BOLETIM DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO

187

ISSN 1678-1961
Dezembro / 2023

Avaliação da eficácia de soluções diluídas de ácido nítrico na digestão nitroperclórica de amostras de tecido vegetal

Embrapa

ISSN 1678-1961
Dezembro/2023

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Tabuleiros Costeiros
Ministério da Agricultura e Pecuária

BOLETIM DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO 187

Avaliação da eficácia de soluções diluídas de ácido nítrico na digestão nitroperclórica de amostras de tecido vegetal

Robson Dantas Viana
Ricardo Coelho de Sousa

Embrapa Tabuleiros Costeiros
Aracaju, SE
2023

Embrapa Tabuleiros Costeiros
Av. Gov. Paulo Barreto de Menezes, nº 3250
CEP 49025-040, Aracaju, SE
Fone: +55 (79) 4009-1300
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Unidade responsável pelo conteúdo e edição:

Embrapa Tabuleiros Costeiros

Comitê Local de Publicações
da Unidade Responsável

Presidente
Viviane Talamini

Secretária-Executiva
Ana da Silva Lédo

Membros
Aldomário Santo Negrisoli Júnior, Ana Veruska Cruz da Silva Muniz, Angela Puchnick Legat, Elio Cesar Guzzo, Fabio Enrique Torresan, Josué Francisco da Silva Junior, Julio Roberto Araujo de Amorim, Emiliano Fernandes Nassau Costa, Renata da Silva Lopes de Santana

Supervisão editorial e editoração eletrônica
Aline Gonçalves Moura

Normalização bibliográfica
Josete Cunha Melo

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Foto da capa
XXXX

1ª edição
Publicação digital - PDF (2023)

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Tabuleiros Costeiros

Viana, Robson Dantas.

Avaliação da eficácia de soluções diluídas de ácido nítrico na digestão nitroperclórica de amostras de tecido vegetal / Robson Dantas Viana e Ricardo Coelho de Sousa . – Aracaju : Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2023.

22p. : il. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Tabuleiros Costeiros, ISSN 1678-1961; 187).

1. Análise foliar. 2. Nutrição vegetal. 3. Tecido vegetal. 4. Planta. I. Sousa, Ricardo Coelho de. II. Título. III. Série.

CDD (21. ed.) 631.41

Josete Cunha Melo (CRB-5/1383)

© Embrapa, 2023

Sumário

Resumo 4

Abstract 5

Introdução.....6

Material e Métodos 10

Resultados e Discussão 16

Conclusões.....19

Agradecimentos.....19

Referências 20

Avaliação da eficácia de soluções diluídas de ácido nítrico na digestão nitroperclórica de amostras de tecido vegetal

Robson Dantas Viana[1]

Ricardo Coelho de Sousa[2]

Resumo – A análise foliar é a uma técnica extremamente importante para aumentar a produtividade das áreas cultivadas e, portanto, atender a demanda crescente por alimentos. Consiste na quantificação do teor de nutrientes em tecidos vegetais, possibilitando a avaliação de desiquilíbrios nutricionais das culturas agrícolas e, por conseguinte, permite ações de correção nutricional, visando maior produtividade. O método mais empregado de extração total de nutrientes em amostras de tecido vegetal é a digestão nitroperclórica a qual emprega os ácidos, nítrico e perclórico, ambos concentrados e na proporção 3:1 (v/v). Visando reduzir o consumo de reagentes, o presente trabalho avaliou a eficiência de soluções diluídas nas concentrações de10 mol/L, 12 mol/L e 14 mol/L de ácido nítrico na composição da mistura com ácido perclórico para a extração de nutrientes em amostras de cana de açúcar, coqueiro, laranja, milho e moringa. Os resultados revelaram que todas as soluções de ácido nítrico foram eficientes na extração dos elementos K, Ca, Mg, P, S, Cu, Fe, Mn e Zn nas amostras. O emprego da solução de ácido nítrico a 10 mol/L representa uma redução de 39% deste insumo, quando comparado ao método clássico.

Termos para indexação: análise foliar, nutrição vegetal, ácido nítrico.

---

[1] Engenheiro Quimico, mestre em Química, analista da Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju, SE.

[2] Engenheiro Mecânico, mestre em Engenharia Mecânica, analista da Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju, SE.

Assessment of the effectiveness of diluted solutions of nitric acid in the nitroperchloric digestion of plant tissue samples

Abstract – Foliar analysis is an extremely important technique to enhance the productivity of cultivated areas, meeting the growing demand for food. It involves quantifying nutrient content in plant tissues, enabling the assessment of nutritional imbalances in crops and, consequently, facilitating corrective actions for increased productivity. The most commonly used method for total nutrient extraction from plant tissue samples is nitroperchloric digestion, which utilizes concentrated nitric and perchloric acids in a 3:1 (v/v) ratio. In an effort to reduce reagent consumption, this study evaluated the efficiency of diluted solutions with nitric acid concentrations of 10 mol/L, 12 mol/L, and 14 mol/L in combination with perchloric acid for nutrient extraction in samples of sugarcane, coconut trees, oranges, corn, and moringa. The results revealed that all nitric acid solutions were effective in extracting elements such as K, Ca, Mg, P, S, Cu, Fe, Mn, and Zn from the samples. The use of a 10mol/L nitric acid solution represents a 39% reduction in this input compared to the classical method.

Index terms: foliar analysis, nitroperchloric digestion, nitric acid.

Introdução

A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura estima que será necessário aumentar a produção agrícola em 70% até 2050 para atender o crescimento da demanda por alimentos (Gazzoni, 2017).

Como a deficiência ou excesso de nutrientes reduz o crescimento e a produção das culturas agrícolas, a avaliação do seu estado nutricional é, dentre outras, uma ferramenta extremamente importante para aumentar a produtividade das áreas cultivadas.

Está plenamente demonstrado na literatura que a nutrição mineral de plantas têm sido um dos principais indutores no aumento de produtividade das culturas (Boaretto; Natale, 2016).

Há vários métodos para se avaliar o estado nutricional das plantas, sendo os principais pela importância e aplicação prática: a diagnose visual e diagnose foliar (Faquin, 2002).

Na diagnose visual, os sintomas de deficiência ou toxidez de nutriente são avaliados por meio de sinais normalmente apresentados em suas folhas, os quais podem estar relacionados ao excesso ou deficiência de um determinado elemento químico (Moschini et al., 2017).

No entanto, este método de avaliação se aplica apenas quando os sintomas causados pelo nutriente limitante já se manifestaram e como é um método qualitativo não permite o estabelecimento de doses para adubação e correção, além de exigir bastante experiência do profissional com a cultura agrícola específica (Faquin, 2002).

Por outro lado, a diagnose foliar ou análise do tecido vegetal, empregada como instrumento de avaliação do estado nutricional das plantas, se baseia na premissa de existir uma relação entre o fornecimento de nutrientes pelo solo e a concentração destes na planta, e que acréscimos ou decréscimos nas concentrações se relacionam com produções mais altas ou mais baixas, respectivamente (Kurihara et al., 2005).

A parte das plantas mais utilizada na análise foliar é a folha, pois é neste órgão onde ocorre a maioria dos processos fisiológicos e metabólicos, sendo mais suscetíveis às variações de disponibilidade de nutrientes no solo,

tornando-se um indicador do estado nutricional da planta (Malavolta et al., 2006).

A diagnose foliar é um método relativo, isto é, os resultados analíticos de cada nutriente são interpretados comparando-os com valores-padrão ou de referência, previamente tabelados na forma de percentuais ou faixas de nutrientes na folha, resultantes de muita experimentação (Malavolta et al., 1997; Boaretto et al., 2014).

Embora os valores ou faixas de referência sejam parâmetros utilizados até hoje para fins de interpretação dos resultados analíticos dos nutrientes, há outras ferramentas para diagnosticar o estado nutricional das culturas e das frutíferas, tais como DRIS (Diagnosis and Recommendation Integrated System) e CND (Compositional Nutritional Diagnosis), que surgiram com o desenvolvimento e a popularização dos computadores (Boaretto et al., 2016).

A maioria dos elementos que nos interessa analisar nas plantas se encontra em compostos orgânicos, sendo necessário proceder à eliminação desta matriz orgânica por meio de métodos de digestão que usam soluções extratoras compostas por ácidos individuais ou misturas de uma variedade de ácidos ou misturas destes com peróxido de hidrogênio, antes das análises quantitativas (Etchevers; Etchevers, 1980; Malavolta et al., 1997; Bankaji et al., 2023).

Os métodos mais empregados para a eliminação da matéria orgânica em amostras de tecido vegetal são a digestão seca com aquecimento em mufla elétrica e a digestão úmida em recipiente aberto ou fechado, sob aquecimento em bloco digestor com controle de temperatura, ou aquecimento em fornos de micro-ondas com controle de temperatura e pressão (Hoenig; Kersabiec, 1996; Lavilla et al., 1999; Silva, 2009).

Nos procedimentos de oxidação úmida de amostras orgânicas em sistema aberto ou fechado com aquecimento convencional ou por radiação de micro-ondas é garantida pela ação dos ácidos oxidantes, nítrico (HNO_3), sulfúrico (H_2SO_4) e perclórico ($HClO_4$), empregados individualmente (exceto perclórico) ou em combinações desses ácidos em várias proporções ou combinados com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido clorídrico (HCl) (Hoenig, 1995; Krug; Rocha, 2019; Bankaji, 2023).

Em razão do mecanismo de transferência de energia no meio reacional, ocorrendo movimentos moleculares de íons e rotação dos dipolos, causados pela irradiação das micro-ondas, é possível afirmar que a digestão por via úmida assistida por micro-ondas em sistema fechado é o método mais eficiente porque alcança rapidamente maiores temperaturas, garantindo digestões mais seguras com menor risco de contaminação, menor consumo de reagentes e menores perdas de analitos por volatilização, quando comparada aos métodos de digestão em sistema aberto e sob aquecimento condutivo em bloco digestor (Lavilla et al., 1999; Tüzen, 2003; Chemat et al.,2004; Silva, 2009; Krug; Rocha, 2019).

Apesar de os ácidos concentrados serem bastante eficientes nas digestões úmidas, há uma crescente demanda pelo aprimoramento ou revisão dos métodos analíticos, visando obter procedimentos de preparação de amostras mais econômicos, rápidos, exatos, seguros para o analista e que minimizem os impactos negativos ao meio ambiente (Bernardi et al., 2010; Krug; Rocha, 2019).

Em consonância com os princípios da química verde e prevenção da poluição, o uso dos ácidos diluídos nas digestões úmidas de amostras orgânicas tem aumentado, pois reduzem o consumo dos insumos e a geração de resíduos.

Além disso, a redução da concentração dos ácidos gera digeridos que causam menos danos ao sistema de nebulização, quando são usadas técnicas de espectrometria atômica na quantificação de elementos químicos, e causa a diminuição da magnitude do sinal do branco analítico, possibilitando a obtenção de limites de quantificação e detecção menores para o método usado (Krug; Rocha, 2019).

Araújo et al. (2002) publicaram um dos primeiros trabalhos, demonstrado que materiais vegetais podem ser digeridos de forma eficiente em um sistema de micro-ondas em recipiente fechado com o uso de ácidos diluídos.

Esses autores relatam que a viabilidade da utilização das soluções ácidas diluídas decorre tanto da alta pressão quanto da alta temperatura atingida em vasos fechados, pois altas temperaturas causam destruição mais completa da matriz da amostra.

Segundo Krug e Rocha (2019), em sistemas abertos a oxidação completa de amostras orgânicas utilizando somente HNO_3 é difícil ocorrer por conta da sua baixa temperatura de ebulição. Mas, como o seu potencial de oxidação é diretamente proporcional à temperatura, a eficiência de decomposição é aumentada em frascos fechados, pois enquanto em sistemas abertos a temperatura de decomposição e a do seu azeotropo com a água (ca. 121 °C), em sistemas fechados, pode atingir 300 °C.

Na literatura são vastas as aplicações de soluções diluídas de ácido nítrico empregadas de forma satisfatória na digestão de diversas amostras orgânicas assistidas por micro-ondas, visando à determinação multielementar (Araujo et al., 2002; Castro et al., 2009; Barbosa et al., 2015; Pereira Júnior; Dantas, 2016; Tarantino et al., 2017; Santos et al., 2019).

Entretanto, a digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado exige alto investimento financeiro para a aquisição e manutenção de fornos de micro-ondas e também alguma experiência para o manuseio destes equipamentos (Tüzen, 2003).

Embora, geralmente, requeiram constante monitoramento do analista, consumam elevados volumes de reagentes, estejam sujeitos a contaminações e a perdas de elementos voláteis (Azcue; Murdroch, 1994; Lavilla et al., 1999; Silva, 2009), os sistemas abertos de decomposição com mecanismos convencionais de aquecimento por condução e convecção são ainda amplamente empregados por serem facilmente adaptados às rotinas dos laboratórios, apresentam alta frequência analítica e utilizam equipamentos de baixo custo de aquisição e manutenção (Krachler et al., 2002; Pardinho et al., 2018; Krug; Rocha, 2019).

Silva (1999) afirma que a mistura dos ácidos concentrados HNO_3 e $HClO_4$, na proporção 3:1 (v/v), é a mais utilizada na digestão em sistema aberto de amostras de tecido vegetal, sob aquecimento em bloco digestor, sendo aplicável à quase todos os tipos de amostras: folhas, sementes, raízes, caules, cascas e outros.

No entanto, a literatura não reporta a aplicação de misturas nitroperclóricas, tendo em sua composição soluções diluídas de ácido nítrico, na digestão úmida de amostras de tecido vegetal em sistemas abertos e sob aquecimento em bloco digestor.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi comparar a eficácia de três soluções diluídas de ácido nítrico, compondo a mistura nitroperclórica na proporção 3:1 (v/v), em comparação com o método padrão descrito por Silva (1999) em amostras de tecido vegetal de cinco culturas agrícolas e em dois materiais de referência do Programa Interlaboratorial de Análise de Tecido Vegetal (PIATV).

Os ensaios dos macronutrientes P, S, K, Ca e Mg e micronutrientes Cu, Fe, Mn e Zn foram realizados no laboratório de nutrição de plantas da Embrapa Tabuleiros Costeiros utilizando a espectrometria de absorção atômica e molecular.

Material e Métodos

Amostras

Os tecidos vegetais das culturas de cana de açúcar (*Saccharum* sp), coqueiro (*Cocos nucifera* L.), laranja [*Citrus sinensis* (L.) Osb.], milho (*Zea mays* L.) e moringa (*Moringa oleífera* Lam) foram selecionados por representarem mais de 95% das amostras que são analisadas na rotina do laboratório de nutrição plantas da Embrapa Tabuleiros Costeiros, situado em Aracaju - SE.

Por se tratar de ensaios para fins de avalição do estado nutricional das plantas, a amostragem das folhas foi realizada conforme o procedimento de coleta estabelecido na literatura especializada (Silva, 2009; Gomes et al., 2007).

No laboratório, as folhas foram: limpas com algodão embebido em água purificada por osmose reversa (Figura 1A) para remover resíduos superficiais, evitando contaminações; secas a 60 °C até alcançar a massa constante em estufa com circulação forçada de ar e controle de temperatura (Figura 1B) para evitar a degradação enzimática. Em seguida, foram moídas e peneiradas em malha de 1,0 mm no moinho de facas tipo Willey (Figura 1C), visando aumentar a superfície de contato entre a amostra e reagentes químicos para catalisar a digestão nitroperclórica e armazenadas em recipientes plásticos (Figura 1D).

Fotos: Robson Dantas Viana

Figura 1. Preparo das amostras vegetais: lavagem (A); estufa de secagem (B); moinho de facas tipo Willey (C); potes plásticos com amostras moídas(D).

Dois materiais de referência de amostra foliar das culturas de soja (*Glycine max* L.) e acerola (*Malpighia punicifolia* L.), obtidas junto ao Programa Interlaboratorial de Análise de Tecido Vegetal (PIATV) de 2022, foram usados para avaliar a exatidão dos resultados analíticos.

Digestão nitroperclórica (HNO_3/$HClO_4$, 3:1, v/v)

Cinco amostras do laboratório de nutrição de plantas da Embrapa Tabuleiros Costeirose duas amostras do programa PIATV foram submetidas a quatro tratamentos com variação da concentração molar de ácido nítrico na composição da mistura nitroperclórica, conforme apresentado na tabela 1.

As soluções diluídas de 14,0 mol/L, 12,0 mol/L e 10,0 mol/L de HNO_3 foram preparadas a partir da solução concentrada de 69% m/m e densidade 1,50 g/mL que corresponde a 16,4 mol/L.

As misturas nitroperclóricas, na proporção 3:1 (v/v), propostas neste trabalho, foram preparadas com soluções de ácido nítrico nas concentrações de 16,4 mol/L, 14,0 mol/L, 12,0 mol/L e 10,0 mol/L e ácido perclórico concentrado a 72% (m/m).

Tabela 1. Ensaios para avaliação da eficácia de soluções diluídas de ácido nítrico na composição da mistura nitroperclórica para a digestão de amostras de tecido vegetal.

Amostra	Tratamentos											
	HNO_3 (mol/L)											
	16,4			14,0			12,0			10,0		
	Replicata			Replicata			Replicata			Replicata		
Branco	1.1	1.2	1.3	11.1	11.2	11.3	21.1	21.2	21.3	31.1	31.2	31.3
Cana	2.1	2.2	2.3	12.1	12.2	12.3	22.1	22.2	22.3	32.1	32.2	32.3
Coqueiro	3.1	3.2	3.3	13.1	13.2	13,3	23.1	23.2	23.3	33.1	33.2	33.3
Laranja	4.1	4.2	4.3	14.1	14.2	14.3	24.1	24.2	24.3	34.1	34.2	34.3
Milho	5.1	5.2	5.3	15.1	15.2	15.3	25.1	25.2	25.3	35.1	35.2	35.3
Moringa	6.1	6.2	6.3	16.1	16.2	16.3	26.1	26.2	26.3	36.1	36.2	36.3
PIATV 01	7.1	7.2	7.3	17.1	17.2	17.3	27.1	27.2	27.3	37.1	37.2	37.3
PIATV 01	8.1	8.2	8.3	18.1	18.2	18.3	28.1	28.2	28.3	38.1	38.2	38.3
PIATV 02	9.1	9.2	9.3	19.1	19.2	19.3	29.1	29.2	29.3	39.1	39.2	39.3
PIATV 02	10.1	10.2	10.3	20.1	20.2	20.3	30.1	30.2	30.3	40.1	40.2	40.3

Em capela de exaustão, volumes de 6 mL de HNO_3, nas concentrações de 16,4 mol/l, 14 mol/l, 12 mol/l e 10 mol/l,e 2 mL de ácido perclórico a 72% (m/m), foram vertidos nos tubos de digestão contendo 0,5000 g (± 0,0002 g) das amostras.

Para cada tratamento, foram destinados três tubos de digestão para os brancos analíticos, os quais são soluções nitroperclóricas na proporção 3:1 de ácido nítrico e ácido perclórico.

Em bloco digestor analógico para aquecimento de baterias de 40 amostras, as misturas nitroperclóricas e amostras ficaram em repouso por, no mínimo, 12 horas visando a pré-digestão da matéria orgânica a frio, diminuindo o risco de explosão quando se iniciar o processo de aquecimento.

Após a pré-digestão, as amostras foram submetidas a aquecimento lento até 204 °C em bloco digestor com controle de temperatura, adotando-se a seguinte programação de aquecimento: digestão a temperatura de 50 °C por 30 min; temperatura a 80 °C por 30 min; temperatura a 100 °C por 30 min; temperatura a 120 °C por 30 min; a temperatura a 150 °C por 30 min; temperatura a 180 °C por 30 min; temperatura a 204 °C até obter digeridos límpidos; desligou-se o bloco digestor e deixou os tubos esfriarem até a temperatura ambiente.

Na figura 2 são apresentados, nos tubos de digestão, os extratos líquidos límpidos das amostras de tecido vegetal, obtidos após a mineralização nitropeclórica com diferentes concentrações de HNO_3 conforme os ensaios: 1.1 a 10.1 (16,4 mol/L); 11.1 a 20.1 (14,0 mol/L); 21.1 a 30.1 (12,0 mol/L); 31.1 a 40.1 (10,0 mol/L).

Fotos: Robson Dantas Viana

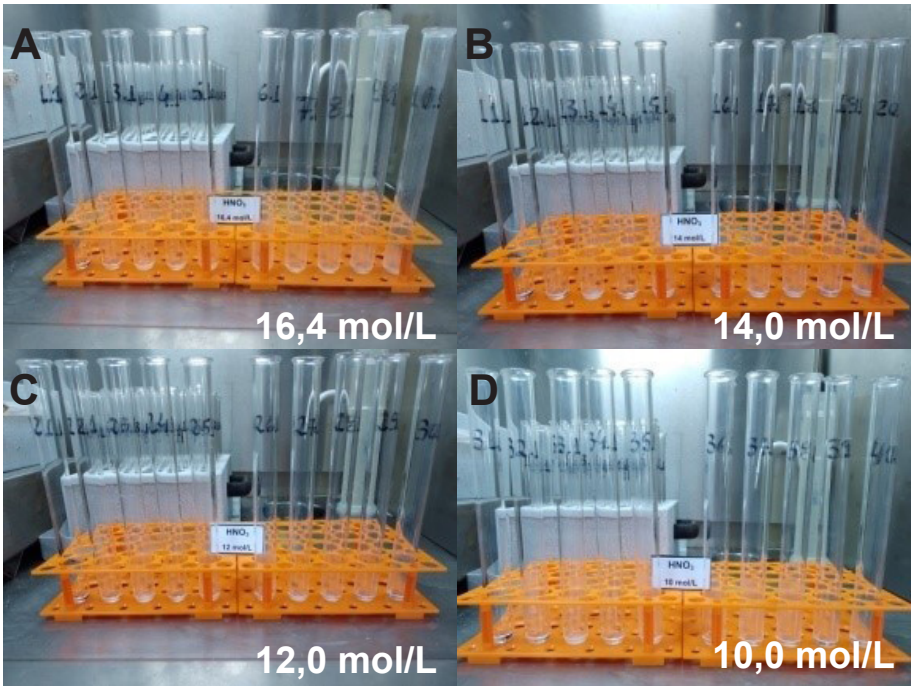

Figura 2. Extratos líquidos obtidos após os ensaios: 1.1 a 10.1 (A); 11.1 a 20.1 (B); 21.1 a 30.1 (C) e 31.1 a 40.1 (D).

Em seguida, os digeridos límpidos foram submetidos à filtração a quente com água ultrapura, sendo recebidos em balões de 25 mL, que, após alcançarem a temperatura ambiente, foram avolumados com água até a marca da aferição.

Com o objetivo de facilitar a coleta de alíquotas dos digeridos ácidos por meio de pipetas automáticas de 500 µL a 5000 µL, utilizadas nas diluições dos macronutrientes, as amostra dos balões foram transferidas para frascos de vidro com tampa.

Ensaios analíticos

Os teores totais de K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados no espectrofotômetro de absorção atômica, modelo SpectrAA 55B Varian (Figura 3), com atomização por chama ar-acetileno.

Foto: Robson Dantas Viana

Figura 3. Espectrofotômetro de absorção atômica, modelo SpectrAA 55B (Varian).

O método amarelo-de-vanadato foi utilizado na quantificação do P cujo princípio baseia-se no fato de que o ânion H_2PO_4- reage com MoO_4^{2-} e VO_3^{2-}, em meio ácido, formando um complexo de coloração amarela de intensidade proporcional ao teor de P, absorvendo a luz na região de 420 nm (Silva, 2009).

O S foi dosado pelo método da turbidimetria de sulfato de bário. Por este método, o enxofre na forma de SO_4^{2-} reage em presença do Ba^{2+} formando um precipitado branco cuja turvação é proporcional à concentração de enxofre.

Os ensaios de P e S foram conduzidos no Espectrofotômetro de absorção molecular, modelo GENESYS 10S UV-Vis, Thermo Scientific (Figura 4).

Foto: Robson Dantas Viana

Figura 4. Espectrofotômetro de absorção molecular, modelo GENESYS 10S UV-Vis (ThermoScientific).

Análise estatística

O delineamento experimental inteiramente casualizado foi utilizado para cada cultura com quatro tratamentos, compostos por variações da concentração do ácido nítrico, e três repetições.

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), por meio do teste F e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro, utilizando-se do aplicativo informático SISVAR.

Resultados e Discussão

Em todos os tratamentos, os digeridos ácidos obtidos, após as digestões, não apresentaram coloração (figura 2), sendo possível afirmar que a matéria orgânica da matriz vegetal foi eliminada, independentemente da concentração de HNO_3. Se a digestão fosse incompleta poderia apresentar substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas que afetariam as determinações por espectrofotometria de absorção molecular dos nutrientes P e S a 420 nm.

Na tabela 2 são apresentados os resultados de K, Ca, Mg, P, S, Cu, Fe, Mn e Zn de amostras das culturas de cana de açúcar, coqueiro, laranja, milho e moringa submetidas ao procedimento padrão de digestão de amostras com solução de ácido a 16,4 mol/L e a três procedimentos propostos, utilizando concentrações de 14 mol/L, 12 mol/L e 10 mol/L.

Tabela 2. Teores totais de macro e micronutrientes nas amostras do laboratório, submetidas aos tratamentos com soluções de ácido nítrico.

Amostra	Tratamento com HNO_3 (mol/L)	Teores								
		HNO_3 (mol/L)								
		P	S	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn
		(g/kg)						(mg/kg)		
Cana	16,4	1,566a	1,192a	11,953a	2,001a	1,169aa	3,683a	65,683a	6,950a	10,517a
	14,0	1,577a	1,274a	11,652a	2,033a	1,183a	3,783a	62,833a	6,817a	10,183a
	12,0	1,596a	1,166a	11,979a	2,178a	1,203aa	4,000aa	60,883a	6,533a	10,333a
	10,0	1,609a	1,340a	11,370a	2,374a	1,244a	3,885a	62,967a	6,633a	10,212a
Coqueiro	16,4	1,117a	1,192a	11,645a	3,732a	2,613a	3,333a	44,367a	139,567a	11,500a
	14,0	1,149a	1,255a	9,838a	3,356a	2,248a	3,475a	47,767a	133,317a	11,967a
	12,0	1,133a	1,192a	9,652a	3,324a	2,251a	3,333a	42,767a	140,617a	9,750a
	10,0	1,080a	1,250a	10,221a	3,228a	2,605a	3,478a	47,567a	134,067a	10,545a
Laranja	16,4	1,321a	2,989a	13,730a	37,433a	3,907a	5,250a	90,483a	12,583a	16,117a
	14,0	1,422a	3,146a	12,736a	35,115a	3,492a	5,633a	94,500a	13,733a	16,767a
	12,0	1,386a	3,035a	13,997a	39,480a	3,956a	5,417a	97,250a	13,867a	15,750a
	10,0	1,393a	3,071a	13,105a	37,394a	4,003a	5,678a	92,600a	12,717a	17,445a
Milho	16,4	2,477a	1,350a	20,825a	3,467a	2,127a	8,467a	73,033a	32,683a	15,383a
	14,0	2,444a	1,344a	19,810a	3,412a	2,558a	8,017a	72,750a	32,600a	14,717a
	12,0	2,455a	1,143a	21,076a	3,219a	2,762a	8,433a	76,900a	33,367a	15,283a
	10,0	2,454a	1,261a	23,162a	3,583a	2,423a	8,518a	70,717a	33,033a	14,912a
Moringa	16,4	2,501a	5,190a	22,692a	7,813a	3,092a	4,350a	165,117a	36,783a	18,117a
	14,0	2,501a	4,832a	19,968a	8,077a	2,602a	4,450a	166,033a	37,483a	17,867a
	12,0	2,428a	4,965a	24,466a	7,913a	2,505a	4,183a	154,800a	35,917a	17,050a
	10,0	2,500a	4,371a	25,507a	8,663a	2,813a	4,285a	163,783a	35,833a	16,595a

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna para cada cultura não diferem entre si pelo teste de Tukey à 5% de significância. Valores médios obtidos em triplicata.

Os resultados indicam para todas as cinco culturas de plantas que não houve diferenças significativas (teste “t” a 5%) entre os teores extraídos de K, Ca, Mg, P, S, Cu, Fe, Mn e Zn pelos métodos propostos (10 mol/L, 12 mol/L e 14 mol/L de ácido nítrico) e o método padrão que emprega 16 mol/L de nítrico na mistura nitroperclórica).

Com o objetivo de avaliar a exatidão dos ensaios para dar credibilidade aos resultados, duas amostras do controle de qualidade do programa interlaboratorial de tecido vegetal – PIATV, ano 2022, foram submetidas aos mesmos tratamentos empregados nas cinco amostras das culturas agrícolas estudadas cujos resultados são apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Teores totais de macro e micronutrientes nas amostras do PIATV submetidas a quatro tratamentos de digestão nitroperclórica com variação na concentração molar de HNO_3.

Amostra	Tratamento com HNO_3 (mol/L)	Teores								
		HNO_3 (mol/L)								
		P	S	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn
		(g/kg)						(mg/kg)		
Soja	**16,4**	2,347	2,909	25,465	6,953	2,038	6,075	140,750	127,425	33,025
	14,0	2,194	2,657	20,855	6,590	2,295	5,200	122,125	119,425	29,975
	12,0	2,365	2,893	22,153	6,635	2,145	5,350	140,550	127,600	33,275
	10,0	2,189	2,614	22,205	7,408	2,115	5,380	121,700	120,250	29,225
Acerola	**16,4**	1,925	3,548	17,513	40,188	9,725	6,275	165,050	31,750	21,550
	14,0	1,814	2,658	15,810	37,630	9,198	5,575	166,050	30,100	18,200
	12,0	1,770	3,237	15,195	36,558	7,473	5,500	162,975	29,675	18,050
	10,0	1,846	3,398	15,360	37,903	9,860	5,830	168,275	28,925	18,575

Valores médios obtidos em duplicata.

Comparando os teores de P, S, K, Ca, Mg, Cu, Fe,Mn e Zn das amostras do PIATV com as faixas de concentração de referência, (tabela 4), conclui-se que todos os resultados estão dentro das faixas das espécies de referência, comprovando a eficácia de todos os tratamentos.

Tabela 4. Faixas de referências estabelecidas pelo PIATV 2021/2022 para as amostras PIATV 01 (Soja) e PIATV 02 (Acerola).

Amostra	Faixa de referência								
	P	S	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn
	(g kg^{-1})					(mg kg^{-1})			
Soja	2,38± 0,38	2,33± 0,66	23,96± 4,04	7,65± 1,21	2,24± 0,35	6,33± 2,51	160,09± 48,12	130,13± 25,21	34,25± 7,70
Acerola	2,03± 0,35	3,11± 0,95	17,84± 2,77	42,57± 11,07	9,71± 2,27	6,12± 2,03	188,09± 45,81	33,65± 9,93	20,36± 5,62

Valores médios obtidos em duplicata.

Conclusões

A limpidez do extrato de todas as amostras comprova que a matéria orgânica foi destruída e que, portanto, a redução nas concentrações do ácido nítrico não comprometeu a eficácia do processo de mineralização ácida, quando comparado com o método padrão.

Considerando os resultados da análise estatística e a comprovação da exatidão, é possível afirmar que a mistura nitroperclórica com 10 mol/L HNO_3 pode ser utilizada para a mineralização das amostras das culturas estuadas e quantificação de K, Ca, Mg, P, S, Cu, Fe, Mn e Zn.

A utilização da mistura nitroperclórica com 10 mol/L HNO_3, resulta em redução de 39% do volumedeste ácido, quando comparado com a mistura nitroperclórica padrão.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos colegas Antônio Fernando de Oliveira e Inacio Roque de Andrade Junior pela parceria nos ensaios analíticos e análise estatística.

Referências

ARAÚJO, G. C. L; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R. A; NÓBREGA, J. A. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, 2002.

AZCUE, J.; MUDROCH, A. Comparison of different washing, ashing and digestion methods for the analysis of trace elements in vegetation. **International Journal of Analytical Chemistry**. v. 12, p. 211- 221, 1994.

BANKAJI, I.; KOUKI, R.; DRIDI, N.; FERREIRA, R.; HIDOURI, S.; DUARTE, B.; SLEIMI, N.; CAÇADOR, I. Comparison of digestion methods using atomic absorption spectrometry for the determination of metal levels in plants. **Separations**, v. 10, n. 40, 2023.

BARBOSA, J. T. P.; SANTOS, C. M.; PERALVA, V. N.; FLORES, E. M.; KORN, M.; NÓBREGA, J. A.; KORN, M. G. A. Microwave-assisted diluted acid digestion for trace elements analysis of edible soybean products. **Food Chemistry**, v. 175, p. 212-217, 2015.

BERNARDI, A. C. de C.; OKA, S. H.; SOUZA, G. B. de. Comparação de técnicas analíticas para a extração de potássio de amostras de tecido vegetal com água e soluções ácidas concentrada e diluída. **Eclética Química**, v. 35, n. 2, p. 45–49, 2010.

BOARETTO, A. E.; LAVRES JUNIOR, J.; ABREU JÚNIOR, C. H. Os desafios da nutrição mineral de plantas. PRADO, R. M.; WADT, P. G. S. Nutrição e adubação de espécies florestais e palmeiras. Jaboticabal: FCAV/CAPES, 2014. p. 27-53.

BOARETTO, A. E.; NATALE, W. Importância da nutrição adequada para produtividade e qualidade dos alimentos. In: PRADO, R. M.; CECÍLIO FILHO, A. B. (Ed.). **Nutrição e adubação de hortaliças**. São Paulo: FCAV; Unesp, 2016. p. 45-74.

CASTRO, J. T.; SANTOS, E. C.; SANTOS, W. P.; COSTA, L. M.; KORN, M.; NÓBREGA, J. A.; KORN, M. G. A. A critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 78, n. 4-5, p. 1378-1382, 2009.

CHEMAT, S.; LAGHA, A.; AMAR, H. A.; CHEMAT, F. **Ultrasound assisted microwave digestion**. Ultrasonics Sonochemistry, v. 11, p. 5–8, 2004.

ETCHEVERS, J. E.; ETCHEVERS, G. G. **Analisis químico de suelo y planta**. Paraíba:

UFBA, 1980. 150 p.

FAQUIN, V. **Diagnose do estado nutricional das plantas**. 77 p. 2002. Curso de Pós-Graduação “Lato Sensu” (Especialização) – Universidade Federal de Lavras, MG.

GAZZONI, D. L. Como alimentar 10 bilhões de cidadãos na década de 2050? **Ciência e Cultura**, v. 69, n. 4, p. 33-38, out. 2017.

GOMES, J. B. V.; ARAÚJO FILHO, J. C. de; SIQUEIRA, O. J. W.; CARVALHO FILHO, A. de; SOBRAL, L. F. Principais classes de solo do Estado de Sergipe. In: SOBRAL, L. F.; VIEGAS, P. R. A.; SIQUEIRA, O. J. W.; ANJOS, J. L.; BARRETTO, M. C. V.; GOMES, J. B. V. (Ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes no Estado de Sergipe**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2007. p. 25-48.

HOENIG, M. Critical discussion of the element analysis of plant matrices. **Science of the Total Enviromenment**, v. 176, p.85-91, 1995.

HOENIG, M.; KERSABIEC, A. M. Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: present status. Part B: **Spectrochimica Acta**, v. 51, p. 1297-1307, 1996.

KRACHLER, M.; MOHL, C.; EMONS, H.; SHOTYK, W. Analytical procedures for the determination of selected trace elements in peat and plant samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 8, p. 1277-1289, 2002.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2019. 572 p.

KURIHARA, C. H.; MAEDA, S.; ALVAREZ, V. H. V. Interpretação de Resultados de Análise Foliar. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2005. (Embrapa Agropecuária Oeste. Documentos, 74).

LAVILLA, I.; FILGUEIRAS, A. V.; BENDICHO, C. Comparison of digestion methods for determination of trace and minor metals in plant samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 5072-5077, 1999.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas**: princípios e aplicações. 2. ed. Piracicaba: Associação Brasileira de Potassa e do Fósforo, 1997. 319 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 631 p.

MOSCHINI, B. P.; COELHO, V. A. T.; PECHE, P. M.; SOUZA, F. B. M.; COUTINHO, G.; BARBOSA, C. M. de A.; FREIRE, A. E. Crescimento e diagnose de deficiências nutricionais em *Physalis peruviana* L. **Agropecuária Técnica**, v. 38, n. 4, p. 169-176, 2017.

PARDINHO, R. B.; VECCHIA, P. D.; MENDES, A. L.G.; BIZZI, C. A.; MELLO, P. A.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. M. M.; **Determination of toxic elements in yerba mate by ICP-MS after diluted acid digestion under O_2 pressure, Food Chemistry**, Volume 263, 2018, p. 37-41.

PEREIRA JUNIOR, J. B.; DANTAS, K. G. Evaluation of inorganic elements in cat's claw teas using ICP OES and GF AAS. **Food Chemistry**, v. 196, p. 331-337, 2016.

PEREIRA JUNIOR, J. B.; CARVALHO, V. S.; FERREIRA, W. Q.; ARAUJO, R. G. O.; FERREIRA, S. L. C.; Green sample preparation of medicinal herbs in closed digester block for elemental determination by ICP OES, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 238, 115810, 2024.

SANTOS, H. M.; COUTINHO, J. P.; AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; MOREIRA, L. S.; NASCIMENTO, M. M.; JESUS, R. M. de. Microwave-assisted digestion using diluted HNO_3 and H_2O_2 for macro and microelements determination in guarana samples by ICP OES. **Food Chemistry**, v.273, p. 159-165. 2019.

SILVA, F. C. da (ed.).Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2. ed. rev. e amp. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009.

TARANTINO, T. B.; BARBOSA, I. S.; LIMA, D. de C.; PEREIRA, M. de G.; TEIXEIRA, L. S.; KORN, M. G. A. Microwave-assisted digestion using diluted nitric acid for multi-element determination in rice by ICP OES and ICP-MS. **Food Analytical Methods**, v. 10, p. 1007-1015, 2017.

TÜZEN, M. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**. v. 74, p. 289-297, 2003.

Embrapa

Tabuleiros Costeiros

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA
E PECUÁRIA

GOVERNO FEDERAL

BRASIL