

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
IFG CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Suzel de Almeida

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM FERTILIZANTES ORGÂNICOS E CONDICIONADORES DE SOLO

Goiânia, 2016.

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
IFG CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Suzel de Almeida

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM FERTILIZANTES ORGÂNICOS E CONDICIONADORES DE SOLO

Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPGTPS-IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Redução e Gerenciamento de Resíduos.

Orientador: Prof. Dr. Joachim Werner Zang

Co-orientadora: Prof. Dr. Warde Antonieta da Fonseca-Zang.

Goiânia, 2016.

A447d Almeida, Suzel de.

Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de arsênio em fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo / Suzel de Almeida. – Goiânia: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2016.

51 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Joachim Werner Zang.

Coorientadora: Profª. Drª. Dr. Warde Antonieta da Fonseca-Zang.

Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Coordenação do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Inclui apêndice.

1. Fertilizantes orgânicos. 2. Contaminante arsênio. 3. Absorção Atômica – Geração de Hidretos. I. Zang, Joachim Werner (orientador). II. Fonseca-Zang, Warde Antonieta da (coorientadora). III. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. IV. Título.

CDD 631.86

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Karol Almeida da Silva Abreu CRB1/ 2.740
Biblioteca Professor Jorge Félix de Souza,
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Goiânia.

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
IFG CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Suzel de Almeida

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM FERTILIZANTES ORGÂNICOS E CONDICIONADORES DE SOLO

Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPGTPS-IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Redução e Gerenciamento de Resíduos.

Prof. Dr. Joachim Werner Zang, IFG

Prof. Dr. Warde Antonieta da Fonseca-Zang, IFG

Prof. Dr. Wilson Mozena Leandro, UFG

Aprovado em: ___/___/___

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus filhos, por toda compreensão e apoio dado em mais uma jornada, que não é só minha, é nossa.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida.

À minha mãe Maria Luiza, que nunca duvidou do meu sucesso.

Aos meus irmãos Carlos Roberto, Suellen e Suzana por serem meus apoios.

Aos meus filhos Giovana, Gabriel e Júlia Débora, que sempre me perdoam pelas minhas ausências.

Ao Prof. Dr. Joachim Werner Zang e à Prof. Dr. Warde Antonieta da Fonseca-Zang, pelas orientações, confiança e amizade em toda essa jornada.

Ao Fiscal Federal e Químico Luiz Sávio Medeiros Teixeira, pela oportunidade, orientações e confiança em mim depositadas.

À Fiscal Federal e Me. Aline Pereira Moraes pelo apoio e parceria.

Ao Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira pela amizade, preocupação, parceria e adoção.

À Me. Rosana Aparecida de Freitas pela amizade, parceria e apoio.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

EPÍGRAFE

“A vida é igual andar de bicicleta. Para manter o equilíbrio é preciso se manter em movimento.”

Albert Einstein, 1930.

Título: Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de arsênio em fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo.

Autor: Suzel de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Joachim Werner Zang

Co-orientador: Prof. Dr. Warde Antonieta da Fonseca-Zang

RESUMO

Esta pesquisa foi aplicada no desenvolvimento de metodologia analítica para o contaminante arsênio, quantificado em teor total em fertilizantes orgânicos, organominerais e condicionadores de solo. Para análise do arsênio neste tipo de matriz, faz-se necessário a degradação da matéria orgânica contida na amostra, ou seja, a etapa do processo de extração da amostra que neste trabalho, ocorre em sistema fechado, em altas pressão e temperatura, utilizando forno micro-ondas laboratorial. Além da incidência de micro-ondas, as amostras são submetidas a um meio oxidante com a adição de reagentes químicos, como ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Realizaram-se vários testes, em um total de 14 amostras, partindo de uma metodologia internacional reconhecida pelo Laboratório Nacional Agropecuário, e fazendo as alterações necessárias nesta metodologia para alcançar o objetivo específico quanto à eficiência da extração. Em seguida, testou-se a etapa de pré-redução para posterior etapa de determinação e quantificação. Foram realizadas as leituras da concentração de arsênio nos extratos através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos. A metodologia mostrou-se reprodutível e linear na faixa de 2,0 a 16,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, sendo adequada para a avaliação da qualidade de amostras que contêm arsênio, determinando se a amostra está ou não dentro do limite regido pela Instrução Normativa vigente.

Palavras-chave: Insumos agrícolas orgânicos. Contaminante arsênio. Absorção Atômica com Geração de Hidretos.

Title: Development of analytical methodology for determination of arsenic in organic fertilizers and soil conditioners.

Author: Suzel de Almeida

Adviser: Dr. Joachim Werner Zang

Co-adviser: Dr. Warde Antonieta da Fonseca-Zang

ABSTRACT

This research was applied in the development of analytical methodology for the contaminant arsenic, quantified the total content of organic fertilizers, soil conditioners and biofertilizers. For analysis of arsenic in this type of matrix, it is necessary to degradation of organic matter contained in the sample, the stage of the sample extraction process that this work takes place in a closed system at high pressure and temperature using microwave laboratory microwave. In addition the incidence of microwave, the samples are subjected to an oxidizing medium with the addition of chemical reagents such as nitric acid and hydrogen peroxide. There were several tests on a total of 14 samples, from an international methodology recognized by the National Agricultural Laboratory, and making the necessary changes to this methodology to achieve the specific objective on the efficiency of extraction. Then we tested the pre-reduction stage to later stage of determination and quantitation. Readings of arsenic concentration were carried out in the extracts by Spectrometry Atomic Absorption Hydride Generation. The methodology was reproducible and linear in the range from 2.0 to 16.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, is suitable for assessing the quality of samples containing arsenic, determining whether or not the sample is within the limits governed by Instruction current.

Keywords: Organic agricultural inputs. Pollutant arsenic. Atomic Absorption Hydride Generation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fontes de contaminação do arsênio. Fonte: MACHADO, 2010.	19
Figura 2 - Equipamento Micro-ondas com cavidade. Fonte: Automação Analítica.	31
Figura 3 - Espectrômetro de absorção atômica com gerador de hidretos (HG-AAS), marca Analytik Jena, modelo Zeenit 700 localizada no LANAGRO/MAPA.	33
Figura 4 - Extrato do teste de extração 1.	37
Figura 5 - Gráfico da rampa de digestão da amostra - Teste 1 e 4.	38
Figura 6 - Gráfico da rampa de digestão da amostra - Testes 2, 3 e 5.	39
Figura 7 - Extrato do teste da extração 6.	40
Figura 8 - Gráfico da rampa de digestão da amostra - Teste 6.	41
Figura 9 - Gráfico para o Teste de Linearidade	43
Figura 10 - Gráfico da Curva Matrizada para o Arsênio.	44
Figura 11 - Gráfico de Efeito de Matriz para o Arsênio.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros do equipamento de AAS para detecção de Arsênio.	34
Tabela 2 - Caracterização da amostra turfa.	36
Tabela 3 - Programação de Rampa de Digestão da Amostra no Micro-ondas para os Testes 1 e 4.	37
Tabela 4 - Programação de rampa de digestão da amostra no micro-ondas para os testes 2, 3 e 5.	38
Tabela 5 - Programação de rampa de digestão da amostra no micro-ondas para o teste 6.	40
Tabela 6 - Resultados obtidos em análise de materiais certificados.	42
Tabela 7 - Resultados do Teste de Linearidade.	42
Tabela 8 - Resultados do Teste de Efeito de Matriz.	43
Tabela 9 - Concentrações obtidas utilizando a matriz Turfa para o teste de recuperação de Arsênio.	45
Tabela 10 - Recuperações obtidas para os níveis de concentração de Arsênio delineados para validação.	46
Tabela 11 - Estudo estatístico da recuperação do arsênio.	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	OBJETIVO GERAL	15
1.2	OBJETIVO (S) ESPECÍFICO(S).....	15
2	CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O TEMA DA PESQUISA.....	16
2.1	FERTILIZANTES	16
2.1.1	<i>Matéria Orgânica</i>	17
2.2	ARSÊNIO E SUA ORIGEM EM FERTILIZANTES.....	18
2.2.1	<i>Toxicologia</i>	19
2.3	LEGISLAÇÃO.....	20
2.4	TÉCNICA DE ABERTURA DE AMOSTRA.....	22
2.5	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETO (HG-AAS).....	23
2.6	PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO	23
2.6.1	<i>Seletividade</i>	24
2.6.2	<i>Linearidade e faixa de aplicação</i>	24
2.6.3	<i>Precisão</i>	24
2.6.4	<i>Exatidão</i>	26
2.6.5	<i>Limite de Detecção</i>	26
2.6.6	<i>Limite de Quantificação</i>	26
2.6.7	<i>Robustez</i>	27
3	CAPÍTULO II – DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA	28
3.1	MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1.1	<i>Instrumentação e preparo de amostras</i>	28
3.1.2	<i>Soluções e Descontaminação de Materiais</i>	29
3.1.3	<i>Materiais e Reagentes</i>	29
3.1.4	<i>Procedimento de Segurança Laboral</i>	30
3.1.5	<i>Equipamentos</i>	30
3.1.6	<i>Testes de extração em micro-ondas</i>	30
3.1.7	<i>Pré-redução</i>	32
3.1.8	<i>Curva de Calibração</i>	32
3.1.9	<i>Detecção</i>	33
3.1.10	<i>Teste de Linearidade e Efeito de Matriz</i>	34
3.1.11	<i>Teste de Recuperação e Reprodução</i>	34
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
3.2.1	<i>Caracterização da amostra de estudo: turfa</i>	36
3.2.2	<i>Testes para o Arsênio</i>	36
3.2.3	<i>Testes com materiais certificados</i>	41
3.2.4	<i>Teste de linearidade e efeito de matriz</i>	42
3.2.5	<i>Teste de recuperação, inexatidão, precisão</i>	45
3.2.6	<i>Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)</i>	47
4	CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
	REFERÊNCIAS	49
	RESUMO DO CURRÍCULO LATTES	52
	APÊNDICE A – FLUXOGRAMA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO EM FORNO MICRO-ONDAS COM PRÉ-REDUÇÃO E DETECÇÃO EM ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERADOR DE HIDRETOS PARA O CONTAMINANTE ARSÊNIO	53

1 INTRODUÇÃO

A degradação ambiental é uma realidade atual no cenário mundial que, em muitos aspectos, é irreversível. Deste modo é de extrema necessidade o desenvolvimento de tecnologias aliadas à minimização ou até mitigação dos impactos ambientais negativos. Neste contexto, a sustentabilidade torna-se aliada à inovação tecnológica, e os setores do agronegócio e destinação resíduos de uma forma geral, devem ser avaliados com atenção.

O Brasil é um país onde o agronegócio é promissor pela posse de grande área agricultável e clima favorável, e está diretamente ligado ao uso crescente de insumos agrícolas. Os insumos agrícolas são de grande importância, pois dão condições ao solo para o plantio, otimizam o crescimento das plantas, minimizando as perdas de nutrientes para o ambiente, ou ainda, protegem cultivo de pragas e doenças.

As aplicações dos adubos orgânicos, organominerais e condicionadores de solos são feitas de forma extensiva, ou seja, na totalidade da área agricultável, enquanto os insumos minerais são aplicados de forma pontual ou intensiva, utilizando um grande número de insumos agrícolas que são aplicados na preparação do solo.

Na produção de fertilizantes orgânicos, organominerais e condicionadores de solo cresce a utilização de subprodutos e rejeitos de origem industrial, lixo e mesmo de lodos derivados do tratamento de resíduos industriais e até domésticos.

O aproveitamento de resíduos industriais, urbanos e agrícolas, acondicionados, para uso na agricultura como fertilizante orgânico é uma saída para o fechamento do ciclo de utilização de insumos do meio. Este material residual é de composição complexa e de origens diversas, e por isso, para que possa ser utilizado com segurança, deve ser controlado quimicamente quanto a contaminantes como o arsênio.

A contaminação por arsênio ao meio ambiente pode ocorrer de forma natural ou antropológica. De modo natural ocorre através de atividades vulcânicas, erosão das rochas e minerais, além de incêndios florestais. Através da ação do homem, o arsênio é utilizado na conservação da madeira, tintas, sabões, metais e semicondutores, além das aplicações agrícolas, fundição e mineração.

Existe hoje a demanda de oficializar uma metodologia para determinação e quantificação do contaminante arsênio em sua totalidade. No entanto, é de suma importância desenvolver, validar e apresentar os métodos oficiais nacionais aplicados às matrizes de fertili-

zantes, corretivos e condicionadores de solos devido a características regionais como cultura, matérias-primas para fabricação de produtos, utilização, descarte e quantidade de uso, tipos de resíduos, química do solo, considerando a complexidade das matrizes e forma de aplicação.

Este trabalho apresenta dois capítulos, sendo o primeiro apresentando a revisão bibliográfica do tema e o segundo capítulo o desenvolvimento e conclusão da pesquisa.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi o de desenvolver e validar uma metodologia como resultado final da pesquisa, otimizando a aplicação de procedimentos internacionalmente aceitos de análise de matrizes similares, para a determinação e quantificação do contaminante arsênio em insumos agrícolas orgânicos e organominerais, em atendimento à importante demanda de fiscalização da qualidade e inocuidade dos insumos no Brasil.

1.2 OBJETIVO (S) ESPECÍFICO(S)

- Revisar a literatura sobre amostragem, preparo, secagem, abertura e extração de amostras orgânicas e organominerais incluindo normas do United States Environmental-Protection Agency (U.S. EPA);
- Selecionar amostras de matrizes orgânicas que serão utilizadas para o desenvolvimento da metodologia, e a amostra de controle;
- Caracterizar a composição de matrizes (fração mineral/orgânica) com insumos agrícolas orgânicos e organominerais;
- Desenvolver procedimento de extração de arsênio para sua determinação e quantificação em insumos agrícolas orgânicos em sistema fechado (micro-ondas);
- Validar a metodologia desenvolvida;
- Produzir artigos científicos: artigo com resultados analíticos, artigo de validação metodologia.
- Estender as metodologias resultantes do projeto para o LANAGRO/MAPA, no intuito de incluí-las no Manual de Métodos Analíticos Oficiais.

2 CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O TEMA DA PESQUISA

2.1 FERTILIZANTES

Fertilizantes são materiais, naturais ou manufaturados, que contêm nutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas. Nutrientes estes que são alimentos para espécies vegetais (ISHERWOOD, 2000).

O fertilizante orgânico é um produto fundamentalmente orgânico, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecido ou não de nutrientes minerais (MAPA, 2004).

O Brasil produz 241.614 toneladas de lixo por dia, e destes, 76% são depositados a céu aberto, em lixões, 13% são depositados em aterros controlados, 10% em usinas de reciclagem e 0,1% são incinerados. Do total do lixo urbano, 60% são formados por resíduos orgânicos que podem se transformar em excelentes fontes de nutrientes para as plantas (LOPES, 2012).

O agronegócio é o maior setor da economia brasileira e mundial, e conforme o relatório anual Perspectivas Agrícolas 2010-2019 publicado pela FAO, o Brasil terá a maior produção agrícola do mundo na próxima década e poderá ser o principal fornecedor mundial de insumos agropecuários (TAVARES; HABERLI JR.; 2011).

De acordo com a ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos), o mercado nacional de fertilizantes movimentou em 2015 cerca de 30,2 milhões de toneladas. Deste total, aproximadamente, 21,0 milhões de toneladas de fertilizantes foram importados, o que equivale a 70% do volume, para suprir as necessidades deste insumo no Brasil.

Com a previsão do aumento da produção mundial de alimentos, a área de insumos agrícolas torna-se fator essencial da produtividade, sendo de suma importância sua estrutura em bases sólidas. O panorama do futuro exige intensificar o uso de tecnologias que resultem em maior produtividade e, também reduzam o impacto sobre os recursos naturais do planeta, além de tornar a integração de negócios de fertilizantes da empresa cada vez mais rentável (TAVARES; HABERLI JR.; 2011).

Uma adubação eficiente é importante sob os aspectos econômico e ambiental, minimizando perdas de nutrientes para o ambiente e obtendo ótimos rendimentos na agricultura. O desafio é manter a fertilidade dos solos mesmo sob condições de uso intensivo. Grandes quantidades de matéria orgânica têm que ser adicionadas para haver o seu aumento de forma significativa no solo em curto prazo, e com esse objetivo, são utilizados fertilizantes com carga tanto orgânica quanto minerais, os organominerais. (ISHERWOOD, 2000).

2.1.1 Matéria Orgânica

A matéria orgânica do solo tem origem na decomposição dos seres vivos, de origem vegetal e animal, e para que seja formada é necessário que compostos de carbono associem-se ao oxigênio e ao hidrogênio. Após a decomposição há a deposição do húmus no solo. Reconhecidas como principal fração da matéria orgânica, as substâncias húmicas influenciam as características químicas, físicas e biológicas do solo. A adição destes compostos tem a finalidade de melhorar o solo e estimular o desenvolvimento das plantas (OLIVEIRA, 2011).

O processo de formação de húmus pode ser natural, produzido por bactérias, fungos e actinomicetos no solo ou artificial, acrescido de produtos químicos ou ainda produzidos por minhocas pela técnica de vermicompostagem na qual a minhoca decompõe resíduos, dejetos animais, lixo urbano orgânico sequestrando o carbono.

As substâncias húmicas constituem 85 a 90% do total de carbono orgânico e são classificadas em humina, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e ácidos himatomelânicos. A humina é a fração insolúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído e possui capacidade de reação reduzida. O ácido húmico é a fração escura solúvel em meio alcalino e precipita-se em forma de produto escuro e amorfo em meio ácido. O ácido fúlvico é a fração colorida que se mantém solúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído. O ácido himatomelânico é a fração de ácido húmico solúvel em álcool (KONONOVA, 1982; CUNHA et al; 2009).

A turfa é uma das formas de matéria orgânica de grande utilização para a adição de substâncias húmicas no solo. Sua origem é de material vegetal, parcialmente decomposto, encontrado comumente em regiões pantanosas e sob montanhas. Sua composição é definida como substâncias húmicas, que são o ácido húmico, ácido fúlvico e humina, e substâncias não-húmicas, composta por estruturas bem definidas, como a lignina e proteínas.

2.2 ARSÊNIO E SUA ORIGEM EM FERTILIZANTES

O arsênio é um componente natural da crosta terrestre e é amplamente distribuído em todo o ambiente no ar, água e solo e é altamente tóxico na sua forma inorgânica. A exposição ao arsênio inorgânico pode ocorrer através de ingestão por água contaminada, utilização de água contaminada no preparo de alimentos, irrigação de cultivos de alimentos ou ainda em processos industriais como seu uso como agente de liga, processamento de vidro, pigmentos, produtos têxteis, papel, adesivos de metal, madeira, munições, curtimento de couro, pesticidas, aditivos para alimentos e produtos farmacêuticos (WHO, 2012).

Este elemento tem propriedades dos metais e ametais e é denominado como um metalóide. Sua reatividade no meio ambiente com óxidos e hidróxidos de Fe (ferro), Al (alumínio), Mn (manganês) e argilossilicatos proporcionam de média a alta toxicidade para as plantas, podendo inclusive ser incorporado em alimentos, e alta toxicidade para os mamíferos (CAMPOS, 2006).

Ocorre em quatro estados de oxidação: em condições moderadamente redutoras, o arsenito (oxidação +3), pode ser a forma dominante do arsênio; em condições oxidantes a forma predominante é o arsenato (oxidação +5) e em condições fortemente redutoras, o arsênio elementar (oxidação 0) e a arsina (oxidação -3) estão presentes. No solo, pode ser originário de fontes naturais e pela ação do homem. Sua sorção de oxianions como o arsenato ocorre em óxidos e hidróxidos de Fe (ferro), Al (alumínio), Mn (manganês) e argilossilicatos. Proporciona média a alta toxicidade para as plantas e é altamente tóxico para mamíferos (CAMPOS, 2006).

De acordo com sua origem, a contaminação pode ser natural ou antropogênica como está ilustrado na Figura 1. Geralmente, os contaminantes tendem a dissipar-se no ambiente, podendo sofrer uma série de processos que abrangem interações com a biota, transformações e, eventualmente, degradação (SISINNO, et. al., 2013).

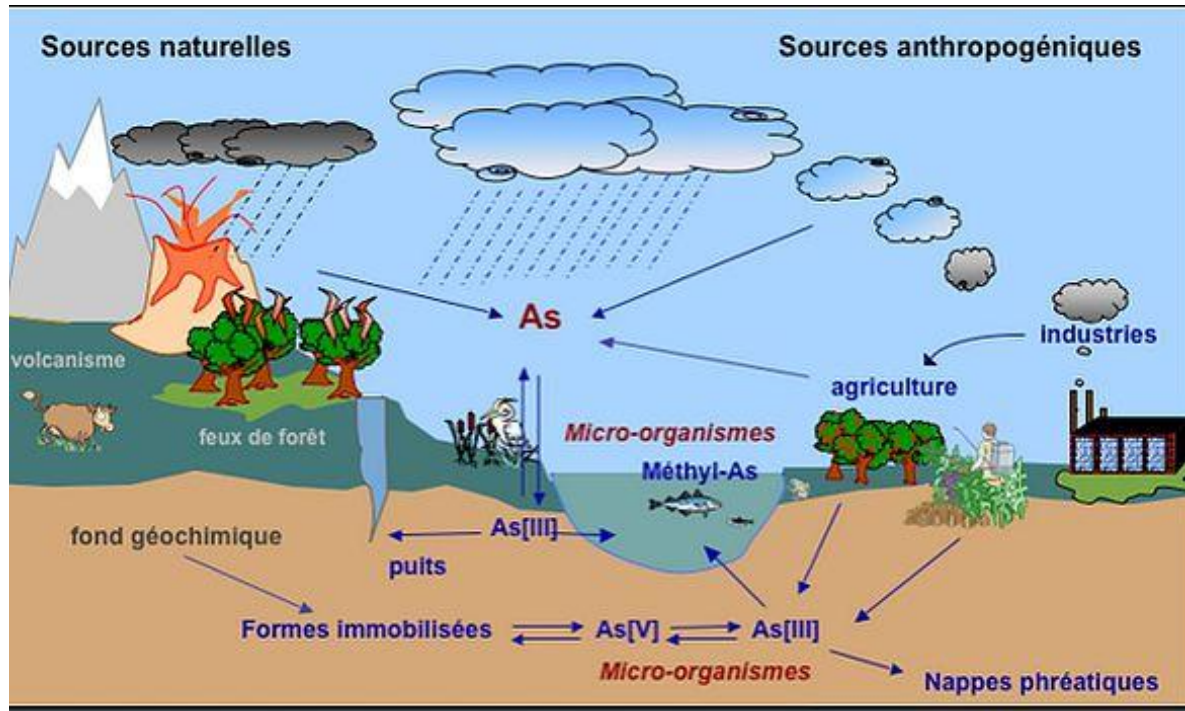


Figura 1 - Fontes de contaminação do arsênio. Fonte: MACHADO, 2010.

A contaminação de uma fonte de água potável ou do solo por arsênio pode resultar danos tanto em atividades naturais como em humanos. A atividade vulcânica, a erosão das rochas e minerais, e os incêndios florestais são fontes naturais que podem liberar arsênio para o meio ambiente. Industrialmente, o arsênio é utilizado na conservação da madeira, tintas, sabões, metais e semicondutores, além das aplicações agrícolas, mineração e fundição, contribuindo para lançamentos de arsênio no meio ambiente (U. S. EPA, 2014).

2.2.1 Toxicologia

Os compostos de arsênio são classificados em inorgânicos e orgânicos. A toxicidade está relacionada com a mobilidade na água e em fluidos biológicos. O arsenito é tido como a espécie de arsênio com maior solubilidade, mobilidade e toxicidade. O grau de toxicidade corresponde a seguinte ordem crescente: arsênio elementar < compostos arsônicos < compostos pentavalentes orgânicos < arsenatos inorgânicos < compostos trivalentes orgânicos < arsenitos inorgânicos < arsina. A intoxicação por arsênio pode ocorrer por ingestão, inalação e contato com a pele. Nos alimentos, o arsênio ocorre como uma mistura das espécies

orgânicas e inorgânicas. A exposição a altas concentrações de compostos orgânicos de arsênio pode levar a irritação estomacal e problemas nervosos (ATSDR, 2007).

2.3 LEGISLAÇÃO

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, através da Instrução Normativa SDA N° 27/2006 que foi alterada pela Instrução Normativa SDA N° 7, de 12/04/2016 e republicada em 02/05/2016, estabelece limites de metais pesados tóxicos admitidos nos fertilizantes, corretivos, condicionadores de solo e substratos para plantas. Os limites são diferenciados por grupos de insumos, dentre eles os fertilizantes minerais e os fertilizantes orgânicos e organominerais. O limite máximo para o contaminante arsênio permitido para fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo é de 20,00 mg kg⁻¹ conforme apresentado no Quadro 2.3.1. Para fertilizantes organominerais deve ser acrescentada a tolerância estipulada para a fração mineral, de acordo com os teores especificados para cada produto.

Quadro 2.3.1 – Limites máximos de contaminantes admitidos em fertilizantes orgânicos e em substratos para plantas e condicionadores de solo

Contaminante	Valor máximo admitido (mg kg⁻¹)
Arsênio	20,00
Cádmio	3,00
Chumbo	150,00
Cromo hexavalente	2,00
Mercúrio	1,00
Níquel	70,00
Selênio	80,00

Fonte: IN SDA n° 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016, MAPA, adaptado.

Atualmente, ainda não foram protocolados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) os métodos oficiais brasileiros para determinação de contaminantes como arsênio nos insumos agrícolas orgânicos. O MAPA é o órgão responsável por fiscalizar contaminantes nestes insumos através do Laboratório Nacional Agropecuário (LANAGRO) e desde 2007 reconhece os métodos analíticos americanos do U.S. EPA (United

States Environmental Protection Agency) e da FDACS (Bureau of Feed Seed & Fertilizer Laboratories, Fertilizer Methods of Analysis) para estes tipos de análises (MAPA, 2007).

Conforme a Lei Nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, o MAPA é responsável pelo registro, padronização, classificação, inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura. Para tanto, os estabelecimentos que produzam, comercializem, exportem ou importem fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes ficam obrigados a se registrarem no MAPA (MAPA, 2004).

Para o exercício da fiscalização, o MAPA utiliza-se de metodologias que constam no Manual de Métodos Analíticos Oficiais que constituem atividades de rotina seguidas nos LANAGRO's distribuídos por todo Brasil. Independente do controle e da fiscalização do Poder Público, os estabelecimentos produtores e importadores de produtos a granel devem executar o controle de qualidade das matérias-primas e dos produtos fabricados ou importados, bem como das operações de produção (MAPA, 2004).

Segundo a IN SDA Nº 25/2009, os fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura, são classificados de acordo com as matérias-primas utilizadas na sua produção como segue no Quadro 2.3.2:

Quadro 2.3.2 – Classificação dos fertilizantes orgânicos

Classe "A"	Fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima, de origem vegetal, animal ou de processamentos da agroindústria, onde não sejam utilizados, no processo, metais pesados tóxicos, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos, resultando em produto de utilização segura na agricultura;
Classe "B"	Fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima oriunda de processamento da atividade industrial ou da agroindústria, onde metais pesados tóxicos, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos são utilizados no processo, resultando em produto de utilização segura na agricultura;
Classe "C"	Fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda de lixo domiciliar, resultando em produto de utilização segura na agricultura;
Classe "D"	Fertilizantes orgânicos que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda de tratamento de dejetos sanitários, resultando em produto de utilização segura na agricultura.

Fonte: MAPA, 2009, adaptado pelo autor.

2.4 TÉCNICA DE ABERTURA DE AMOSTRA

O avanço tecnológico tem sido de suma importância para o desenvolvimento técnico e científico na área de processos químicos. Cada otimização realizada é significativa para toda à comunidade de pesquisa.

Para a determinação de metais em fertilizantes orgânicos utilizando técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica faz-se necessário que as amostras estejam isentas de matéria orgânica residual a fim de não haver interferências na atomização do analito.

A metodologia de aplicação em matrizes correlatas, e que servirá de base para pesquisa, é a referência americana do United States Environmental Protection Agency (US EPA). No Brasil há a Instrução Normativa SDA do MAPA nº 24, de 20 de junho de 2007, que reconhece os métodos analíticos americanos do EPA. Conforme normas técnicas do EPA o método previsto para extração do elemento Arsênio em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas é o Método 3051 - 'Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils' (MAPA, 2007).

O estudo da abertura de amostras pode ser feito por tratamento ácido, pressurizado e a alta temperatura, assistido via micro-ondas. A pesquisa do método para extração, determinação e quantificação dos elementos contaminantes de insumos agrícolas, arsênio, mesmo presentes em nível traço prevê a estimativa da concentração desses elementos (ANDERSON, 1997).

As micro-ondas são uma forma de energia eletromagnética não ionizante que causam movimento molecular através da migração de íons e rotação de dipolos, sem provocar mudanças na estrutura molecular. O equipamento de micro-ondas é composto de um gerador de micro-ondas (magnetron), um guia de ondas, uma cavidade de micro-ondas, um circulador e um prato giratório. A energia, produzida pelo magnetron, propaga através do guia de ondas e é introduzida diretamente na cavidade do equipamento, onde o circulador distribui a energia acumulada em diferentes direções. Os tubos, geralmente de teflon, são recipientes para conter a amostra que por sua vez são materiais absorvivos, e irão receber e absorver as ondas, que podem ser água, ácidos, matéria orgânica, entre outros (ABREU, 1997).

Para certificação de que o método é eficiente, são realizados experimentos em replicatas com brancos, fortificados e matrizados, a fim de relacionar o efeito matriz, além da produção de curvas de calibração e realização de cálculos matemáticos e estatísticos após co-

leta de resultados para atendimento à acreditação do método e laboratório, atendendo parâmetros de validação (INMETRO, 2003).

2.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETO (HG-AAS)

A técnica de HG-AAS é baseada na redução das espécies de arsênio através do boroidreto de sódio (NaBH_4) em meio ácido. O NaBH_4 volatiliza as espécies inorgânicas de arsênio formando a AsH_3 (arsina) e os compostos metilados de arsênio em hidretos de metilarsênio (III), dimetilarsênio (III) e trimetilarsênio (III). A formação da arsina volátil admite a separação precedente do analito a partir da amostra e promove a condução até o atomizador. O aparelho consiste de um tubo de quartzo com o formato de 'T' alinhado ao caminho ótico e com o braço central servindo de acesso ao hidreto e ao gás carreador para o interior do tubo, a parte aquecida. A volatilização e a separação antecedente do arsênio minimizam as interferências e elevam a sensibilidade e a seletividade do método (VAREJÃO, 2009; TAKASE, 2002).

Para formação do hidreto volátil existe a influência do estado de oxidação do elemento. A cinética da reação do As (III) com o NaBH_4 é muito maior do que a do As (V), determinando a necessidade da especiação deste elemento para As (III) através de uma pré-redução com o iodeto de potássio (KI) e ácido ascórbico antes da reação com o NaBH_4 (BARRA, 2000; TAKASE, 2002; VAREJÃO, 2009).

2.6 PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO

Validação pode ser definida como uma avaliação sistemática de uma metodologia analítica para demonstrar que está em condições de ser aplicado e deve garantir, através das realizações dos experimentos, que a técnica atenda às exigências dos empregos analíticos, garantindo a confiabilidade dos resultados (WHO, 1992; ANVISA, 2003).

A validação completa abrange todas as características de execução e um estudo interlaboratorial que é empregado para averiguar como a metodologia se comporta em relação a uma determinada matriz em mais de um laboratório, instituindo a reprodutibilidade do método e a incerteza expandida pertinente a toda a metodologia (RIBANI et. al, 2004).

Os parâmetros analíticos utilizados para validação de métodos são: seletividade, linearidade e faixa de aplicação, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação e robustez (INMETRO, 2003).

2.6.1 Seletividade

A seletividade de um método instrumental é a competência de aferir os elementos em análise, sem equívocos, na presença de componentes que podem intervir em sua determinação em uma amostra complexa. A seletividade estima o grau de interferência de espécies como outro material ativo, excipientes, impurezas e produtos de deterioração, bem como outros compostos de propriedades análogas que possam estar, por acaso, presentes. A seletividade garante que o pico de resposta seja tão somente do elemento de importância para o experimento (PHARMACOPEIA, 1999; INMETRO, 2011).

2.6.2 Linearidade e faixa de aplicação

A linearidade satisfaz à envergadura do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do elemento em análise, dentro de uma determinada faixa de aplicação (PHARMACOPEIA, 1999).

Comumente, a relação matemática entre a área ou altura do pico e a concentração ou massa da espécie de interesse necessita ser apontada empiricamente, a partir de sinais medidos para massas ou concentrações conhecidas dessa espécie. Essa relação matemática pode ser expressa como uma equação de reta denominada de *curva analítica*, e são definidas a partir de, no mínimo, cinco pontos além do ponto zero, visando mitigar possíveis erros associados (SOBRINHO et al., 2008; INMETRO, 2011).

2.6.3 Precisão

A precisão representa a dispersão de resultados entre experimentos independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras correlatas ou padrões, em determinadas condições. É, ainda, avaliada pelo desvio padrão absoluto (σ) que utiliza um número significativo

de medições. Entretanto, na validação de métodos, o número de determinações é, em regra, pequeno e calcula-se a estimativa do desvio padrão absoluto (s) (INMETRO, 2011).

Existe ainda, três graus diferentes de análise em relação ao parâmetro de precisão: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade.

2.6.3.1 Repetitividade

Repetitividade, também chamado repetibilidade, representa a similaridade entre os resultados de medições consecutivas de um mesmo método, realizadas sob as mesmas condições de medição. As condições de repetitividade são: mesmo processo; mesmo analista; mesmo instrumento utilizado nas mesmas condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo, abrangendo ainda, diversos testes da mesma amostra, em preparações distintas, geralmente denominada de intra-ensaio ou intra-corrída, expressa pela estimativa do desvio padrão relativo (RSD) (INMETRO, 2000; ANVISA, 2003).

2.6.3.2 Precisão Intermediária

A precisão intermediária apresenta o resultado das alterações dentro do laboratório decorrente de eventos como diferentes dias, analistas, equipamentos ou uma combinação destes fatores. Geralmente, é utilizada a variabilidade dos dados resultantes em um único laboratório. A validação da precisão intermediária é objetivada para a verificação de que no mesmo laboratório a metodologia gerará os mesmos resultados, podendo ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD) (ANVISA, 2003).

2.6.3.3 Reprodutibilidade

É o nível de concordância entre os resultados das medidas de uma mesma amostra, realizadas sob condições variáveis como modificação de operador, local, equipamentos, etc. As pesquisas de precisão em grau de reprodutibilidade devem conter estimativa do desvio padrão absoluto, estimativa do desvio padrão relativo e intervalo de confiança (INMETRO, 2000).

2.6.4 Exatidão

Definida como o nível de similaridade entre os resultados produzidos em ensaios individuais e um valor de referência aceito formalmente como verdadeiro (INMETRO, 2003).

A exatidão é avaliada dentro de limites apropriados, em um certo grau de confiança, ou seja, sempre conexa a dados de precisão. Estes limites podem ser estreitos em níveis de altas concentrações e mais largos em níveis de traços. É instituído que um mínimo de nove determinações abrangendo um mínimo de três diferentes níveis de concentração deve ser realizado (ANVISA, 2003; ICH, 1995).

Os processos comumente utilizados para avaliar a exatidão de uma metodologia são: materiais de referência; comparação de métodos; ensaios de recuperação; adição padrão (INMETRO, 2003).

2.6.5 Limite de Detecção

O limite de detecção é o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método e é dado através do exame completo de uma dada matriz que contém o analito. Para a validação de uma metodologia analítica, geralmente, é aceitável fornecer o indício do nível em que há a detecção do analito que significa aplicar o procedimento de análise: “branco + 3s” ou “0 + 3s”, onde ‘s’ é a estimativa do desvio padrão e considerando análises de sete ou mais amostras de branco ou de brancos com adição respectivamente (ANVISA, 2003).

2.6.6 Limite de Quantificação

O limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão em um dado método experimental. Pode ser determinado pela concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 5, 6 ou 10 desvios-padrão (INMETRO, 2003).

2.6.7 Robustez

A robustez de um método experimental mensura a sensibilidade que este apresenta na presença a pequenas variações. Um método é robusto caso ele se apresente insensível a pequenas variações que podem ocorrer durante a execução do método (INMETRO, 2003).

O INMETRO (2003) recomenda a determinação da robustez pelo teste de Youden, que avalia não só a robustez, como também a influência de cada uma das variações nos resultados finais. Nestes casos, devem ser utilizados experimentos que levam em consideração a heterogeneidade presente no material experimental. Quanto maior a robustez do método, maior a confiança relacionada à sua precisão.

3 CAPÍTULO II – DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

Esta pesquisa é de natureza aplicada para o desenvolvimento de metodologia analítica para determinação e quantificação total do contaminante arsênio em insumos agrícolas. Para a abertura da amostra foi utilizada a técnica de extração ácida úmida assistida em forno micro-ondas especial, em altas pressão e temperatura. Posteriormente realizou-se a etapa de pré-redução para a especiação do analito. A determinação e quantificação do arsênio foi realizada em Espectrômetro de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos.

A abordagem para o analito, além de qualitativa, é também quantitativa, de forma que a quantificação do arsênio seja total, ou seja, a soma de todas as suas espécies.

Em laboratório a observação sistemática do comportamento das aberturas das amostras, bem como a análise dos extratos e de parâmetros como cor, sedimentos, particulados, turbidez, foram determinantes para coleta de dados e para o desenvolvimento da metodologia desejada.

O trabalho foi desenvolvido levando em consideração a Instrução de Trabalho vigente para validação intralaboratorial de métodos de ensaio do Laboratório Nacional Agropecuário e exigências do INMETRO.

3.1 MATERIAL E MÉTODOS

3.1.1 Instrumentação e preparo de amostras

Para o desenvolvimento da pesquisa, inicialmente trabalhou-se na escolha da matriz de estudo que seria utilizada para os testes de validação, que foi realizada conforme os resultados do processo de extração e determinação desse trabalho. Para estes testes foram utilizadas 2 amostras minerais, 8 amostras orgânicas e 4 amostras organominerais, além de 1 amostra certificada mineral e 1 amostra certificada orgânica. Duas das amostras examinadas nos testes preliminares apresentaram-se como isenta de arsênio e uma delas, amostra fiscal denominada Turfa, foi escolhida como matriz de estudo.

As amostras foram homogeneizadas, maceradas e peneiradas, para que ao pesar 0,2500 g do material, houvesse uma amostra representativa do todo. O material utilizado neste trabalho foi homogeneizado em um almofariz de porcelana com o auxílio de um pistilo segui-

do de peneiramento por uma peneira com abertura de 0,42 mm. As amostras foram armazenadas em frascos plásticos (polietileno de alta densidade) devidamente fechados.

Para todos os testes foram pesados 0,2500 g da amostra para posterior acidificação e extração em forno micro-ondas especial de laboratório. Os extratos foram transferidos para tubos tipo Falcon e avolumados para 50 mL para posterior tratamento de pré-redução e leitura em equipamento de absorção atômica com geração de hidretos.

3.1.2 Soluções e Descontaminação de Materiais

As soluções obtidas nas extrações foram armazenadas em tubos Falcon, identificados e estocados à temperatura ambiente.

A descontaminação dos consumíveis e vidrarias foi realizada inicialmente lavando com água de torneira, colocados em banho ácido contendo uma solução de HNO₃ 10% (v/v) por 24 horas e lavados com água deionizada.

Este tratamento se faz necessário para que não haja nenhum interferente no processo de extração, no caso dos reatores do forno micro-ondas, e no processo de preparação das amostras na pré-redução e leitura no equipamento de absorção atômica.

3.1.3 Materiais e Reagentes

Foram utilizados os reagentes: ácido clorídrico (HCl) concentrado P.A. VETEC; ácido nítrico (HNO₃) concentrado P.A. NEON; peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% P.A. NEON; ácido ascórbico (C₆H₈O₆) P.A. NEON; hidróxido de sódio (NaOH) P.A. NEON; iodeto de potássio (KI) P.A. VETEC; boroidreto de sódio (NaBH₄) P.A. Proquímios; solução de HCl 3% (v/v); solução padrão estoque 1000 µg L⁻¹ de arsênio; solução padrão estoque 100 µg L⁻¹ de arsênio; solução de boroidreto de sódio 1% (m/v); solução pré-redutora com 0,5% de KI e ácido ascórbico (m/v).

3.1.4 Procedimento de Segurança Laboral

Todo trabalho experimental foi realizado seguindo as medidas de segurança laboral em laboratório químico. Utilizou-se de Equipamentos de Proteção Individual (EPI) tais como luvas e jaleco, bem como proteção coletiva, capela com exaustão e lavador de gás acionados.

Os equipamentos utilizados, forno micro-ondas e espectrômetro de absorção atômica com geração de hidretos foram utilizados com sistema de exaustão ligados.

O descarte das soluções, extratos e resíduos foi realizado em recipientes específicos para este fim no próprio LANAGRO-GO.

3.1.5 Equipamentos

Foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho: forno especial de micro-ondas de laboratório analítico marca CEM, modelo MARS 6; balança analítica marca Gilbertini E42S-B, d=0,1 mg; espectrômetro de absorção atômica com gerador de hidretos HS 55, equipado com lâmpada para arsênio, marca Analytik Jena, modelo Zeenit 700, Alemanha.

3.1.6 Testes de extração em micro-ondas

O desenvolvimento da parte experimental deste trabalho iniciou-se com testes de extração utilizando metodologias reconhecidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

A extração ou abertura das matrizes orgânicas consiste em degradar a matéria orgânica presente na amostra para que o elemento de interesse esteja disponível no extrato para sua determinação e quantificação. Esta técnica pode ser feita em duas rotas: aberta ou fechada. Para o arsênio utilizou-se a rota em sistema fechado, em forno micro-ondas apresentado na Figura 2, pela eficiência e agilidade do processo, que combina energia térmica e pressão por minimizar possíveis perdas.



Figura 2 - Equipamento Micro-ondas com cavidade. Fonte: Automação Analítica.

Para que a extração seja considerada eficiente, alguns parâmetros físicos foram levados em consideração, tais como cor do extrato, a presença e a cor de particulados ou resíduos e se esses resíduos sedimentam ou se ficam suspensos. Nesta etapa, uma fase exploratória, analisa-se principalmente a cor, limpidez e turbidez do extrato. As variações a partir da metodologia SW-846 - 3051 foram necessárias pela observação dos extratos obtidos nas matrizes escolhidas para estudo.

Diferentes tipos de matrizes orgânicas foram digeridos utilizando a metodologia SW-846 - 3051 (U.S. EPA) e alguns parâmetros desse método foram adaptados, tais como quantidade e mistura do reagente HNO_3 com outros reagentes oxidantes, tempo de extração e/ou rampas de aquecimentos aplicados na extração.

Nos primeiros testes foram utilizadas 14 amostras fiscais. Os testes foram aplicados sequencialmente de forma que a cada resultado houvesse uma tomada de decisão para a realização do próximo teste. Foram realizados 6 testes para alcançar o resultado esperado.

Ao conseguir um extrato límpido para as amostras de maior criticidade passou-se para a próxima fase na qual foi feita a pré-redução e análise dos extratos em Espectrômetro de Absorção Atômica com Geração de Hidretos do contaminante arsênio e analisaram-se materi-

ais de referência digeridos pela mesma metodologia, onde a quantidade de arsênio é conhecida.

3.1.7 Pré-redução

Utilizou-se do método BCR (Bureau Communautaire de Référence) para a pré-redução de uma alíquota do extrato da amostra digerida com a finalidade obter um resultado com a quantificação total de arsênio. A pré-redução foi feita com iodeto de potássio e ácido ascórbico em uma solução de 5% (m/v). Para preparação de 200 mL da solução pré-redutora (ácido ascórbico e iodeto de potássio 5% m/v) dissolveu-se em água 10,0000 g de iodeto de potássio e 10,000 g de ácido ascórbico, transferiu-se para um balão volumétrico de 200 mL, completou-se o volume e homogeneizou-se.

Adicionou-se 10,0 mL da solução pré-redutora à alíquota de 5,0 mL do extrato em um balão de 50,0 mL, seguida da adição de 5,0 mL de ácido clorídrico concentrado, adicionados em capela com exaustão para proteção quanto à liberação do iodo formado. Este procedimento requer um tempo de reação de 1 hora. Após este período avoluma-se as amostras e padrões e aguarda-se 20 minutos para realizar as leituras.

3.1.8 Curva de Calibração

A faixa de padrões utilizada neste trabalho foi de 0 a 16 $\mu\text{g kg}^{-1}$ recém preparada utilizando solução estoque de 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$. A curva de calibração de trabalho foi composta de 6 pontos além do zero com as concentrações em $\mu\text{g kg}^{-1}$: 0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 12,0 e 16,0. As alíquotas transferidas para os balões volumétricos de 50,0 mL foram respectivamente de 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 e 8,0 mL com o auxílio de pipetas volumétricas calibradas. Adicionou-se uma pequena quantidade de água.

Fez-se a adição de 5,0 mL da solução pré-redutora e 5,0 mL de HCl concentrado. Homogeneizou-se e deixou-se em repouso por 1 hora em capela com exaustão. Completou-se o volume com água deionizada e deixou-se em repouso por mais 20 minutos antes de serem levados ao equipamento de absorção para leitura.

3.1.9 Detecção

Após o processo de digestão da matriz e pré-redução do extrato há a etapa de detecção ou leitura do analito que está solubilizado na amostra preparada. Na detecção, apenas os compostos de arsênio (III) são volatilizados ao reagir com o NaBH_4 , necessitando de uma pré-redução da amostra para a transformação da espécie do arsênio (V) a arsênio (III). Nesta fase o arsênio é transferido até o sistema de detecção e atomizado através da conversão dos compostos contendo o elemento até o hidreto volátil correspondente em uma reação com o NaBH_4 . A geração do hidreto facilita o carregamento do arsênio até o detector e possui boa sensibilidade. No detector, o As (III) presente na amostra volatiliza na conversão a Arsina (AsH_3) e finalmente é atomizado. Na Figura 3 é apresentado o equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos utilizado para detecção de arsênio.



Figura 3 - Espectrômetro de absorção atômica com gerador de hidretos (HG-AAS), marca Analytik Jena, modelo Zeenit 700 localizada no LANAGRO/MAPA.

Para realizar a detecção adicionou-se 5,0 mL da solução de HCl 3% (v/v) e 3,0 mL da amostra pipetadas com micropipeta no frasco de reação. As leituras foram medidas pela altura do pico (“peakheight”).

Os parâmetros de análise do equipamento devem ser observados e ajustados quando necessário com a finalidade de obter-se resultados confiáveis, além de ajustes como alinhamento e corrente da lâmpada e níveis de energia do equipamento.

Fatores como o fluxo do gás de arraste (argônio), tempos de limpeza da cela de reação durante as leituras, a lavagem do frasco de reação a cada adição de amostra no equi-

pamento são de suma importância e influenciam os resultados. Os parâmetros de programação do equipamento utilizados estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros do equipamento de AAS para detecção de Arsênio.

Parâmetros	Programação
Background correction	on
Cell temperature	950 ° C
Gas flow	36 L/h
Method	Hydride Elements
Modo	Discontínuos (Batch)
Pre wash time	15 s
Reaction time	30 s
Rewash time	30 s
Sample volume	3,0 mL
Gas pressure	50 psi

3.1.10 Teste de Linearidade e Efeito de Matriz

Deu-se início à etapa de validação do método fazendo os testes de Linearidade e Efeito Matriz. Nesta etapa é realizada a análise do analito em seis pontos além do zero em uma curva solvente, para linearidade, e em uma curva matrizada nos mesmos pontos para o efeito de matriz. O estudo foi realizado de acordo com o guia de validação intralaboratorial através de planilhas específicas com vários testes, como: normalidade, homoscedasticidade, independência e desvio de linearidade e significância da regressão para o modelo utilizado (LANAGRO, 2010).

3.1.11 Teste de Recuperação e Reprodução

Seguidamente fizeram-se os testes de recuperação e de reprodução. Nos testes de recuperação a amostra é fortificada com uma quantidade conhecida do analito em questão em três níveis da curva de trabalho. O estudo foi realizado em triplicata em três dias diferentes e seguidos e feitos por duas analistas, determinando a reprodução. Foram analisadas dezoito leituras reais de cada ponto e cada uma delas passou pelo processo de extração. Este processo avalia a possível perda do analito no método de extração. As alíquotas de adição da solução

de trabalho de 1000 mg L^{-1} foram de 2,0; 4,0 e 8,0 mL para as respectivas adições de 2, 4 e 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 Caracterização da amostra de estudo: turfa

Foram realizadas análises químicas da amostra de estudo, turfa, seguindo o manual de metodologias analíticas oficiais do LANAGRO para fertilizantes orgânicos construindo uma caracterização conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização da amostra turfa.

Turfa: amostra de estudo para a validação		
Analito	Resultados	Unidade
Cádmio	< 3,00	mg kg ⁻¹
Cromo	65,7	mg kg ⁻¹
Chumbo	< 25,0	mg kg ⁻¹
Níquel	32,0	mg kg ⁻¹
Carbono Orgânico	42,8	% em massa
Nitrogênio	0,49	% em massa

3.2.2 Testes para o Arsênio

Foram realizados testes com 14 (catorze) tipos de matrizes orgânicas e minerais para identificar a matriz mais crítica quando analisados os parâmetros de extração. Todas as matrizes foram fornecidas pelo LANAGRO-GO (Laboratório Nacional Agropecuário de Goiás). Nesta fase as matrizes de fácil abertura são excluídas, a princípio, para serem utilizadas posteriormente em testes de aplicação, quando a metodologia desenvolvida for validada.

Para que ocorra a eliminação da matéria orgânica deve-se submeter a amostra a um ambiente oxidante, com reagentes como ácido nítrico, ácido clorídrico, peróxido de hidrogênio além de submetê-la a altas pressão e temperatura. O extrato final deve apresentar limpeza que caracteriza a degradação total da matéria orgânica. É usual utilizar-se de programação de rampas baseadas em temperaturas para degradar matéria orgânica e neste trabalho foram feitos testes com o aumento de temperaturas acrescidas de forma gradativa, que apresentou melhor resultado quanto aos critérios esperados para o extrato final.

Teste 1: a metodologia SW-846 - 3051 consiste em digerir a amostra em forno micro-ondas com adição de 10,0 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, por 10 minutos a uma temperatura de 175°C . Na Figura 4 é apresentada a imagem do extrato obtido no primeiro teste de digestão.

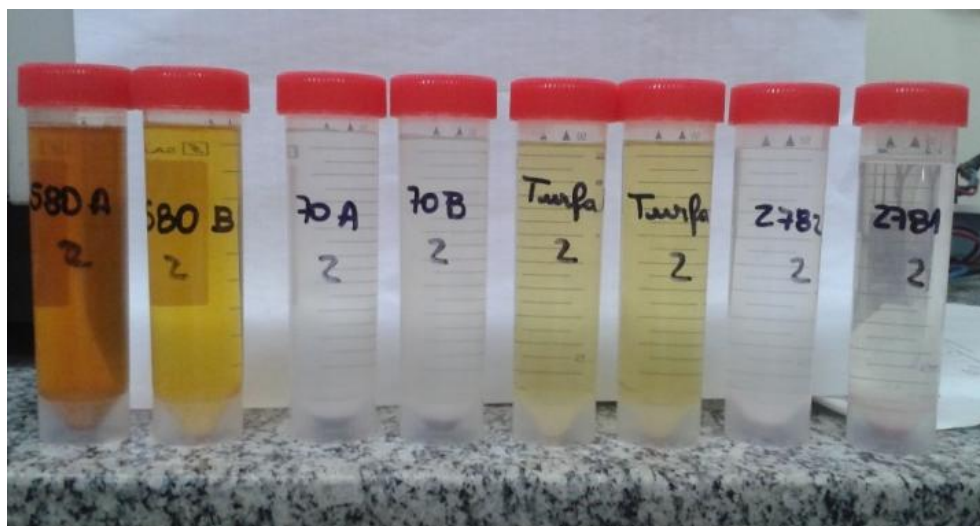


Figura 4 - Extrato do teste de extração 1.

Teste 2: realizado com a adição de 6,0 mL de HNO_3 , 2,0 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 2,0 mL de água ultrapura. A rampa utilizada nesta digestão foi 20 minutos a uma temperatura de 80°C , 20 minutos a 140°C e 20 minutos a 190°C .

Teste 3: adicionou-se 10 mL de HNO_3 e a rampa idêntica ao segundo teste.

Teste 4: adicionou-se 6,0 mL de HNO_3 , 2,0 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 2,0 mL de água ultrapura, digerindo a amostra por 10 minutos a uma temperatura de 175°C .

A programação utilizada no equipamento de micro-ondas para os testes 1 e 4 é apresentada na Tabela 3 seguido do gráfico na Figura 5.

Tabela 3 - Programação de Rampa de Digestão da Amostra no Micro-ondas para os Testes 1 e 4.

Sequência	Tempo (min)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Potência (W)	Especificação
1	00:05:30	175	1000	Rampa
2	00:04:30	175	1000	Permanência
3	00:30:00	60	0	Resfriamento

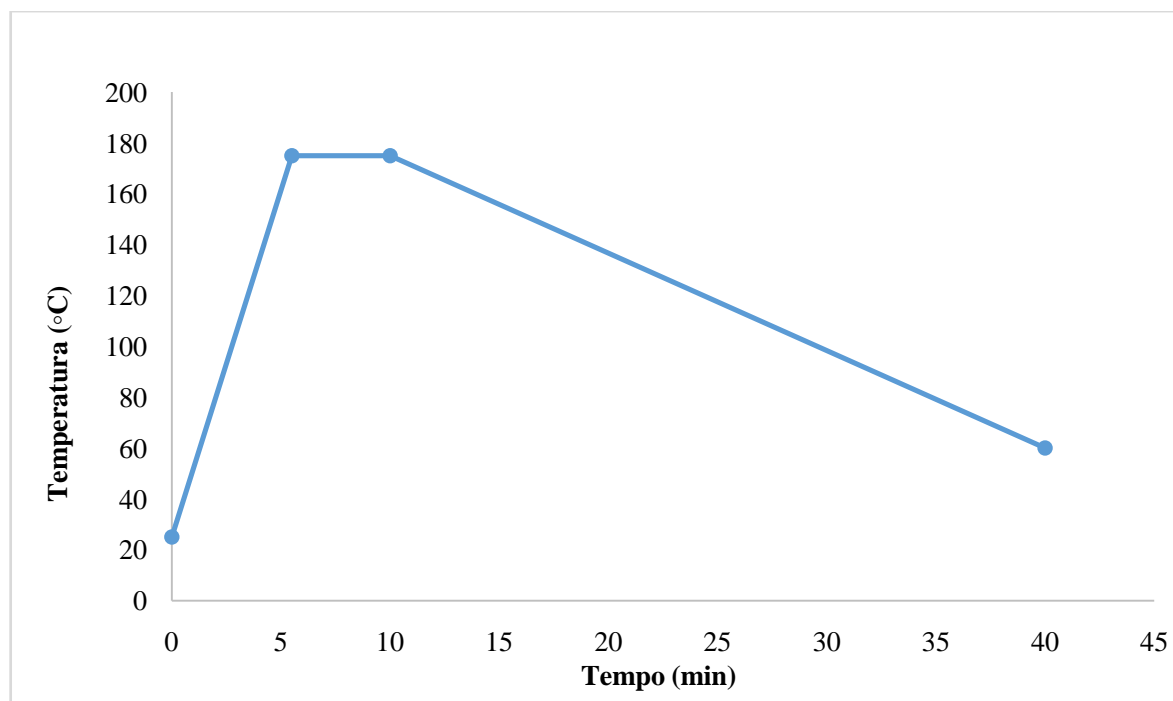


Figura 5 - Gráfico da rampa de digestão da amostra - Teste 1 e 4.

Teste 5: adicionou-se 4,0 mL de HNO_3 , 3,0 mL de H_2O_2 e 3,0 mL de água ultra-pura, digerindo a amostra em uma rampa de 20 minutos a uma temperatura de 80°C , 20 minutos a 140°C e 20 minutos a 190°C .

Para os testes 2, 3 e 5 a programação utilizada no equipamento de micro-ondas é apresentada na Tabela 4 seguido do gráfico na Figura 6.

Tabela 4 - Programação de rampa de digestão da amostra no micro-ondas para os testes 2, 3 e 5.

Sequência	Tempo (min)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Potência (W)	Especificação
1	00:10:00	80	1000	Rampa
2	00:10:00	80	1000	Permanência
3	00:10:00	140	1000	Rampa
4	00:10:00	140	1000	Permanência
5	00:10:00	190	1000	Rampa
6	00:10:00	190	1000	Permanência
7	00:30:00	60	0	Resfriamento

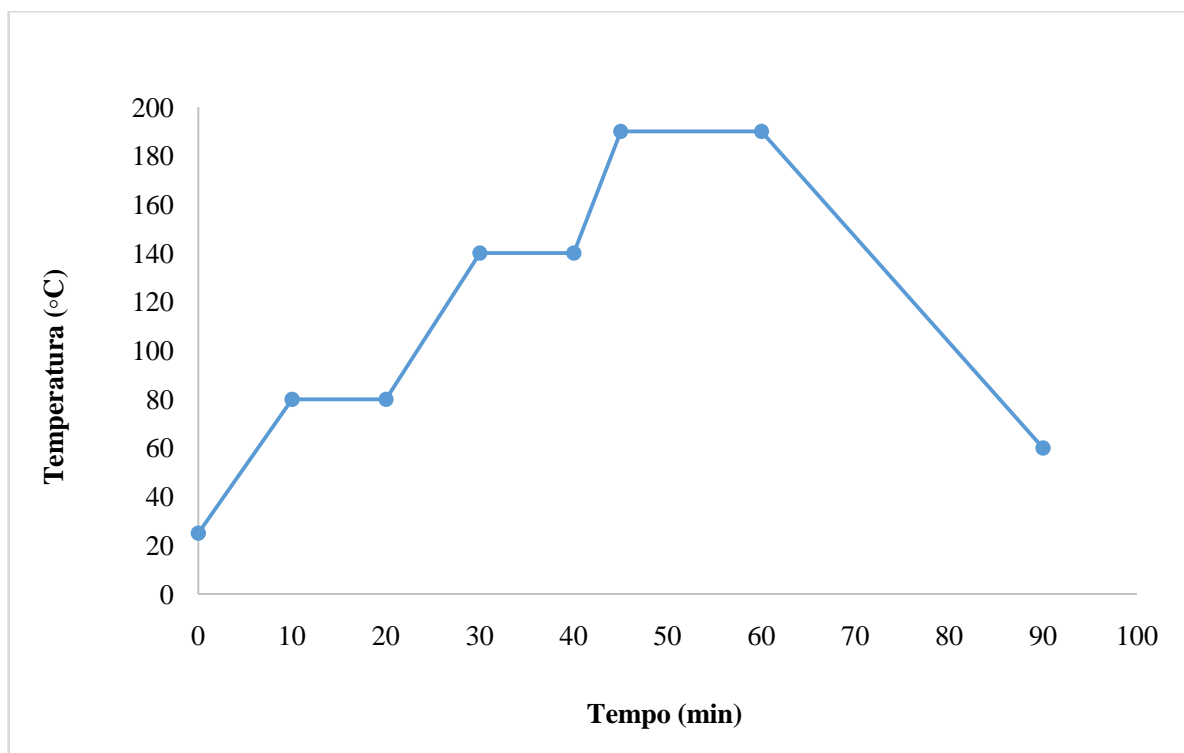


Figura 6 - Gráfico da rampa de digestão da amostra - Testes 2, 3 e 5.

Teste 6: adicionou-se 4,0 mL de HNO_3 , 3,0 mL de H_2O_2 e 3,0 mL de água ultrapura, digerindo a amostra em uma rampa de 20 minutos a uma temperatura de 80°C , 20 minutos a 160°C e 20 minutos a 200°C .

Na Figura 7 é apresentado a imagem do extrato obtido no Teste 6 para a matriz S-80. Na Tabela 5 estão os dados da rampa utilizada para a digestão da amostra em micro-ondas para o Teste 6 e o gráfico está representando estes dados na Figura 8.

Três matrizes, denominadas S-70, S-80 e Turfa, foram escolhidas para a próxima fase, na qual foram testadas as variações da rampa de extração, tempo, temperatura e potência requerida, além da variação dos reagentes.



Figura 7 - Extrato do teste da extração 6.

Tabela 5 - Programação de rampa de digestão da amostra no micro-ondas para o teste 6.

Sequência	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Potência (W)	Especificação
1	00:10:00	80	1000	Rampa
2	00:10:00	80	1000	Permanência
3	00:10:00	160	1000	Rampa
4	00:10:00	160	1000	Permanência
5	00:05:00	200	1000	Rampa
6	00:15:00	200	1000	Permanência
7	00:30:00	60	0	Resfriamento

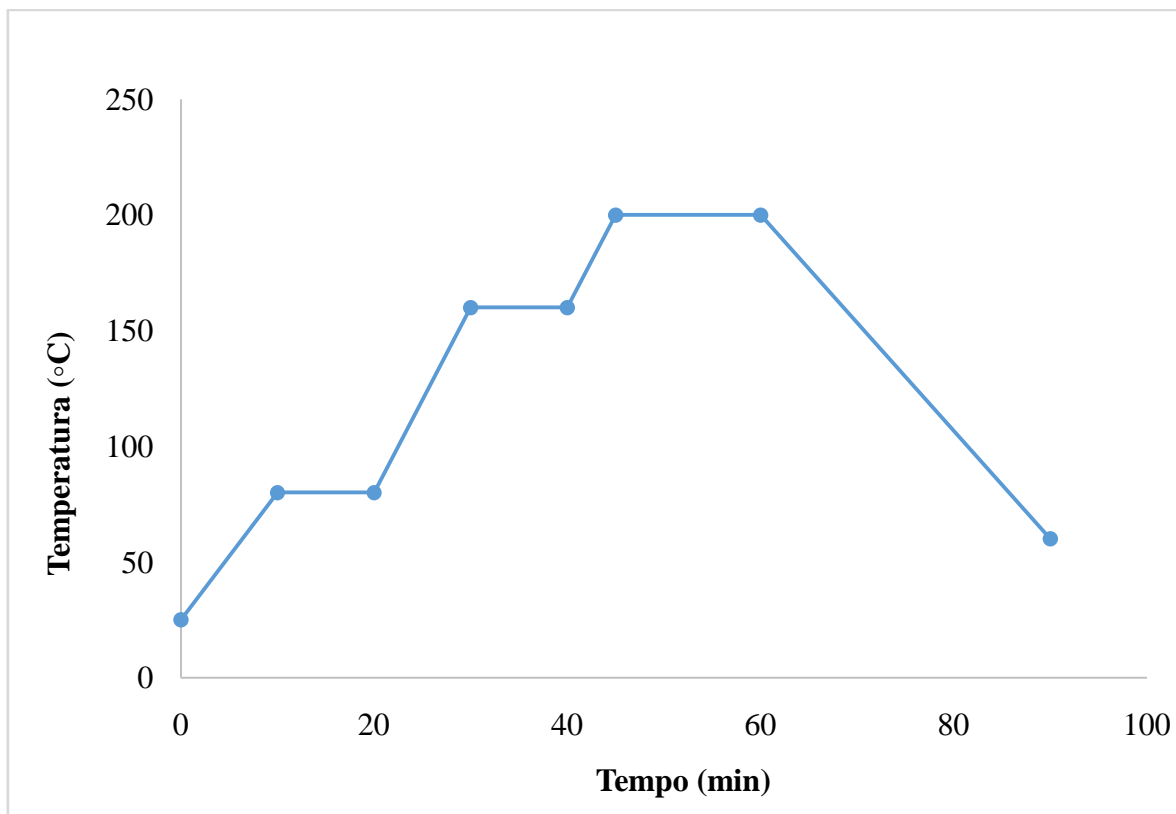


Figura 8 - Gráfico da rampa de digestão da amostra - Teste 6.

Para os testes de validação de verificação do efeito de matriz e da recuperação, é de interesse que a matriz utilizada seja isenta do contaminante em questão, e neste trabalho, obteve-se duas amostras orgânicas isentas de arsênio.

As condições mais satisfatórias de obtenção do extrato-amostra foram alcançadas no Teste 6, no qual testou-se 3 tipos de amostras, de composição típica.

3.2.3 Testes com materiais certificados

O desempenho do método ainda foi avaliado pelo uso do material de referência certificado Fluka CRM 029 - lodo de esgoto industrial, NIST 2782 – lodo industrial e NIST SRM 695 – material de referência para fertilizante mineral, nos quais o teor de arsênio é conhecido e que passaram pelo mesmo processo de digestão testado nas amostras e os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados obtidos em análise de materiais certificados.

Material certificado	Concentração certificada de As (mg kg^{-1})	Valor médio encontrado em mg kg^{-1}	Valor médio encontrado em %
Fluka CRM 029	310 ± 32	304,3	98,2
NIST SRM 695	200 ± 5	202	101
NIST 2782	166 ± 20	166	100

3.2.4 Teste de linearidade e efeito de matriz

Sequencialmente fez-se os testes de linearidade e efeito matriz. O resultado para linearidade é apresentado na Tabela 7 e plotado na Figura 9, definindo que há linearidade na curva de solvente testada.

Tabela 7 - Resultados do Teste de Linearidade.

Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Absorbâncias obtidas		
	Curva A	Curva B	Curva C
0,0	0,0085	0,0070	0,0063
2,0	0,0688	0,0688	0,0686
4,0	0,1277	0,1278	0,1277
6,0	0,1802	0,1818	0,1895
8,0	0,2399	0,226	0,2367
12,0	0,3551	0,3517	0,3471
16,0	0,4572	0,4532	0,4499
R²	0,9997	0,9993	0,9995

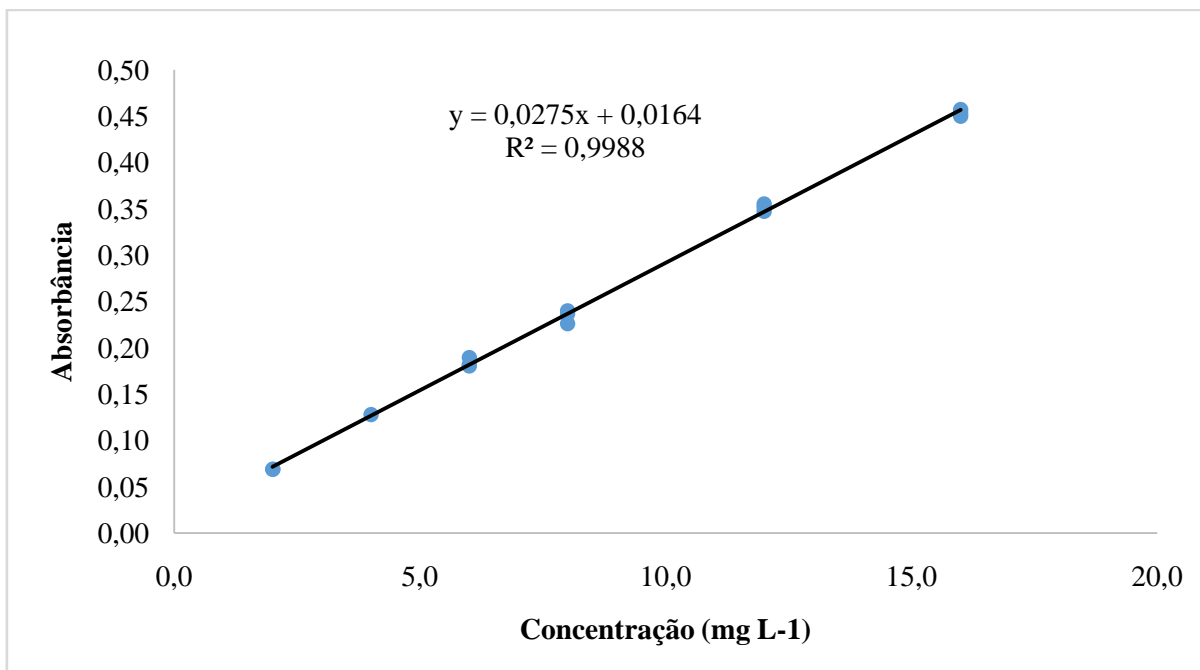


Figura 9 – Gráfico para o Teste de Linearidade

Para o teste de efeito matriz o resultado é apresentado na Tabela 8. Na Figura 10 estão plotados os resultados das análises da curva matrizada e na Figura 11 as análises da curva solvente e da curva matrizada, determinando que não há efeito matriz para a amostra testada.

Tabela 8 - Resultados do Teste de Efeito de Matriz.

Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Absorbâncias obtidas		
	Curva A	Curva B	Curva C
Turfa + 0	0,0086	0,0070	0,0064
Turfa + 2,0	0,0758	0,0763	0,0760
Turfa + 4,0	0,1338	0,1331	0,1310
Turfa + 6,0	0,1866	0,1858	0,1872
Turfa + 8,0	0,2374	0,2401	0,2417
Turfa + 12,0	0,3460	0,3466	0,3416
Turfa + 16,0	0,4528	0,4530	0,4535

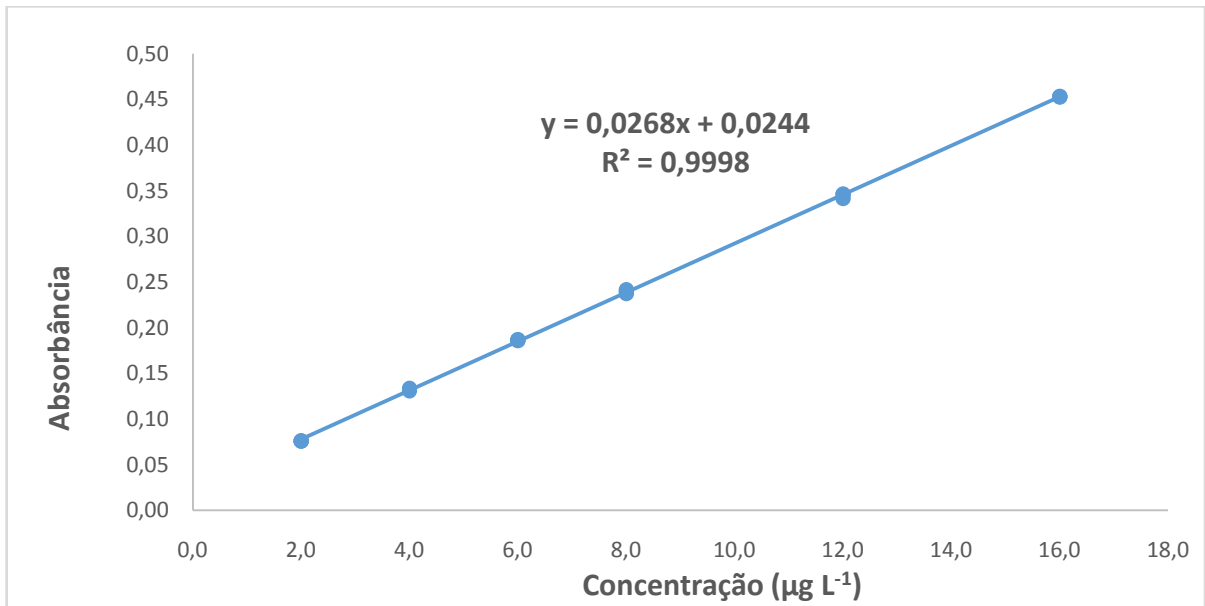


Figura 10 - Gráfico da Curva Matrizada para o Arsênio.

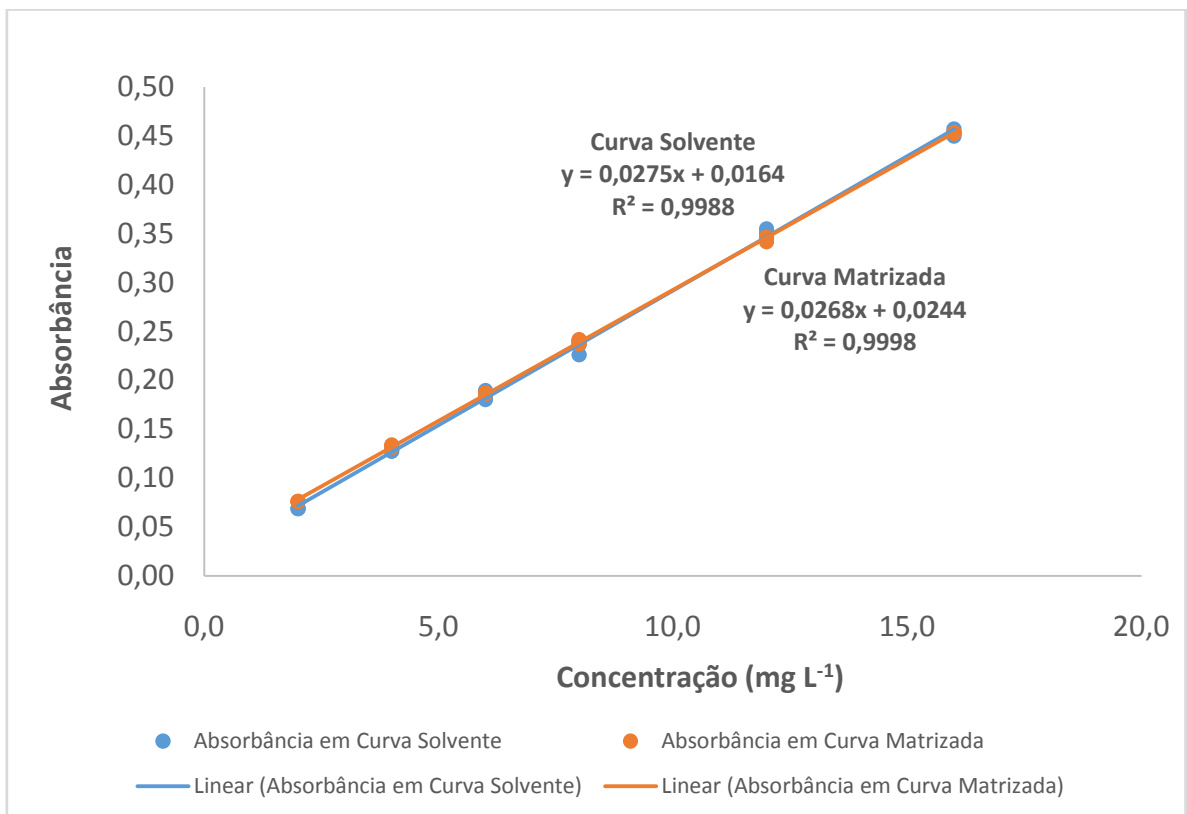


Figura 11 - Gráfico de Efeito de Matriz para o Arsênio.

Os resultados para determinar a linearidade foram satisfatórios apresentando R^2 igual a 0,9988 para curva solvente na faixa de 2,0 a 16,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para determinar se há efeito de matriz o R^2 foi de 0,9998 para curva matrizada na faixa de 2,0 a 16,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ indicando que a matriz escolhida para o estudo não interfere nas leituras do analito em questão, o arsênio.

Os valores do intercepto “a” e da inclinação “b” das curvas de calibração foram comparados através de teste estatístico ANOVA para estimar a influência dos componentes da matriz na resposta dos analitos.

3.2.5 Teste de recuperação, inexatidão, precisão

Para o teste de recuperação a amostra foi fortificada em três níveis, 2,0; 8,0 e 16,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e passou por todo processo de extração, pré-redução e leitura. Este processo gerou 18 leituras para cada nível e dois analistas, conforme critério exigido pelo INMETRO.

Para avaliar a repetitividade analítica da metodologia foram analisadas 6 amostras em triplicata em 3 dias diferentes pelo mesmo analista. Para a avaliação da precisão interdiária as amostras foram analisadas em 3 dias diferentes por dois analistas.

Os resultados dados em concentração estão apresentados na Tabela 9 e em porcentagens na Tabela 10. Na Tabela 11 é apresentado o estudo estatístico de recuperação de arsênio.

Tabela 9 - Concentrações obtidas utilizando a matriz Turfa para o teste de recuperação de Arsênio.

Amostra Fortificada	Concentrações Obtidas ($\mu\text{g kg}^{-1}$)						Média	Desvio padrão
	1	2	3	4	5	6		
Turfa + 2,0 A	1,750	1,869	1,873	1,977	2,279	2,067	1,969	0,139
Turfa + 2,0 B	1,975	1,819	2,081	1,946	2,151	1,986	1,993	0,082
Turfa + 2,0 C	2,143	2,361	2,100	1,986	2,006	2,019	2,103	0,100
Turfa + 8,0 A	8,560	8,802	8,682	8,623	8,701	8,535	8,651	0,078
Turfa + 8,0 B	8,489	8,315	8,529	8,299	8,671	8,618	8,487	0,120
Turfa + 8,0 C	8,411	8,703	8,674	8,400	8,373	8,468	8,505	0,122
Turfa + 16,0 A	15,940	16,740	15,290	16,410	16,500	15,970	16,142	0,408
Turfa + 16,0 B	15,210	16,630	16,120	15,530	15,970	16,000	15,910	0,360
Turfa + 16,0 C	15,520	16,580	15,630	16,530	16,230	15,830	16,053	0,393

Tabela 10 - Recuperações obtidas para os níveis de concentração de Arsênio delineados para validação.

Replicatas	Recuperação (%) para o nível 2,0 µg kg⁻¹	Recuperação (%) para o nível 8,0 µg kg⁻¹	Recuperação (%) para o nível 16,0 µg kg⁻¹
1	87,500	107,000	99,625
2	98,750	106,113	95,063
3	107,150	105,138	97,000
4	93,450	110,025	104,625
5	90,950	103,938	103,938
6	118,050	108,788	103,625
7	93,650	108,525	95,563
8	104,050	106,613	100,750
9	105,000	108,425	97,688
10	98,850	107,788	102,563
11	97,300	103,738	97,063
12	99,300	105,000	103,313
13	113,950	108,763	103,125
14	107,550	108,388	99,813
15	100,300	104,663	101,438
16	103,350	106,688	99,813
17	99,300	107,725	100,000
18	100,950	105,850	98,938
Média	101,078	106,842	100,219
Desvio padrão	5,728	1,538	2,403

Tabela 11 - Estudo estatístico da recuperação do arsênio.

Concentração estima- da (µg L⁻¹)	Média Concentração Ex- perimental (µg L⁻¹)	Recuperação (%)	CV (%)
2,0	2,022	101,078	0,0567
8,0	8,547	106,842	0,0144
16,0	16,035	100,219	0,0240

CV - coeficiente de variação.

A exatidão do método foi determinada pela porcentagem de recuperação média em 3 níveis de concentração e em triplicata. O grau de recuperação variou de 100,219% a

106,842%, valores que estão dentro das especificações esperadas para matrizes complexas (de 80 a 110%) e com análise de alta sensibilidade (em $\mu\text{g L}^{-1}$).

O estudo estatístico mostra que houve um baixo coeficiente de variação, determinando a homogeneidade dos resultados.

3.2.6 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

Os dados obtidos no teste de recuperação para a amostra Turfa sem adição de padrão no processo de extração foram analisados e encontrou-se pela avaliação da curva de calibração LD e LQ para o método igual a $2,0000 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para amostras de baixa concentração de analito constatou-se um LD teórico de $0,459 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ teórico de $1,529 \mu\text{g L}^{-1}$.

4 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao realizar as extrações e analisar os aspectos físicos dos extratos obtidos observou-se que para a abertura de matrizes orgânicas, que são matrizes complexas, fez-se necessário uma maior agressividade quanto à oxidação da matéria orgânica, ao utilizar HNO_3 e H_2O_2 , além do aumento da temperatura - chegando a 200°C - e tempo de extração - total de 60 minutos. Este tipo de matriz tem alto teor de carbono e é de difícil extração quando comparado às matrizes minerais.

Todas as etapas da validação foram concluídas e apresentadas neste trabalho. Além do trabalho experimental foram realizados os tratamentos estatísticos dos resultados para a validação do método, ou seja, para comprovação de que o método funciona.

A metodologia analítica proposta para determinação e quantificação de arsênio total em amostras de fertilizantes orgânicos utilizando a técnica de extração e solubilização do analito em equipamento de micro-ondas e leitura em espectrômetro de absorção atômica com geração de hidretos pode ser considerada como um método seletivo, exato, preciso, rápido e econômico quando comparado a metodologias em sistemas abertos que não geram resultados em quantificação total do arsênio por sua possível volatilização.

A metodologia desenvolvida mostrou-se reprodutível e linear na faixa de 2,0 a $16,0 \mu\text{gKg}^{-1}$, sendo adequada para a avaliação da qualidade de amostras que contêm arsênio, sendo possível determinar se a amostra está ou não dentro do limite regido pela Instrução Normativa vigente.

Os resultados deste estudo permitirão que o órgão competente, o MAPA, fiscalize as amostras de fertilizantes orgânicos quanto à quantificação do arsênio, atestando se tais amostras estão ou não dentro do limite máximo permitido, bem como as empresas na realização do controle de qualidade de seus produtos na industrialização deste consumível agrícola.

Esta metodologia será proposta em consulta pública para ser inclusa no Manual de Metodologias Analíticas Oficiais do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento que rege os Laboratórios Nacionais Agropecuários de todo o Brasil.

REFERÊNCIAS

ABREU, M.F. *Extração e determinação simultânea por emissão em plasma de nutrientes e elementos tóxicos em amostras de interesse agrônomo*. Tese de Doutorado. UEC. Campinas – SP, 1997. Disponível em: < <http://www.biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha35043.htm> >. Acesso em: 08 ago 2016.

ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. *Principais indicadores do setor de fertilizantes*. Disponível em: < <http://www.anda.org.br/home.aspx> >. Acesso em 04 ago 2016.

ANDERSON, R. *Sample Pretreatment and Separation*. Analytical Chemistry by Open Learning. Chichester: John Wiley & Sons, 632 p., 1997.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Resolução RE nº 899*, 2003. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br/> >. Acesso em: 13 ago 2016.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2007. Toxicological profile for Arsenic. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Disponível em: < <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=22&tid=3#bookmark16> >. Acesso em: 16 ago 2016.

Automação Analítica. *Forno Extrator Micro-ondas*. 2016, São Paulo. Disponível em: < http://www.autoanalitica.com.br/index.php?option=com_k2&view=itemlist&task=category&id=8:extratores-de-amostras&Itemid=3 >. Acesso em: 07 set 2016.

BARRA, C.M.; SANTELLI, R.E.; ABRÃO, J.J. & DE LA GUARDIA, M. *Especiação de arsênio – uma revisão*. Química Nova, 23:58-70, 2000. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2145.pdf> >. Acesso em: 27 jul 2016.

CAMPOS, M.L.; GUILHERME, L.R.G.; VISIOLLI, E.; ANTUNES, A. S.; CURI, N.; MARQUES, J.J.; SILVA, M.L.N. *Força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de arsênio em latossolos brasileiros*. Pesq. agropec. bras. [online]. 2006, vol.41, n.3, pp. 457-460. ISSN 0100-204X. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/pab/v41n3/29117.pdf> >. Acesso em: 27 ago 2016.

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; CANELLAS, L. P.; RIBEIRO, L. P.; BENITES, V. M.; SANTOS, G. A. *Soil organic matter and fertility of anthropogenic dark earths (terra preta de índio) in the brazilian amazon basin*. Rev. Bras. Ci. Solo, 33:85-93, 2009. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832009000100009 >. Acesso em: 23 ago 2016.

ICH – International Conference on Harmonisation. *Validation of Analytical Procedures: Definitions and Terminology*. Q2A, 1995. Disponível em: < <http://www.ich.org/> >. Acesso em: 18 out 2016.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos*. DOQ-CGCRE-008, 2003. Disponível em: < <http://www.inmetro.gov.br/> >. Acesso em: 10 jul 2016.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos analíticos. *DOQ-CGCRE-008*, Revisão 4, 2011. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/>>. Acesso em: 11 ago 2016.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. *Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia*. 2ª ed., 2000. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/>>. Acesso em: 11 ago 2016.

ISHERWOOD, K.F. *Mineral Fertilizer Use and the Environment*. IFA. ISBN: 2-9506299-3-8. Paris, 2000. Disponível em: <<http://globalpnetwork.net/>>. Acesso em: 17 jun 2016.

KONONOVA, M.M. *Matéria orgânica Del suelo; su naturaleza, propiedades y métodos de investigación*. Barcelona, Oikos-tau, 365p. 1982.

LANAGRO-GO Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás. IT UGQ-005 Validação intralaboratorial de métodos de ensaio. Goiânia, 2010.

LOPES, M.P.S. *Compostagem caseira de lixo orgânico doméstico*. Disponível em: <<http://www.cenedcursos.com.br/compostagem-lixo-organico-domestico.html>>. Acesso em: 06 ago 2016.

MACHADO, F. R. P. *Contribuição para o desenvolvimento de metodologia analítica aplicada à determinação de arsénio em águas superficiais. Caso de estudo: Bacias hidrográficas do Tejo e Ribeiras do Oeste*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Gestão da Água. Monte de Caparica, 2010. Disponível em: <https://run.unl.pt/bitstream/10362/5019/1/Machado_2010.pdf>. Acesso em: 11 ago 2016.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. IN SDA N°. 27/2006 alterada pela IN SDA N° 7 de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016. *Normas sobre limites máximos de contaminantes admitidos em fertilizantes orgânicos*. Brasília, 2006. Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br>>. Acesso em: 10 jul 2016.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *IN SDA N°. 25/2009: Normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura*. Diário Oficial da União, 28/07/2009, seção 1. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 23 jul 2016.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto 4.954 de 14/01/2004 alterado pelo Decreto 8.059 de 26/07/2013. *Inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura*. Brasília, 2004. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 23 jul 2016.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária – SDA. Coordenação Geral de Apoio Laboratorial – CGAL. IN SDA N° 24/2007: *Manual de Métodos Analíticos Oficiais: Fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos*. Brasília, 2007. 146 p. Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br>>. Acesso em: 10 jul 2016.

OLIVEIRA, E. A. B.; Avaliação de método alternativo para extração e fracionamento de substâncias húmicas em fertilizantes orgânicos. Dissertação de mestrado. Instituto Agronômico. Campinas - SP, 2011.

PHARMACOPEIA – United States Pharmacopeia Convention. *Validation of Compendial Methods*. US Pharmacopeia 24:1225, Rockville, 1999. Disponível em: <http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_c1225.html>. Acesso em: 07 ago 2016.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*. Quím. Nova, Vol. 27, Nº 5, p. 771-780, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 17 ago 2016.

SISINNO, C. L. S.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. *Princípios de toxicologia ambiental. Fundamentos da Toxicologia Ambiental: Arsênio*. Ed. Interciência. Rio de Janeiro, 2013.

SOBRINHO, T.J.S.P.; SILVA, C.H.T.P.; NASCIMENTO, J.E.; MONTEIRO, J.M.; ALBUQUERQUE, U.P.; AMORIM, E.L.C. *Validação de metodologia espectrofotométrica para quantificação dos flavonoides de Bauhinia cheilantha (Bongard) Steudel*. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, vol. 44; nº 4, p. 683-689, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 07 set 2016.

TAKASE, I.; PEREIRA, H.B.; LUNA, A.S.; GRINBERG, P. & CAMPOS, R.C. *A geração química de vapor em espectrometria atômica*. Química Nova, 25:1132-1144, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 17 ago 2016.

TAVARES, M.F.F.; HABERLI Jr., C. *O mercado de fertilizantes no Brasil e as influências mundiais*. Central de Cases. ESPM, 2011. Disponível em: <<http://www2.espm.br/sites/default/files/fertilizantes.pdf>>. Acesso em: 11 ago 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA, SW-846: *Test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods*. Office of solid Waste, US. Washington, DC: Environmental Protection Agency, 2014. p.1-20. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 07 set 2016.

VAREJÃO, E.V.V.; BELLATO, C.R.; MELLO, J.W.V.; FONTES, M.P.F. *Otimização das condições de pré-redução do Ar(V) em extratos do método BCR para quantificação de As por HG-AAS*. Revista Brasileira de Ciência do Sol, 33:875-883, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 19 jul 2016.

WHO – World Health Organization. *Arsenic*. Fact sheet nº 372, 2012. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>>. Acesso em: 18 jul 2016.

WHO – World Health Organization. *Expert Committee on Specifications for Pharmaceutical Preparations*. Thirty-second report, WHO Technical Report Series, Nº 823, Geneva, 1992. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/>>. Acesso em: 18 jul 2016.

Resumo do Currículo Lattes

Endereço para acessar (<<http://lattes.cnpq.br/5641660851586113>>)

Graduada em Tecnologia em Processos Químicos. Mestranda do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. Pesquisadora através do Programa de Mestrado no Projeto de Pesquisa: Desenvolvimento de Metodologia Analítica para Determinação de Arsênio em Insumos Agrícolas Organominerais. Pesquisa em desenvolvimento pelo executor IFG (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás) em parceria com o Laboratório Nacional Agropecuário de Goiás do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (LANAGRO-GO / MAPA). Bolsista/pesquisadora no projeto de P&D Biogás Redutor de Cana Energia para Redução de Minérios Lateríticos (FAPEG-IFG-Votorantim Metais VM).

APÊNDICE A – FLUXOGRAMA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO EM FORNO MICRO-ONDAS COM PRÉ-REDUÇÃO E DETECÇÃO EM ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERADOR DE HIDRETOS PARA O CONTAMINANTE ARSÊNIO

