

# DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLOS ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICROONDAS: ESTRATÉGIA PARA EVITAR A FORMAÇÃO DE FLUORETOS INSOLÚVEIS<sup>(1)</sup>

Edivan Carvalho Vieira<sup>(2)</sup>, Marcos Yassuo Kamogawa<sup>(3)</sup>, Sherlan Guimarães Lemos<sup>(4)</sup>, Joaquim de Araújo Nóbrega<sup>(5)</sup> & Ana Rita de Araújo Nogueira<sup>(6\*)</sup>

## RESUMO

A decomposição de amostras que contêm elevados teores de Si, utilizando mistura com os ácidos nítrico e fluorídrico, pode provocar a precipitação de fluoretos de Al(III), Ca(II), Fe(III) e Mg(II) durante a digestão, impedindo a recuperação total desses elementos. Visando minimizar esse problema, foram testados quatro procedimentos aplicados a diferentes amostras de solos. O procedimento mais eficiente envolveu a decomposição assistida por radiação microondas, seguida pela separação do material sólido residual com elevado teor de Si do sobrenadante ácido. A fração residual foi solubilizada usando HF concentrado e, após complexação com ácido bórico, essa solução foi misturada à fase líquida do digerido. Os teores de metais nos digeridos foram determinados por espectrometria de emissão óptica em plasma induzido (ICP OES) e a exatidão foi demonstrada aplicando o procedimento proposto em amostras provenientes do programa colaborativo International Soil-Analytical Exchange (ISE, Wageningen Agricultural University, Holanda) e em amostra certificada de solo proveniente do National Institute of Standard and Technology (NIST, SRM 2709), que apresentou respectivamente, os seguintes percentuais de recuperação:  $100,0 \pm 2,6$ ;  $99,5 \pm 1,9$ ;  $108,5 \pm 2,7$ ;  $94,6 \pm 8,9$ ;  $92,2 \pm 9,7$ ;  $95,7 \pm 1,8$ ;  $96,7 \pm 2,7$ ;  $95,2 \pm 0,6$ ;  $103,6 \pm 2,6$  e  $96,1 \pm 1,6$  para, Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, V e Zn.

**Termos de indexação:** digestão de solo, ácido fluorídrico, análises de solo, solos.

<sup>(1)</sup> Recebido para publicação em agosto de 2004 e aprovado em maio de 2005.

<sup>(2)</sup> Doutorando do Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Caixa Postal 676. CEP 13560-970 São Carlos (SP). E-mail: edivanvieira@yahoo.com.br

<sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Química, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo – ESALQ/USP. E-mail: kamogawa@esalq.usp.br

<sup>(4)</sup> Doutorando do Departamento de Química, UFSCar. E-mail: sherlan03@yahoo.es

<sup>(5)</sup> Professor do Departamento de Química, UFSCar. E-mail: djan@terra.com.br

<sup>(6)</sup> Pesquisadora da Embrapa Pecuária Sudeste. Caixa Postal 339, CEP 13560-970 São Carlos (SP). E-mail: anarita@cppse.embrapa.br

(\*) Todos os autores são membros do Grupo de Análise Instrumental Aplicada – GAIA.

**SUMMARY:** *MICROWAVE-ASSISTED DECOMPOSITION OF SOIL SAMPLES: STRATEGIES TO AVOID FORMATION OF INSOLUBLE FLUORIDE SALTS*

*The use of pre-mixed nitric and hydrofluoric acids for the decomposition of samples containing high amounts of Si can cause the precipitation of Al(III), Ca(II), Fe(III), and Mg(II) fluorides during digestion, reducing the total recovery of these elements. Four procedures were applied to certified soil samples in an attempt to circumvent this problem. The most efficient procedure was based on microwave-assisted acid digestion decomposition of the samples, followed by separation of the residual silicate compounds. This fraction was solubilized using concentrated HF and the remaining fluoride ions were complexed by adding boric acid. This solution was mixed with the liquid phase of the acid digest. Elemental analysis of the acid digests was performed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The accuracy of the procedure was confirmed by applying it to samples provided by the International Soil-Analytical Exchange (ISE- Wageningen Agricultural University, Netherlands) and to certified soil reference material from the National Institute of Standards & Technology (NIST, SRM 2709). The following elemental recovery (%) was obtained: 100.0 ± 2.6; 99.5 ± 1.9; 108.5 ± 2.7; 94.6 ± 8.9; 92.2 ± 9.7; 95.7 ± 1.8; 96.7 ± 2.7; 95.2 ± 0.6; 103.6 ± 2.6 and 96.1 ± 1.6 for Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, V, and Zn, respectively.*

*Index terms: soil digestion, soil analysis, hydrofluoric acid, soil.*

## INTRODUÇÃO

O crescente avanço tecnológico tem permitido e exigido a determinação de teores cada vez menores de diferentes elementos químicos. Técnicas, tais como: a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), a espectrometria de emissão óptica em plasma induzido ou a espectrometria de massas acoplada a plasma induzido de argônio (ICP OES e ICP-MS, respectivamente), são utilizadas com frequência na determinação de elementos presentes em baixas concentrações, em virtude da alta sensibilidade e adequada exatidão e precisão dos resultados. Essas medidas geralmente requerem adequado pré-tratamento das amostras com a decomposição de compostos orgânicos e a solubilização dos elementos inorgânicos.

A preparação da amostra é a etapa crítica dentro de um protocolo analítico e envolve desde a simples diluição até a decomposição parcial ou total (Agazzi & Pirola, 2000). No final da década de 70, a utilização da radiação microondas (MW) foi proposta como uma estratégia analítica para a decomposição de amostras e, gradualmente, está se tornando uma ferramenta comum no preparo de amostras (Oliveira, 2003). A utilização de frascos resistentes à alta pressão e ácidos oxidantes concentrados proporciona excelentes e rápidas decomposições. A mistura dos ácidos (nítrico e fluorídrico) em frascos reacionais fechados aquecidos por radiação microondas tem sido utilizada eficientemente para a decomposição de materiais foliares, solos, materiais geológicos e tecnológicos (Lamble & Hill, 1998; Krug, 2000; Oliveira, 2003). O íon fluoreto é um eficaz ânion complexante, formando fluoretos estáveis e

fluorcomplexos com vários elementos. Porém, a formação de cristais de fluoretos de íons metálicos prejudica a recuperação de alguns analitos. Para amostras com elevados teores de Ca(II), Mg(II) e terras raras, pode ocorrer a formação de sais insolúveis de fluoreto após o resfriamento do digerido, quando a digestão é realizada em meio de ácido fluorídrico (Langmuir & Fringstad, 1966).

Deve-se enfatizar a necessidade do ácido fluorídrico para a dissolução de materiais que contêm silicatos:



O ácido fluorossilícico pode ser removido na forma de  $\text{SiF}_4$  gasoso, promovendo sua dissolução a quente em sistema aberto com ácido sulfúrico, nítrico ou perclórico:



Os demais constituintes permanecem em solução, com algumas exceções, tais como: As, B, Se, Sb, Ge, Cr, Re, Os e Ru que, para evitar perdas por volatilização, exigem o uso de sistema de destilação apropriado (Krug, 2000).

Diferentes métodos têm sido propostos para decomposição de amostras de solos. A *Environmental Protection Agency - EPA* recomenda dois métodos de preparo: o Método 3051, que emprega digestão microondas em meio com ácido nítrico em frasco de perfluoralcóxi-fluorcarbono (PFA ou TFM) de 120 mL de capacidade, e o Método 3052 que, além de ácido nítrico, emprega o ácido fluorídrico, podendo ainda utilizar outras combinações de reagentes, como ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio.

Yokoyama et al. (1999) avaliaram três procedimentos para a decomposição de rochas silicatadas, empregando ácido fluorídrico em frascos abertos, e verificaram a precipitação de fluoretos de Al(III), Ca(II), Fe(III) e Mg(II) durante a digestão e a consequente co-precipitação dos elementos Rb(I), Sr(II), Y(III), Cs(I), Ba(II), Pb(IV), Th(IV) e U(IV). Esses processos impediram a recuperação quantitativa desses elementos.

Coedo et al. (1998) propuseram a decomposição total de aço empregando duas etapas previamente à determinação de seus componentes por ICP-MS. A primeira etapa consistia na decomposição da amostra com água régia e ácido fluorídrico. Em seguida, era adicionado ácido bórico e iniciada uma nova etapa de aquecimento. A segunda etapa, com ácido bórico, foi necessária para que o íon fluoreto remanescente fosse complexado e para que os sais de fluoreto formados durante a primeira etapa de decomposição, principalmente sais de terras raras, fossem dissolvidos.

Sandroni & Smith (2002) e Sandroni et al. (2003) investigaram a digestão de amostras de solos empregando diferentes misturas ácidas e programas de aquecimento em forno de microondas com cavidade. Ácido nítrico e as misturas  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$  foram estudados. Os teores recuperados variaram de 103,9 a 142,3 % em relação aos valores certificados.

Bettinelli et al. (2000) investigaram a digestão assistida por radiação microondas de amostras de solos e sedimentos em meio de água régia ou da mistura que continha  $\text{HF} + \text{HCl} + \text{HNO}_3$ . A amostra foi deixada em contato com a solução durante 12 h, depois digerida em frascos fechados. Após a digestão,

eram adicionados mais 2 mL de solução saturada de ácido bórico e a amostra era novamente submetida ao aquecimento assistido por radiação microondas. Os teores recuperados variaram de 82 a 114 % em relação aos valores certificados para Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.

Neste trabalho, quatro procedimentos diferentes para a decomposição de amostras de solo foram avaliados. Foram consideradas diferentes alternativas de emprego de misturas ácidas, envolvendo o uso de água régia e ácido fluorídrico, na digestão assistida por radiação microondas, visando evitar a formação de fluoretos insolúveis após a decomposição. A eficiência do método de preparo foi acompanhada a partir das determinações multielementares por espectrometria de emissão óptica em plasma induzido.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Instrumentação

As digestões assistidas por radiação microondas foram realizadas com o emprego de forno Multiwave®, Anton Paar GmbH (Graz, Áustria), em frascos de alta pressão de polietileno modificado (TFM) com volume de 50 mL.

Espectrômetro de emissão óptica em plasma induzido com visão radial (VISTA PRO-CCD, Varian, Mulgrave, Austrália) foi utilizado para as determinações multielementares. As condições de operação do equipamento estão descritas no quadro 1.

**Quadro 1. Descrição e condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica em plasma induzido – ICP OES**

Gerador de frequência (MHz)	40
Modo de observação	radial
Altura de observação (mm)	8
Sistema de difração	Policromador Littrow com grade Echelle
Detector	Dispositivo de carga acoplada (CCD)
Potência de rádio frequência (kW)	1,3
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica
Vazão do gás de geração do plasma ( $\text{L min}^{-1}$ )	15
Vazão do gás auxiliar ( $\text{L min}^{-1}$ )	1,5
Vazão do gás de nebulização ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,6
Replicatas	3
Tempo de integração (s)	10
Elementos e comprimentos de onda (nm)	
Al (I)	396,152
Ba (II)	455,403
Ca (I)	422,673
Cr (I)	357,868
Cu (I)	327,395
Fe (II)	238,204
Mg (I)	383,829
Mn (II)	257,610
V (II)	292,401
Zn (I)	213,857

(I) e (II) linhas atômicas e iônicas, respectivamente.

## Reagentes e soluções

Os seguintes reagentes foram utilizados para a decomposição das amostras: ácido nítrico 65 % v v<sup>-1</sup>, ácido clorídrico 36 % v v<sup>-1</sup>, ácido fluorídrico 36 % v v<sup>-1</sup> e peróxido de hidrogênio 30 % m v<sup>-1</sup> (Merck, Darmstadt, Alemanha) e ácido bórico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Todos os reagentes apresentavam pureza analítica. A partir de soluções-estoque que continham 1.000 mg L<sup>-1</sup> de Al, Ba, Ca, Cu, Cr, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, V e Zn (Tec-Lab, Hexis, Jundiaí-SP, Brasil), foram preparadas soluções de referência mistas nas concentrações de 0,4; 1,0; 2,0 e 4,0 mg L<sup>-1</sup>. Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada e desmineralizada em sistema Milli-Q (Water System, Millipore, Bedford, EUA).

Solução de água régia (ácido nítrico e clorídrico, 1:3 v v<sup>-1</sup>) foi também utilizada entre as alternativas avaliadas para a decomposição das amostras.

## Amostras

Nos estudos, foram empregadas amostras de solo provenientes do National Institute of Standards and Technology (NIST, San Joaquim Soil SRM 2709, Gaithersburg, MD, EUA) e amostras provenientes de programa interlaboratorial de controle de qualidade - International Soil-Analytical Exchange (ISE, 93.2 S2, 93.2 S3, 93.2 S4, 95.1 S3, 95.1 S4, 95.4 S2, 97.4 S3; 98.2 S1 e 98.2 S4, Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University, Holanda). Essas amostras foram escolhidas por conterem valores conhecidos dos elementos a serem determinados no presente estudo.

## Procedimentos de decomposição

Todos os procedimentos implementados visaram seguir ou adaptar métodos já descritos na literatura para decomposição de amostras de solos (EPA-3051; EPA-3052; Bettinelli et al., 2000; Sandroni & Smith, 2002; Sandroni et al., 2003) e propor alternativas para evitar a formação de sais insolúveis de fluoretos. Amostras de solos com os teores conhecidos para os elementos analisados foram empregadas para avaliar a exatidão de cada estratégia.

**Procedimento 1:** Envolveu a decomposição de 100 mg de amostra, com uma mistura composta por 2 mL de água régia e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A decomposição foi efetuada em frascos fechados com aquecimento assistido por radiação microondas. O programa de aquecimento foi implementado em 34 min (Quadro 2). Após resfriamento, a mistura resultante nos frascos de decomposição foi transferida quantitativamente para frascos graduados com volume de 15 mL, sendo o volume ajustado para 10 mL e os compostos silicatados não digeridos separados após centrifugação (3 min, 2.000 rpm). O precipitado foi dissolvido em temperatura ambiente, adicionando-se 1 mL de HF concentrado, e, após dissolução, foram adicionados 500 mg de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para complexação dos fluoretos remanescentes. A mistura resultante foi acrescentada ao sobrenadante recolhido anteriormente (fase líquida do digerido), e o volume foi ajustado para 15 mL com água destilada e deionizada.

**Procedimento 2:** Envolveu a decomposição de 100 mg de amostra com 2 mL de água régia. Na decomposição, empregou-se o programa de aquecimento descrito no quadro 2. Após resfriamento, o precipitado foi dissolvido em temperatura ambiente, adicionando-se 1 mL de HF concentrado e, em seguida, 500 mg de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. O volume foi ajustado para 15 mL com água destilada e deionizada.

**Procedimento 3:** Envolveu a decomposição de 100 mg de amostra com 2 mL de água régia e 1 mL de HF. Na decomposição, empregou-se o programa de aquecimento descrito no quadro 2. Após resfriamento, foram adicionados 500 mg de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. O volume foi ajustado para 15 mL com água destilada e deionizada.

**Procedimento 4:** Envolveu a decomposição de 100 mg de amostra com 2 mL de água régia. Na decomposição, empregou-se o programa de aquecimento descrito no quadro 2. Após resfriamento, o volume foi ajustado para 15 mL com água destilada e deionizada, enquanto as amostras foram deixadas em repouso para decantar o precipitado.

**Quadro 2. Programa de aquecimento em forno de microondas com cavidade e frascos fechados. Temperatura máxima de trabalho: 190 °C**

Etapa	Potência inicial	Tempo	Potência final	Ventilação	Descrição
	W	min	W	%	
1	400	3	400	25	Pré-aquecimento
2	850	6	850	25	Aquecimento
3	1.000	10	1.000	25	Aquecimento
4	0	15	0	100	Resfriamento

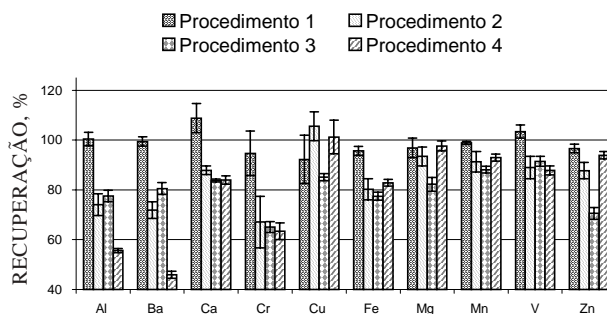
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nos procedimentos adaptados (Procedimentos 2, 3 e 4) ou desenvolvido (Procedimento 1), procurou-se reduzir o volume de reagentes e amostra empregados na decomposição, objetivando a obtenção de máxima eficiência da decomposição, estabelecida a partir da recuperação dos analitos.

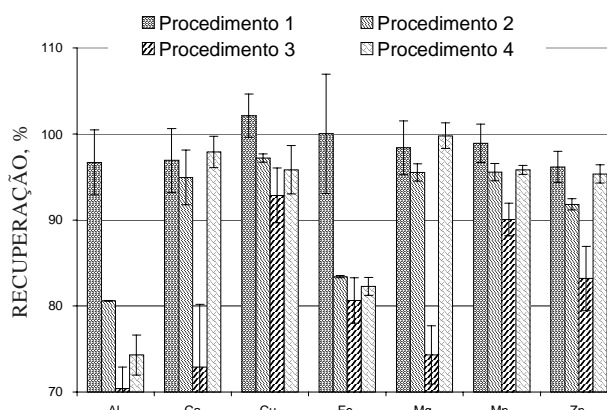
No procedimento 1, a separação das fases (líquida e sólida) foi realizada para a dissolução do material silicatado sólido pelo HF concentrado. No procedimento 2, o HF foi adicionado na mistura resultante da decomposição sem a separação das fases; conseqüentemente, a dissolução foi realizada por HF diluído. No procedimento 3, a decomposição assistida por radiação microondas foi realizada com água régia e ácido fluorídrico já adicionados aos frascos e, no procedimento 4, apenas a água régia foi utilizada na decomposição.

Os métodos recomendados pela *Environmental Protection Agency - EPA* para digestão de amostras de solos e matrizes com elevados teores de silício utilizaram frascos de volume de 120 mL. A quantidade de amostra e reagentes (0,5 g e 10 a 12 mL de ácidos) recomendados para aplicação desses métodos mostrou-se inadequada, quando foram utilizados frascos de decomposição com menor volume, visto que a pressão gerada nos frascos poderia causar explosões. Além disso, a utilização de menores volumes reduziu o desgaste dos frascos, gasto com reagentes puros e geração de resíduos.

Os resultados apresentados nas figuras 1 e 2 mostram que o procedimento 1 foi o mais eficiente para decomposição e recuperação acima de 90 % dos teores certificados para as amostras de solos NIST 2709 e ISE 92.2 S2. Teores maiores que os certificados foram encontrados (109 % de Ca em NIST 2709, por exemplo) e o desvio-padrão relativo maior que 5 % foi observado para alguns metais.



**Figura 1. Proporção de recuperação dos teores de elementos (%) em amostra NIST 2709 submetida aos procedimentos de decomposição 1, 2, 3 e 4. Dados representam percentual recuperado e desvio-padrão (n = 3).**



**Figura 2. Proporção de recuperação dos teores de elementos (%) em amostra ISE 92.2 S2 submetida aos procedimentos de decomposição 1, 2, 3 e 4. Dados representam percentuais recuperados e desvio-padrão (n = 3).**

A decomposição apenas com água régia apresentou recuperação de teores de Cu, Mg, Mn e Zn

**Quadro 3. Teores de Al, Ca, Fe e Mg (%) determinados em 10 amostras de solos submetidas à decomposição, empregando o procedimento 1. Dados representam valor certificado, valor médio e desvio-padrão (n = 3)**

Amostra	Al		Ca		Fe		Mg	
	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado
dag kg <sup>-1</sup>								
NIST 2709	7,50 ± 0,06	7,53 ± 0,2	1,89 ± 0,05	2,05 ± 0,13	3,5 ± 0,11	3,35 ± 0,06	1,51 ± 0,05	1,46 ± 0,04
ISE 93.2 S2	5,51 ± 0,04	5,33 ± 0,2	4,24 ± 0,05	4,10 ± 0,10	3,19 ± 0,05	3,19 ± 0,2	1,11 ± 0,06	1,09 ± 0,03
ISE 93.2 S3	3,64 ± 0,09	3,53 ± 0,11	2,64 ± 0,03	2,65 ± 0,01	1,76 ± 0,05	1,73 ± 0,07	0,57 ± 0,02	0,58 ± 0,01
ISE 93.2 S4	5,75 ± 0,05	5,63 ± 0,2	4,20 ± 0,06	4,08 ± 0,10	3,15 ± 0,08	3,19 ± 0,18	1,13 ± 0,05	1,15 ± 0,03
ISE 95.1 S3	4,25 ± 0,14	4,18 ± 0,42	0,45 ± 0,06	0,51 ± 0,05	1,90 ± 0,03	2,01 ± 0,17	0,30 ± 0,01	0,32 ± 0,03
ISE 95.1 S4	6,48 ± 0,41	6,45 ± 0,04	2,10 ± 0,04	2,06 ± 0,02	5,44 ± 0,11	5,51 ± 0,10	( <sup>1</sup> )	-
ISE 95.4 S2	4,45 ± 0,10	4,32 ± 0,08	2,9 ± 0,17	2,91 ± 0,18	1,95 ± 0,07	1,91 ± 0,07	0,70 ± 0,06	0,70 ± 0,01
ISE 97.4 S3	4,6 ± 0,3	4,62 ± 0,16	0,08 ± 0,02	0,09 ± 0,00	1,95 ± 0,06	1,87 ± 0,08	0,25 ± 0,01	0,27 ± 0,01
ISE 98.2 S1	4,86 ± 0,11	4,62 ± 0,44	2,75 ± 0,11	2,86 ± 0,24	2,67 ± 0,09	2,57 ± 0,08	( <sup>1</sup> )	-
ISE 98.2 S4	6,49 ± 0,1	6,38 ± 0,8	0,67 ± 0,03	0,70 ± 0,06	3,0 ± 0,06	2,86 ± 0,06	( <sup>1</sup> )	-

(<sup>1</sup>) Não há valores certificados.

semelhantes aos teores recuperados pelo procedimento 1. No entanto, para elementos mais difíceis de ser recuperados, como o Al, apenas o procedimento 1 possibilitou a recuperação total de todos os analitos avaliados. Além disso, a recuperação não-quantitativa dos analitos para os procedimentos 2, 3 e 4 foi um indicador da formação dos precipitados de fluoretos no precipitado, resultante da decomposição, os quais levaram à obtenção de resultados inexatos, quando comparados aos teores certificados da amostra. Para comprovar a exatidão do procedimento 1, foram analisadas 10 amostras de solos cujos valores conhecidos e recuperados para os analitos avaliados são apresentados nos quadros 3, 4 e 5.

O procedimento desenvolvido (procedimento 1) promoveu a formação de uma fase líquida composta por sais solúveis de nitrato e de uma fase sólida formada por compostos silicatados não digeridos. A formação de fluoretos insolúveis foi evitada pela separação por centrifugação do sobrenadante, tendo sido o ácido fluorídrico adicionado apenas ao sólido residual resultante após a digestão. A perda de compostos voláteis de Cr, relatada por Krug (2000),

quando a dissolução foi realizada por misturas ácidas e a quente em sistema aberto, não foi observada, visto que o ácido fluorídrico foi adicionado apenas no precipitado e a dissolução foi realizada em temperatura ambiente.

Os principais elementos formadores de fluoretos insolúveis, p.e. Ca(II) e Mg(II), estavam presentes no sobrenadante em concentrações que variavam de 900 a 41.000 mg L<sup>-1</sup>, para o Ca(II), e de 2.700 a 14.600 mg L<sup>-1</sup>, para o Mg(II) (Quadro 3), essas concentrações foram suficientemente elevadas para causar a precipitação em presença do íon fluoreto, como observado pelas solubilidades de 90,5 e 13,4 mg L<sup>-1</sup> para CaF<sub>2</sub> e MgF<sub>2</sub>, respectivamente (Bard, 1970). Além disso, a estratégia permitiu o uso de menor volume de ácidos que deviam agir sobre massa menor de precipitado. A complexação do íon fluoreto remanescente com ácido bórico foi necessária não só para evitar a posterior formação de precipitados, mas também para adequar a solução obtida com a instrumentação, evitando o ataque do HF à tocha de quartzo e a outros componentes do sistema de introdução de amostras e interface pré-ótica.

**Quadro 4. Teores de Cu, Mn e Zn determinados em oito amostras de solos submetidas à decomposição, empregando o procedimento 1. Dados representam valor certificado, valor médio e desvio-padrão (n = 3)**

Amostra	Cu		Mn		Zn	
	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado
mg kg <sup>-1</sup>						
NIST 2709	34,6 ± 0,7	31,9 ± 3,1	538 ± 17	512 ± 3,0	103 ± 3	99 ± 1,6
ISE 93.2 S2	97,5 ± 0,34	99,6 ± 2,5	1176 ± 20	1163 ± 26	538 ± 14	517 ± 9
ISE 93.2 S3	10,1 ± 0,02	( <sup>1</sup> )	510 ± 19	499 ± 27	69 ± 9	67 ± 0,88
ISE 93.2 S4	98,5 ± 0,52	104 ± 5	1164 ± 15	1172 ± 65	525 ± 15	523 ± 15
ISE 95.1 S3	12,2 ± 0,23	( <sup>1</sup> )	904 ± 24	932 ± 41	67 ± 6,7	72 ± 5
ISE 95.1 S4	58 ± 0,64	61 ± 4	2578 ± 122	2525 ± 58	111 ± 15,6	108 ± 0,1
ISE 95.4 S2	24,0 ± 0,16	21 ± 0,76	791 ± 40	785 ± 19	219 ± 17,5	216 ± 1,8
ISE 97.4 S3	7,13 ± 0,87	( <sup>1</sup> )	468 ± 12	465 ± 21	31,1 ± 1,94	32,4 ± 6,0

(<sup>1</sup>) Valores abaixo dos limites de quantificação do equipamento que foram iguais a 0,03; 0,02; 0,16; 0,19; 0,12; 0,04; 0,08; 0,06; 0,03 e 0,09 mg.kg<sup>-1</sup> para o Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, V e Zn, respectivamente.

**Quadro 5. Teores Ba, Cr e V determinados em três amostras de solos submetidas à decomposição, empregando o procedimento 1. Dados representam valor certificado, valor médio e desvio-padrão (n = 3)**

Amostra	Ba		Cr		V	
	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado
mg kg <sup>-1</sup>						
NIST 2709	968 ± 40	963 ± 18	130 ± 4	123 ± 11	112 ± 5,0	116 ± 3,0
ISE 98.2 S1	378 ± 7	432 ± 58	101 ± 9	96 ± 3	68 ± 4,3	72 ± 2,6
ISE 98.2 S4	606 ± 22	690 ± 83	97 ± 5	94 ± 5	74 ± 6	79 ± 2,4

## CONCLUSÕES

1. O procedimento proposto envolveu apenas um ciclo de digestão assistido por radiação microondas, evitando, assim, desgaste dos frascos reacionais e excessivo consumo de tempo para o preparo das amostras.

2. A separação entre o precipitado e o sobrenadante e a posterior solubilização dos compostos silicatados em temperatura ambiente evitaram a formação de sais insolúveis de fluoretos observada quando a adição de HF ocorreu no início do processo de decomposição ou mesmo após a decomposição, e evitou a perda de compostos voláteis. Isso possibilitou a determinação elementar com exatidão e precisão, demonstrando a aplicabilidade do procedimento para diferentes tipos de solo.

## LITERATURA CITADA

- AGAZZI, A. & PIROLA, C. Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation. *Microchem. J.*, 67:337-341, 2000.
- BARD, A.J. Equilibrio químico. Madrid, Ediciones del Castillo, 1970. 222p.
- BETTINELLI, M.; BEONE, G.M.; SPEZIA, S. & BAFFI, C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Anal. Chim. Acta*, 424:289-296, 2000.
- COEDO, A.G.; DORADO, M.T.; PADILLA, I. & ALGUACIL, F.J. Use of boric acid to improve the microwave-assisted dissolution process to determine fluoride forming elements in steel by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13:1193-1197, 1998.
- KRUG, F.J., ed. Métodos de decomposição de amostras. In: WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 3., São Carlos, 2000. 149p.
- LAMBLE, K.J. & HILL, S.J. Microwave digestion procedures for environmental matrices. *Analyst*, 123:103R-133R, 1998.
- LANGMUIHR, F.J. & FRINGSTAD, K. An investigation of the composition of the precipitates formed by the decomposition of the composition of silicate rocks in 38-40 % hydrofluoric acid. *Anal. Chim. Acta*, 35:131-135, 1966.
- EPA-3051. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051.pdf>>. Acesso em 19 fev. 2004.
- EPA-3052. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3052.pdf>>. Acesso em 19 fev. 2004.
- OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14:174-182, 2003.
- SANDRONI, V. & SMITH, C.M.M. Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 468:335-344, 2002.
- SANDRONI, V.; SMITH, C.M.M. & DONAVAN, A. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. *Talanta*, 60:715-723, 2003.
- YOKOYAMA, T.; MAKISHIMA, A. & NAKAMURA, E. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chem. Geol.*, 157:175-187, 1999.