

Avaliação dos procedimentos USEPA 3051 e 3052 para a determinação de As, Cd, Cr, Hg, Ni e Pb em fertilizantes minerais por ICP OES

Gislayne A. R. Kelmer^{1,*}(PG), Alexandre M. Fioroto¹ (PG), Maria J. A. Armelin² (PQ), Pedro V. Oliveira¹ (PQ) *gislayne@iq.usp.br.

¹ Instituto de Química, Universidade de São Paulo (IQ-USP), São Paulo, Brasil.

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, Brasil.

Palavras Chave: Fertilizantes minerais, ICP OES, INAA

Introdução

Fertilizantes minerais são misturas de compostos inorgânicos extraídos de jazidas minerais e transformados em indústrias químicas. Também podem ser incorporados resíduos de indústrias metalúrgicas e químicas¹. Desta forma, além dos macro e micronutrientes, os fertilizantes podem conter elementos potencialmente tóxicos que poderão ser absorvidos pelas plantas e, consequentemente, pelos seres humanos. Além disso, esses elementos podem ser lixiviados pela água de chuva ou percolados através do solo, causando danos ambientais². Por esse motivo, o controle de qualidade de fertilizantes é de suma importância. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar os procedimentos USEPA 3051 e 3052 para o preparo de amostras de fertilizantes visando as determinações de As, Cd, Cr, Hg, Ni e Pb por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Resultados e Discussão

As condições operacionais do ICP OES foram otimizadas no sentido de obtenção das melhores repetibilidade, estabilidade, robustez e LD, usando os comprimentos de onda (nm): As(I) 189,042; Cd(II) 226,502; Cr(II) 267,716; Hg(I) 184,950; Ni(II) 231,604; Pb(II) 220,353. Uma amostra de Material de Referência Rastreado (MRR), do Laboratório Nacional de Agropecuária (LANAGRO) e um Material de Referência Certificado (SRM 695 – NIST) foram analisados. Para massas de 200 mg foram aplicados os métodos USEPA 3051 (5 mL HNO₃) e USEPA 3052 (1,5 mL HF + 4,5 mL HNO₃), com aquecimento de 175 °C e 210 °C, por 30 min, respectivamente. Os resultados das determinações de Cd, Hg e Ni no SRM 695 (Tabela 1) foram concordantes com os valores certificados a um nível de 95% de confiança (*t-Student*). Para As e Pb, os resultados foram concordantes para USEPA 3051 e 3052, respectivamente. Já para Cr os resultados foram considerados diferentes para os dois procedimentos de preparo de amostras. A amostra MRR foi analisada por esses métodos e por Análise por Ativação Neutrônica (INAA).

	Referência (mg kg ⁻¹)	USEPA3051* (mg kg ⁻¹)	USEPA3052* (mg kg ⁻¹)
As	200 ± 5	164 ± 4,5	172 ± 3
Cd	16,9 ± 0,2	14,3 ± 0,4	14,4 ± 0,6
Cr	244 ± 6	171 ± 8	138 ± 6
Hg	1,955 ± 0,036	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,2
Ni	135 ± 2	138 ± 3,4	167 ± 4
Pb	273 ± 17	208 ± 7	322 ± 5

* Média (n=2) ± desvio padrão

Adições de 2 mg L⁻¹ As, Cr, Pb e Ni, 0,2 mg L⁻¹ Cd e 0,03 mg L⁻¹ Hg antes da aplicação dos procedimentos USEPA ao MRR apresentaram boas recuperações (88% a 106%), atestando ausência de perdas, contaminações e interferências espectrais e de matriz. Na Tabela 2 estão os valores estimados e encontrados pelos diferentes métodos. Para Cd e Pb os valores concordaram a um nível de 95% de confiança com os valores estimados (teste *t-Student*). Para As e Cr os valores não são concordantes por nenhum dos métodos empregados. O Hg obtido por INAA foi maior do que aquele estimado para o MRR.

Tabela 2. Resultados da análise do MRR

	Estimado (mg kg ⁻¹)	USEPA3051 (mg kg ⁻¹)	USEPA3052 (mg kg ⁻¹)	INAA** (mg kg ⁻¹)
As	132±6	67±6	68±1	78±5
Cd	104±2	122±5	90±5	99±29
Cr	50±7	81±4	64±2	208±14
Hg	0,91±0,05	< 0,9 (LQ)	< 0,9 (LQ)	3,6±0,3
Ni	-	219±17	259±7	-
Pb	2325±42	1967±70	2292±53	-

USEPA: Média (n=2) ± desvio padrão; **Média (n=6 ou 9)

Conclusões

Os procedimentos de preparo de amostras apresentaram boas recuperações para a maioria dos elementos no SRM 695. Entretanto, para o MRR, há grandes divergências entre os valores estimados e aqueles obtidos por INAA, para As, Cr e Hg. Considerando que INAA é uma técnica primária e recomendada nas certificações de valores de referências de materiais de referência, será necessária uma investigação mais cuidadosa para confirmar os valores desses elementos.

Agradecimentos

IQ-USP, INCTAA, FAPESP e CNPq.

¹ Rodella, A. A. R. *Bras. Ciênc. Solo*. **2005**, 29, 797-801.

² Otero, N. et al., *Appl. Geochem.* **2005**, 20, 1473-1488.

Tabela 1. Resultados da análise do SRM 695

17^o Encontro Nacional de Química Analítica – Belo Horizonte, 06 a 09 de outubro de 2013.