



DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRA DE FERTILIZANTE MINERAL POR EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS PARA ANÁLISE POR ICP OES

Vitória O. M. Duval^{2,3}; Silvia V. G. Santos³; Silvânio S. L. Costa³; Carlos A. B. Garcia³; Rennan G. O. Araujo^{1,4}; Samir H. dos Santos^{1,2}

¹Universidade Federal da Bahia, Inst. Química, Depto de Química Analítica, Salvador, BA, Brazil, 40.170-115.

²Instituto de Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe, Aracaju, SE, Brazil, 49020-380.

³Universidade Federal de Sergipe, LTMA, São Cristóvão, SE, Brazil, 40.100-000.

⁴Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente, UFBA, Salvador, BA, Brazil, 40170-290.

Palavras-Chave: Preparo de amostra, Matriz de Doehlert, elementos traço.

Introdução

O aumento populacional tem gerado uma crescente demanda por produtos agrícolas, pressionando o setor a intensificar suas práticas produtivas (*van Beek, 2010*). Entretanto, esse crescimento enfrenta desafios significativos, como as mudanças climáticas, que aceleram o processo de erosão do solo e afetam a previsibilidade e a produtividade das colheitas (*Godoi, 2021; Yang, 2024*). Além disso, a acidez do solo, a pobreza em nutrientes essenciais (*Ramos, 2021*) e a lixiviação tornam o solo infértil, exigindo soluções inovadoras e sustentáveis para manter a produtividade.

Os fertilizantes são cruciais para aumentar a produtividade agrícola, garantindo a oferta de alimentos para uma população crescente. Além disso, eles ajudam a melhorar a qualidade das colheitas e a compensar a deficiência de nutrientes em solos pobres, promovendo uma agricultura sustentável (*Cardoso, 2024*). São compostos formulados para fornecer nutrientes essenciais às plantas e melhorar a fertilidade do solo. Quimicamente, a matriz de um fertilizante pode variar amplamente, mas geralmente inclui uma combinação de três nutrientes primários: nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), conhecidos como macronutrientes. Além desses macronutrientes, muitos fertilizantes também contêm micronutrientes como ferro, manganês e zinco, que são necessários em menores quantidades, mas são igualmente vitais para a saúde das plantas. A formulação química dos fertilizantes é projetada para maximizar a disponibilidade e a eficiência dos nutrientes (*IFA, 2016; ANDA, 2017*). Seu manejo adequado é essencial para evitar problemas ambientais que podem prejudicar ecossistemas aquáticos e a saúde humana.

Por isso, a realização de análises laboratoriais é essencial para verificar seus teores e garantir que as concentrações atendam às especificações exigidas. No entanto, as metodologias tradicionais podem ser custosas e gerar uma quantidade significativa de resíduos químicos (*Lima, 2011*). Em razão disso, é crucial desenvolver novas metodologias de análise que consumam menos reagentes, menos tempo, gere menos resíduos e preparo de amostras de forma branda. A implementação de métodos analíticos mais eficientes e menos agressivos não só reduz o impacto ambiental dos processos laboratoriais, mas também pode melhorar a precisão e a exatidão das análises, promovendo práticas laboratoriais mais amigáveis (*Texeira, 2014*).

Muitos estudos têm sido desenvolvidos utilizando banho ultrassônico como instrumento para o preparo de amostras e análise da presença de metais e compostos orgânicos em diferentes matrizes, como casca de manga (*da Silva, 2016*), solos (*Santos, 2022*), fertilizantes (*Richter, 2011*), entre outros. Ele baseia-se no uso de ondas ultrassônicas de alta frequência que são aplicadas a uma solução líquida. Esse processo provoca um fenômeno chamado microcavitação. Este fenômeno ocorre quando as ondas ultrassônicas geram pequenas bolhas no líquido, que ao implodirem, liberam grandes quantidades de energia. Isso cria micro jatos de líquido com altas pressões e temperaturas localizadas, podendo alcançar milhares de graus na escala nanométrica, facilitando a quebra de ligações químicas e a liberação dos metais que estão fortemente ligados às matrizes sólidas das amostras, mantendo a pressão global inalterada, e sem alterar significativamente a temperatura global do sistema. A cavitação mecânica, portanto, acelera a dissolução dos metais, promovendo uma extração mais eficiente (*Bendicho, 2012*)

Para que uma metodologia seja eficaz, otimizar as variáveis de um sistema é essencial para garantir a máxima recuperação dos metais e reduzir o consumo de reagentes. Para isso, uma estratégia eficiente é utilizar-se como ferramentas quimiométricas, as técnicas de planejamento de experimentos. Isso possibilita avaliar a influência de dois ou mais fatores no processo analítico, e estudar as interações dessas variáveis entre si. Utilizando como planejamento de triagem, o planejamento fatorial fracionário, PFF, é possível calcular a quantidade de experimentos (n) em função dos fatores (k), a partir da função $n = 2^{k-1}$. E com isso, avaliar, a partir da função resposta múltipla, qual fator ou combinações foram mais significativa no sistema. Além disso, com as respostas geradas, é possível otimizar o método utilizando a Matriz de Doehlert, na qual o número de experimentos é determinado por $n = k^2 + k + 1$, para gerar uma superfície de resposta (Metodologia de Superfície de Resposta - MSR), que permite determinar a combinação ótima das variáveis para obter a maior eficiência da extração (*Ferreira, 2015*).

Diante disso, este trabalho visa apresentar o desenvolvimento e validação do método de extração assistida por ultrassom de constituintes inorgânicos em fertilizantes minerais, para análise por ICP OES, a fim de propor como metodologia alternativa para a determinação de constituintes inorgânicos em fertilizantes minerais.

Material e Métodos

Planejamento experimental

Neste estudo, foram considerados quatro fatores principais para triagem, as concentrações de HCl, HNO₃, H₂O₂ e o tempo de extração, cada um com três níveis, mínimo (-1), médio (0) e máximo (+1) (Tabela 1). Com a aplicação do planejamento fatorial fracionário, foi possível reduzir o número de ensaios experimentais à metade em relação ao fatorial completo, sem comprometer a qualidade e a robustez dos resultados, totalizando 12 experimentos: 12 experimentos, dentre eles 4 pontos centrais. A função resposta múltipla, RM, calculada posteriormente à realização dos experimentos, a partir do somatório da normalização

das concentrações individuais dos elementos determinados, foi utilizada como variável independente. A resposta múltipla foi obtida a partir da normalização dos seguintes elementos Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Si, Zn.

Tabela 1. Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento fatorial fracionário 2^{4-1}

Valor codificado	Domínio experimental		
	(-1)	(0)	(+1)
HNO ₃ (mol L ⁻¹)	0,5	1,75	3,00
HCl (mol L ⁻¹)	0,5	0,75	1,00
H ₂ O ₂ (%)	0,0	0,5	1,00
Tempo (min)	30	45	60

Os fatores Tempo (min), concentração de [HCl, mol L⁻¹] e [HNO₃, mol L⁻¹] foram mais significativos com magnitudes positivas, respectivamente. Em vista disso a otimização foi realizada aplicando o planejamento Doehlert, fixando o tempo em 60 minutos, e a concentração de [H₂O₂] em 0,5 %. A Tabela 2, mostra os domínios experimentais para os ácidos clorídrico e nítrico, com seus valores codificados e reais.

Tabela 2. Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento Doehlert, valores reais e codificados.

Variáveis	Valores codificados/Reais				
	(-1,0)	(-0,5)	(0)	(+0,5)	(+1,0)
[HCl] mol L ⁻¹	0,5	1,125	1,75	2,375	3
Valores codificados/Reais					
	(-0,866)		(0)		(0,866)
[HNO ₃] mol L ⁻¹	0,5		0,75		1

Procedimento de extração otimizado

Em tubos de centrifuga de 15 mL, pesou-se cerca de 0,200 g da amostra de fertilizante inorgânicos. Em seguida, foram adicionados 1,44 mL de HCl 37% m m⁻¹, 0,700 mL de HNO₃ 65% m m⁻¹ e 0,250 mL de H₂O₂ 30% m m⁻¹. Os tubos foram fechados e levados ao banho ultrassônico para a extração dos constituintes inorgânicos pelo tempo 60 minutos a temperatura ambiente. Após a finalização do processo, os tubos foram avolumados para 15 mL com água deionizada e, em seguida, armazenados para posterior determinação por ICP OES.

Resultados e Discussão

É possível notar a semelhança entre as concentrações obtidas para os elementos escolhidos para a otimização do procedimento na Tabela 4 que, conseqüentemente, geraram respostas múltiplas também similares, evidenciando que os efeitos das combinações apresentadas na matriz do PFF demonstrado na Tabela 3 entre os fatores e suas interações não foram significativos. O planejamento utilizou-se de quatro pontos centrais para a estimativa de erro

experimental.

Tabela 3. Matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} e resposta múltipla gerada.

Experimento	[HNO ₃] mol L ⁻¹	[HCl] mol L ⁻¹	H ₂ O ₂ % m m ⁻¹	Tempo / min	RM
1	1 (3,00)	1 (1,00)	+1 (1,0)	+1 (60)	10.67
2	1 (3,00)	1 (1,00)	-1 (0,0)	-1 (30)	10.50
3	1 (3,00)	-1 (0,50)	+1 (1,0)	-1 (30)	10.49
4	1 (3,00)	-1 (0,50)	-1 (0,0)	+1 (60)	10.85
5	-1 (0,50)	1 (1,00)	+1 (1,0)	-1 (30)	10.74
6	-1 (0,50)	1 (1,00)	-1 (0,0)	+1 (60)	10.63
7	-1 (0,50)	-1 (0,50)	+1 (1,0)	+1 (60)	10.40
8	-1 (0,50)	-1 (0,50)	-1 (0,0)	-1 (30)	9.47
9 (PC)	0 (1,75)	0 (0,75)	0 (0,5)	0 (45)	10.58
10 (PC)	0 (1,75)	0 (0,75)	0 (0,5)	0 (45)	10.42
11 (PC)	0 (1,75)	0 (0,75)	0 (0,5)	0 (45)	10.45
12 (PC)	0 (1,75)	0 (0,75)	0 (0,5)	0 (45)	10.68

Tabela 4. Concentrações em mg kg⁻¹ de constituintes inorgânicos em fertilizante mineral misto

Exp	Al	Ca	Cr	Cu	Fel	K	Mg	Mn	P	S	Si	Zn	RM
1	615.3	37599	36.98	47.93	2965	67806	3436	120.5	239226	93251	129.4	187.0	10.67
2	624.9	36012	36.75	52.53	2568	65143	3338	120.8	231720	93277	135.1	185.8	10.50
3	649.9	36978	37.40	47.94	2328	65245	3195	120.8	228562	96982	141.4	190.3	10.49
4	639.9	36540	37.23	88.30	2003	61808	3300	140.7	232001	95552	131.9	193.2	10.85
5	717.3	28176	41.76	60.83	1828	65299	3242	140.5	233439	102988	137.8	218.0	10.74
6	680.9	34063	39.95	53.95	1694	65139	3300	135.3	237038	102129	137.9	209.2	10.63
7	689.8	25524	40.79	67.60	1578	66270	3206	138.7	235641	97412	116.6	217.3	10.40
8	605.9	31022	35.39	51.03	1340	55571	2840	115.7	202547	96667	137.5	183.5	9.47
9](PC)	657.1	36773	38.09	52.62	1461	64873	3248	167.9	230788	97946	138.3	195.8	10.58
10(PC)	660.3	34675	38.41	53.07	1424	66200	3383	131.0	235879	99333	138.1	200.4	10.42
11(PC)	679.8	37205	39.25	54.05	1312	65064	3322	126.5	234754	98988	140.7	198.2	10.45
12(PC)	654.0	37962	37.81	83.35	1285	65445	3340	126.4	232249	98894	134.2	200.2	10.68

O gráfico de Pareto, Figura 1, foi gerado em função da resposta múltipla, mostrando que a interação entre [HNO₃] e [HCl] foi mais significativa com magnitude negativa. Entre os fatores principais, o fator Tempo (min) foi o mais significativo, seguido de [HCl] e [HNO₃]. Em razão disso, o tempo foi fixado em 60 minutos para a otimização através da matriz de Doehlert. Além disso, a magnitude do fator [H₂O₂] (%) não apresentou efeito significativo, sendo fixada a concentração de 0,5 %. Também foi possível notar que não houve diferença

significativa na magnitude do fator concentração de ácido clorídrico para o fator concentração de ácido nítrico, apesar de o clorídrico apresentar-se com magnitude um pouco maior. Dessa forma, as concentrações de [HCl] e [HNO₃] foram utilizadas para otimização do procedimento de extração através do planejamento Doehlert.

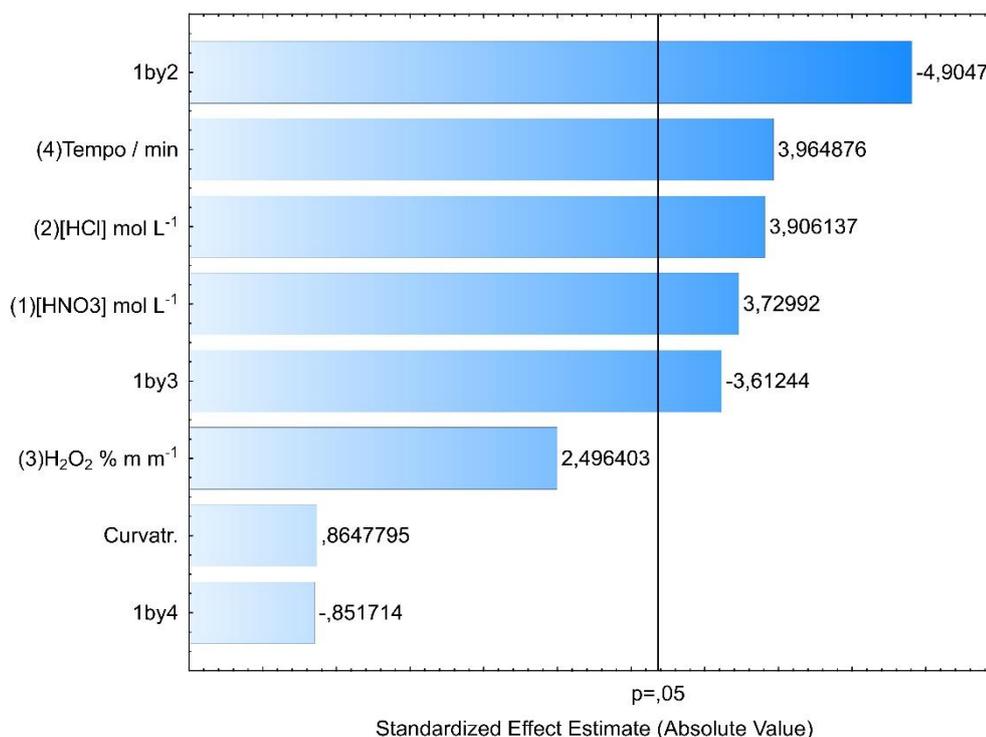


Figura 1. Gráfico de Pareto para em função da resposta múltipla do planejamento fatorial fracionário.

Matriz de Doehlert

A Tabela 5, mostra a matriz de Doehlert, com três pontos centrais, para de otimizar simultaneamente os fatores [HCl] e [HNO₃], em função da resposta múltipla.

Tabela 5. Matriz de Doehlert com valores codificados e reais e a resposta múltipla gerada.

Exp	[HCl] mol L ⁻¹	[HNO ₃] mol L ⁻¹	RM
1	1 (3,000)	0 (0.750)	14.64
2	0.5 (2.375)	0.866 (1,000)	14.45
3	-1 (0.500)	0 (0.750)	15.93
4	-0.5 (1.125)	-0.866 (0.500)	15.82
5	0.5 (2.375)	-0.866 (0.500)	14.60
6	-0.5 (1.125)	0.866 (1,000)	14.63
7 (PC)	0 (1.750)	0 (0.750)	15.98
8 (PC)	0 (1.750)	0 (0.750)	16.32
9 (PC)	0 (1.750)	0 (0.750)	16.07

A Resposta Múltipla, RM, foi gerada levando em consideração as concentrações em mg kg^{-1} normalizadas dos elementos Al, As, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, P, S, Si, Sn, Sr e Zn. Através dos dados da matriz de Doehlert foi gerado o gráfico de superfície de resposta, Figura 2. É possível observar as interações entre as variáveis independentes $[\text{HCl}] \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{HNO}_3] \text{ mol L}^{-1}$ e o comportamento da resposta múltipla às combinações. Nota-se que, para o domínio experimental escolhido, a resposta não é favorável quando os valores de $[\text{HCl}] \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{HNO}_3] \text{ mol L}^{-1}$ são maiores isoladamente, ou combinados em maiores concentrações. Todavia, apresentou melhor resposta a combinação de concentração intermediária para os dois fatores.

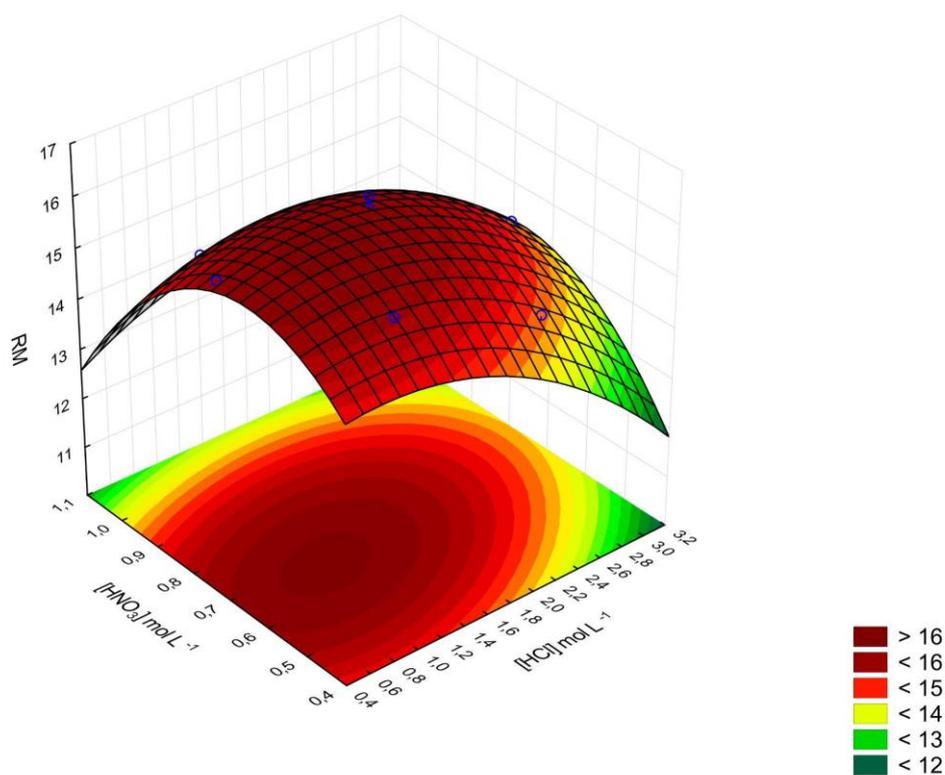


Figura 2. Gráfico de Superfície de Resposta

Para melhor visualização das condições ótimas experimentais, foi gerado o gráfico de contorno, mostrado na Figura 3, onde, usando o critério de inspeção visual do gráfico de contorno gerado pelo planejamento Doehlert, pode-se observar que, para um ajuste de $1,15 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e $0,68 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , foi obtida uma melhor resposta próxima da região de máximo do modelo gerado, de acordo com os valores críticos obtidos dentro do domínio experimental estudado.

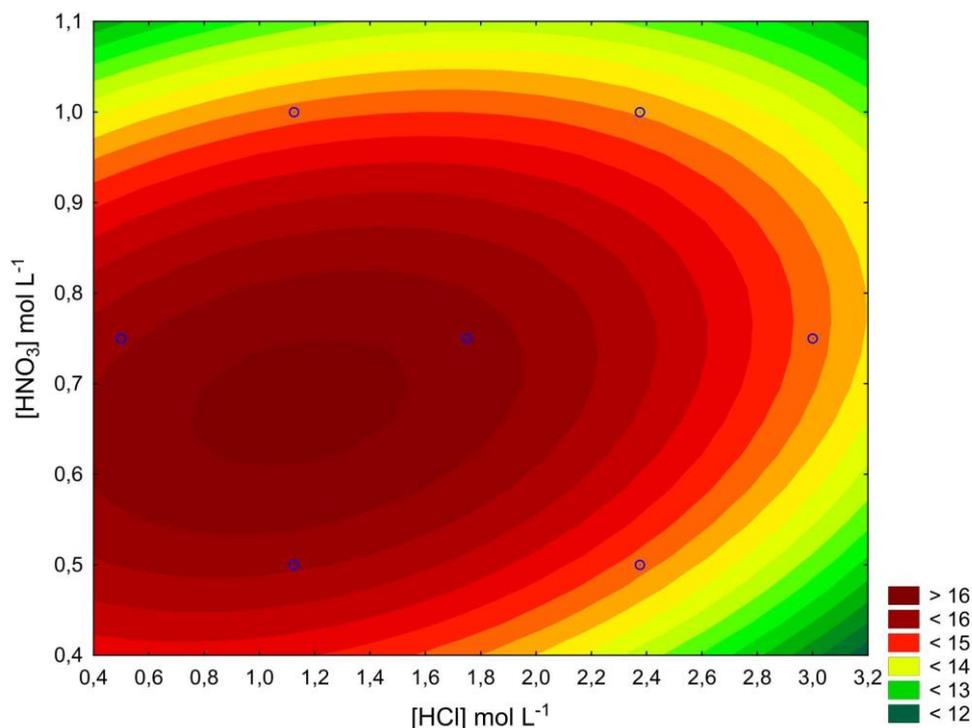


Figura 3. Gráfico de Contorno.

Diante disso, o presente trabalho estabeleceu, como condição experimental, a concentração de $1,15 \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{HCl}]$, $0,68 \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{HNO}_3]$, 0,50 % de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e tempo de 60 minutos em temperatura ambiente.

O método otimizado foi validado através de três materiais de referência MRC ANDA 005, ANDA 1 e ANDA 2. Os Materiais de Referência Certificados, MRCs utilizados foram da Associação Nacional para Difusão de Adubos, ANDA.

A Tabela 6 mostra que os resultados das análises apresentaram boa concordância entre os valores de concentração obtidos para os valores certificados, variando entre $92,3 \pm 1,39 \%$ (Ca) e $104,8 \pm 1,46 \%$ (P_2O_5) para os macronutrientes, e entre $82,9 \pm 0,53 \%$ (B) e $108,7 \pm 2,23 \%$ (As) para os micronutrientes. Em vista disso, foi possível validar o método com boa exatidão e precisão, partindo da combinação de $[\text{HCl}] 1,15 \text{ mol L}^{-1}$, de $[\text{HNO}_3] 0,68 \text{ mol L}^{-1}$, de $[\text{H}_2\text{O}_2] 0,50 \%$, por 60 minutos em banho ultrassônico.

O ajuste e a qualidade do modelo matemático do planejamento Doehlert foi avaliado através da análise da variância (ANOVA). O ajuste do modelo foi avaliado por meio do valor-p para falta de ajuste, sendo obtido um valor-p de 0,823, maior do que $p = 0,05$, não apresentando falta de ajuste significativa para um nível de 95% de confiança. Sendo assim, mostra que o modelo é bem ajustado aos dados obtidos pelo planejamento Doehlert.

Tabela 6. Valores certificados e encontrados das concentrações em três MRCs, desvio padrão relativo (%RSD), concordância, LoD e LoQ, utilizando o procedimento de extração juntamente com ácidos diluídos assistido por ultrassom em sistema fechado e quantificado em sistema fechado e quantificado em ICP OES.

Elementos	MRC	Valor Certificado	Valor Encontrado	%RSD	Concordância (%)	LoD (mg kg ⁻¹)	LoQ (mg kg ⁻¹)
As (mg kg ⁻¹)	MRC 005	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	ANDA 1	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.	0,87	2,9
	ANDA 2	9,07 ± 4,8	9,86 ± 0,20	2,1	108,7 ± 2,23		
B (%)	MRC 005	0,578 ± 0,095	0,59 ± 0,001	0,2	101,7 ± 0,25		
	ANDA 1	0,401 ± 0,035	0,33 ± 0,002	0,6	82,9 ± 0,53	0,47	1,58
	ANDA 2	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
Ca (%)	MRC 005	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	ANDA 1	3,05 ± 0,31	2,81 ± 0,042	1,5	92,3 ± 1,39	11,8	39,3
	ANDA 2	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
Cd (mg kg ⁻¹)	MRC 005	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	ANDA 1	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.	0,02	0,06
	ANDA 2	55,95 ± 6,97	57,0 ± 6,90	12,1	101,9 ± 12,36		
Cu (%)	MRC 005	0,618 ± 0,031	0,65 ± 0,002	0,3	104,7 ± 0,33		
	ANDA 1	0,536 ± 0,030	0,53 ± 0,042	7,9	99,3 ± 7,81	0,13	0,43
	ANDA 2	6,71 ± 0,31	6,72 ± 0,006	0,1	100,2 ± 0,1		
K ₂ O (%)	MRC 005	14,2 ± 0,29	14,6 ± 0,042	0,3	103,1 ± 0,30		
	ANDA 1	23,19 ± 0,94	21,46 ± 0,12	0,55	92,5 ± 0,51	1,3	4,33
	ANDA 2	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
Mn (%)	MRC 005	0,801 ± 0,075	0,81 ± 0,003	0,42	100,8 ± 0,42		
	ANDA 1	0,438 ± 0,024	0,42 ± 0,02	3,8	95,6 ± 3,68	0,04	0,12
	ANDA 2	12,89 ± 0,65	12,8 ± 0,14	1,1	99,3 ± 1,11		
P ₂ O ₅ (%)	MRC 005	25,34 ± 0,3	24,03 ± 0,081	0,34	94,8 ± 0,32		
	ANDA 1	23,25 ± 0,42	24,4 ± 0,34	1,4	104,8 ± 1,46	10,3	34,35
	ANDA 2	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
Pb (mg kg ⁻¹)	MRC 005	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.		
	ANDA 1	N.I.	N.D.	N.D.	N.D.	0,21	0,7
	ANDA 2	1548 ± 120	1331 ± 0,002	1,4	86 ± 0,001		
Zn (%)	MRC 006	0,619 ± 0,035	0,66 ± 0,013	1,9	106,8 ± 2,03		
	ANDA 1	2,14 ± 0,15	2,14 ± 0,025	1,2	100,1 ± 1,2	0,54	1,79
	ANDA 2	12,0 ± 0,44	12,44 ± 0,148	1,2	103,7 ± 1,2		

Conclusões

O método de extração desenvolvido apresentou-se eficiente ao ser validado com boa precisão e exatidão na determinação multielementar em três materiais de referência certificado de fertilizante, sendo os dois primeiros uma mistura de NPK e B, Ca, Cu, Mn, Zn, e o último uma mistura de micro elementos As, Cd, Cu, Mn, Pb e Zn. Os planejamentos experimentais foram passos importantes e necessários para a otimização dos experimentos, que obtiveram



resultados satisfatórios desde as etapas necessárias para a construção da matriz Doehlert que gerou o gráfico de superfície de resposta, o qual permitiu identificar os valores críticos ideais para as melhores condições experimentais. A aplicação do método nas amostras de MRCs permitiu a validação de dez constituintes inorgânicos, sendo eles As, B, Ca, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn, K e P.

Agradecimentos

ITPS, FAPITEC, LMQA/UFS, UFBA.

Referências

VAN BEEK, C. L.; MEERBURG, B. G.; SCHILS, R. L. M.; VERHAGEN, J.; KUIKMAN, P. J. Feeding the world's increasing population while limiting climate change impacts: linking N₂O and CH₄ emissions from agriculture to population growth. *Environmental Science & Policy*, 13(2), 89-96, 2010.

GODOI, R. d. F., R. D. B. B., BORRELLI, P.; OLIVEIRA, P. T. S. High-resolution soil erodibility map of Brazil. *Science of the Total Environment*. 781, 146673, 2021.

YANG, M., YANG, Q., ZHANG, K., PANG, G., & HUANG, C. Global soil erodibility factor (K) mapping and algorithm applicability analysis. *CATENA*, 239, 107943, 2024.

RAMOS, A. K.; LI, Z.; WANG, S., NIE, X.; SUN, Y.; RAN, F. A Critical Overview of the Application of Stable Isotopes in Studies of Brazilian Biodiversity. *Brazilian Journal of Biosciences*, 17(3), 367, 2021.

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*, 22(8), 1507-1513, 2011.

TEIXEIRA, L. S.; VIEIRA, H. P.; WINDMÖLLER, C. C.; NASCENTES, C. C. Fast determination of trace elements in organic fertilizers using a cup-horn reactor for ultrasound-assisted extraction and fast sequential flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 119, 232-239, 2014.

BENDICHO, C.; DE LA CALLE, I.; PENA, F.; COSTAS, M.; CABALEIRO, N.; LAVILLA, I. Ultrasound-assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry. *TrAC, Trends Anal. Chem*, 31, 50-60.2012.

REETZ, H. F., LOPES, A. S. *Fertilizantes e seu Uso Eficiente*; Trad.; 1ª ed.; IFA: Paris, França, 2016; Edição em português, ANDA: São Paulo, Brasil, ISBN 979-10-92366-04-4, 2017.

GUERRA, A. P.; GARCIA, V. A. S.; SILVA, C. da. Otimização da extração de compostos fenólicos da casca de manga (Tommy Atkins) utilizando processo assistido por ultrassom. *Revista E-xacta* 9(1), 45-53, 2016.