 2, pág. 32) constata-se diferenças as quais variaram de acordo com as amostras. Assim, os valores mais próximos foram observados na amostra basalto ( $1,77 \pm 0,007$  contra  $1,65 \pm 0,03\%$  de K<sub>2</sub>O) enquanto que valores mais distantes foram observados nas amostras finos de xisto ( $1,90 \pm 0,021$  contra  $1,76 \pm 0,00\%$  de K<sub>2</sub>O) e monzogranito ( $5,02 \pm 0,027$  contra  $4,33 \pm 0,02\%$  de K<sub>2</sub>O). Considerando que os limites de detecção e

quantificação para a determinação de K nas amostras foram considerados satisfatórios, assim como os parâmetros de méritos e, finalmente, que a partir dos dados obtidos com os materiais de referência por meio das faixas de recuperação e intervalos de confiança a 95%, o método testado apresentou exatidão adequada, aventa-se a possibilidade de que as diferenças nos teores e K<sub>2</sub>O encontradas na amostra de finos de xisto devem-se: a) as variações naturais da rocha, visto tratar-se de folhelhos carbonosos sedimentares, que além do componente orgânico (querogênio) é constituída de vários tipos de minerais (quartzo, plagioclásio, pirita, illita, clorita e argilominerais) [33], podendo esta rocha ter variações na distribuição e tamanho dos minerais; b) diferença entre os lotes das amostras utilizadas no presente trabalho e aquelas enviadas ao laboratório estrangeiro; c) considerando essas duas observações conjuntamente é possível que a pequena quantidade de amostra (100 mg) utilizada no método possa conter proporções diferentes dos minerais portadores de K e com isso, interferir diretamente nos valores de K determinados.

Já no caso da amostra monzogranito as diferenças nos teores e K<sub>2</sub>O devem-se: a) rocha formada por vários tipos de minerais ( plagioclásio sódico-cálcio, feldspato potássico e biotita), os quais, além de apresentarem teores diferentes de K, apresentam proporção e tamanho diferentes (fenocristais, isto é, os cristais que compõem os minerais são grandes; textura porfirítica) [40]; b) diferença entre os lotes das amostras utilizadas no presente trabalho e aquelas enviadas ao laboratório estrangeiro; c) considerando essas duas observações conjuntamente, também é possível que a pequena quantidade de amostra (100 mg) utilizada no método possa conter proporções diferentes dos minerais portadores de K.

No caso da amostra basalto, apesar de ser formada por vários minerais (piroxênio, plagioclásio, olivina, hornblenda, quartzo), estes estão dispersos na matriz da rocha de forma homogênea (textura afanítica – isto é, os cristais que compõem os minerais são microscópicos, invisíveis a olho nu) [41] devido ao resfriamento rápido durante o processo de solidificação do magma, portanto, as variações dos minerais constituintes e, por consequência nos teores dos elementos, tendem a ser menores.

## 6. CONCLUSÕES

O método de decomposição assistida por ultrassom se mostrou adequado e eficiente para a determinação de K em rochas silicáticas, já que possibilitou a recuperação quantitativa do analito nas três amostras de rochas, em condições ambientes de temperatura e pressão, além do emprego de baixas quantidades de ácidos, tempo de decomposição relativamente curtos, quando comparados aos procedimentos convencionais de decomposição, segurança operacional e baixo risco de perdas e contaminações.

Os resultados obtidos apresentaram alta exatidão o que foi atestado pelas satisfatórias recuperações dos materiais de referência certificados e pelos baixos valores obtidos de desvio padrão relativo, assim como teste de adição e recuperação em três níveis de concentração. Desta forma, o método pode ser considerado exato, confiável, rápido e simples para o preparo de amostras de rochas.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] PILLON, Clenio Nailto. Dos pós de rochas aos remineralizadores: passado, presente e desafios. In: III Congresso Brasileiro de Rochagem; 2017, Pelotas: Embrapa Clima Temperado. **Anais...** Assis: Triunfal Gráfica e Editora, p. 15, 2017.
- [2] TEIXEIRA, A. M. S.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S. & MEDEIROS, M. E. Avaliação da rocha fonolito como fertilizante alternativo de potássio. **Holos**, Rio de Janeiro, v. 5, p. 21-33, 2012.
- [3] PENHA, Maria da Natividade Chagas. **Caracterização analítica de rochas silicatadas e avaliação de seu potencial agrícola como fonte de potássio**. 2016. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos – São Paulo, 2016.
- [4] COLA, Geovana Poton Arcobeli; SIMÃO, João Batista Pavesi. Rochagem como forma alternativa de potássio na agricultura agroecológica. **Revista Verde (mossoró – Rn – Brasil)**, Espírito Santo, v. 7, n. 1, p.1-8, 2012.
- [5] SILVA, D.J.; FARIA,C.M.B.; MENDES, A.M.S.; MORAIS, A.T. Potencial de rochas silicáticas potássicas no fornecimento de micronutrientes para soja. Reunião Brasileira de Manejo e Conservação do Solo e da Água, 16. **Anais**. Aracaju, 2006, CD Rom
- [6] VAN STRAATEN, Peter. **Rocks for crops'in the**. p. 59, 2017.
- [7] ANDA – **Associação Nacional para a Difusão de Adubos**. Anuario estatístico 2015. 175 p. 2015.
- [8] GUELFÍ-SILVA, D. R. **Caracterização e avaliação agronômica de rochas silicáticas com potencial de uso como fontes alternativas de nutrientes e**

**corretivos da acidez do solo.** 2012. 173 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

[9] THEODORO, Suzi Huff et al. Experiências de uso de rochas silicáticas como fontes de nutrientes. **Espaço & Geografia**, Brasília, v. 9, n. 2, p.263-292, 2006.

[10] Presidência da República casa civil. Lei nº 12890, de 10 de dezembro de 2013. Inclui os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. Brasília, 2013.

[11] **Ministério da Agricultura pecuária e abastecimento.** Instrução Normativa nº 53, de 23 de outubro de 2013. Regulamenta o uso de remineralizadores e condicionadores de solo estabelecendo as especificações e garantias mínimas desses produtos. Brasília, 2013.

[12] THEODORO, Suzi de CórdovaHuff. **A fertilização da terra pela terra: uma alternativa para a sustentabilidade do pequeno produtor.** 2000. 221 f. Tese (Doutorado) - Curso de Centro de Desenvolvimento Sustentável, Universidade de Brasília - Unb, Brasília/df, 2000.

[13] OSTERROHT, M. V. 2003. Rochagem Para Quê? **Revista Agroecologia Hoje**, Botucatu, nº 20, p. 12-15, 2003.

[14] OLIVEIRA, Editores José Farias de et al. Agrominerais para o Brasil. 2010.

[15] MACHADO, Lucas Gonçalves. **Características químicas do solo, produtividade e nutrição de café e capim braquiária fertilizados com pó de fonolito e termopotássio.** 2016. 42 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, O Programa de Pós Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Viçosa - Campus de Rio Paranaíba, Minas Gerais - Brasil, 2016

- [16] RAIJ, B. **Potássio: Necessidade e Uso na Agricultura moderna**. Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato. POTAFOS. Piracicaba- SP, 1990.
- [17] JUNIOR, D. S.; KRUG, F. J.; KORN, M. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**, Piracicaba: Edição do autor, n. 1, p. 79-98, 2008.
- [18] FLORES, E. M. M. et al. Decomposição de materiais orgânicos por via úmida In: **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1. ed. Piracicaba: Edição do autor, p. 79-98, 2008.
- [19] EPA. Method 3052. **Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices**, 1996. Disponível em: <[http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3\\_series.htm](http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm)> Acesso em: 8 março 2017.
- [20] Antonn Paar, **Multiwave 3000 Microwave Sample Preparation Syste**.
- [21] KORN, M.; ANDRADE, M. V. A. S.; BORGES, S. S. Procedimentos analíticos assistidos por ultra-som. **Revista Analytica**, São Paulo, n.3, p. 34-39, 2003.
- [22] CARVALHO, L. R. F. et al. Monitoring of the ultrasonic irradiation effect on the extraction of airborne particulate matter by ion chromatography. **AnalyticalChimica Acta**, São Paulo, v. 317, p. 171-179, 1995.
- [23] KORN, M. et al. Reagent Generation Assisted by Ultrasonic Irradiation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, p. 254-258, 2003.

- [24] PERIN, Ellen Cristina et al. Planejamento fatorial Fracionário para desenvolvimento de Método Analítico para posterior determinação de Arsênio por GF AAS em Solos Submetidos a Remineralizadores de solo. In: III Congresso Brasileiro de Rochagem; 2017, Pelotas: Embrapa Clima Temperado. **Anais...** Assis: Triunfal Gráfica e Editora, p. 45, 2017.
- [25] ORESTE, Eliézer Quadro et al. Acid decomposition assisted by ultrasound for determination of Cu, Fe, Mg and Zn by F AAS in domestic ceramics. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 310-316, 2017.
- [26] TIMM, Janaína Garcia. **Avaliação da concentração de Cd, Pb e Cr em sedimentos do Canal São Gonçalo em Pelotas-RS por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite**. 2016. 69 f. Dissertação Mestrado-Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.
- [27] LEITE, Diego Pereira. **Estudo de métodos para a determinação de As, Cd, Pb, Cr e Se em fertilizantes base orgânica por AAS e ICP OES**. 2015. 107 f. Tese de Doutorado - Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Paulo, Pelotas, 2015.
- [28] FERREIRA, S. L. C. et al. A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements. **Microchemical Journal**, Bahia, v. 106, p. 307-310, 2013.
- [29] WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [30] SCHWEDT, G. The Essential Guide to Analytical Chemistry. **John Wiley and Sons: Chichester**, 1997.

- [31] MESQUITA, Glenda Máris. **Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO, empregando Espectrometria de Absorção Atômica**. 2014. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Goiás Campus Catalão, Catalão- Go, 2014.
- [32] JUNIOR, A. I. S.; BIDART, A. M. F.; CASELLA, R. J. **Absorção atômica**. 2012. Disponível em: <[http://www.ifrj.edu.br/webfm\\_send/545](http://www.ifrj.edu.br/webfm_send/545)>. Acesso em: 10/12/17.
- [33] RIBAS, Laís. **Influência do processo de pirólise sobre as camadas de folhelho pirobetuminoso de São Mateus do Sul- PR**. 2012. 154 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- [34] Barros Neto, B., Scarminio, I. S., & Bruns, R. E. (2007). **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria** (3ª edição ed.). Campinas, SP, Brasil: Editora da UNICAMP.
- [35] D.P. Torres, M.B. Martins-Teixeira, E.F. Silva, H.M. Queiroz. Method development for the control determination of mercury in seafood by solid-sampling thermal decomposition amalgamation atomic absorption spectrometry (TDA AAS), **Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, 29:4, 625-632, 2012.
- [36] D.P.Torres, Mercúrio: **Validação de método para determinação em peixe e camarão e avaliação da sua distribuição em tecidos de caranguejos e efeito da presença de selênio**, tese de doutorado, IQ-Unicamp, 2013.

- [37] GONZÁLEZ, Inmaculada De La Calle. **Advanced ultrasound-assisted sample pre-treatment for trace elemental analysis by atomic spectrometric techniques**. 2012. 320 f Tese de Doutorado. Departamento de Química Analítica e Alimentos. Universidade de Vigo- Espanha, 2012.
- [38] DE LA CALLE, I., CABAILEIRO, N., LAVILLA, I. & BENDICHO, C. Analytical Evaluation of a Cup-horn Sonoreactor Used for a Ultrasound-Assisted Extraction of Trace Metals from Troublesome Matrices. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 874-883, 2009.
- [39] DE LA CALLE, I., N., C., LAVILLA, I. & BENDICHO, C. Ultrasound-Assisted Single Extraction Testes for Rapid Assessment of Metal Extractability from Soils by TXRF. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 202 – 209, 2013.
- [40] GRECCO, Matheus Farias et al. Caracterização e disponibilidade de nutrientes das frações minerais mesocrática e leucocrática de granitóides da região de monte bonito, Pelotas, RS. In: In: III Congresso Brasileiro de Rochagem; 2017, Pelotas: Embrapa Clima Temperado. **Anais...** Assis: Triunfal Gráfica e Editora, p. 455, 2017.
- [41] SGARBI, Geraldo Norberto Chaves. **Petrografia macroscópica das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas**. 2. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2012. 559 p.