UNIVERSIDADE DE SOROCABA
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO E ASSUNTOS ESTUDANTIS CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

Danilo S. Domingues, Evandro C. de Moraes e Lucas R. Gouveia

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA ANÁLISE DE MACRO MINERAIS E MICRO MINERAIS EM SUPLEMENTOS MINERAIS PARA BOVINOS UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MP-AES)

Sorocaba - SP
2024

Danilo S. Domingues, Evandro C. de Moraes e Lucas R. Gouveia

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA ANÁLISE DE MACRO MINERAIS E MICRO MINERAIS EM SUPLEMENTOS MINERAIS PARA BOVINOS UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MP-AES)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade de Sorocaba Uniso cidade universitária prof. Aldo Vannucchi como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Química Industrial

Orientador: Profa. Dra. Ana Carolina de Oliveira Plens

Sorocaba - SP

2024

Danilo S. Domingues, Evandro C. de Moraes e Lucas R. Gouveia

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA ANÁLISE DE MACRO MINERAIS E MICRO MINERAIS EM SUPLEMENTOS MINERAIS PARA BOVINOS UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MP-AES)

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial para obtenção do Diploma de Graduação em Química Industrial da Universidade de Sorocaba

Aprovado em:___/___/_____

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Ana Carolina de Oliveira Plens

Universidade de Sorocaba

Prof. Dr. Edgard Robles Tardelli

Universidade de Sorocaba

Profa. Dra. Camila Augusta de Oliveira Martins Arakaki

Universidade de Sorocaba

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaríamos de expressar nossa gratidão à Deus e a todos que nos desenvolveram e ajudaram de alguma forma para a realização deste trabalho. Desde já, agradecemos a orientadora, Ana Carolina de Oliveira Plens, pelo apoio, paciência e orientação essencial para o desenvolvimento deste projeto, sempre disponíveis para compartilhar conhecimento e oferecer suporte em todas as etapas até o presente momento.

Em especial, aos familiares deste grupo, que apoiaram e foram base emocional durante todo o curso, agradeço o amor, compreensão e motivação constantes, essenciais para que pudéssemos alcançar esta conquista.

Aos nossos colegas e amigos, que, com companheirismo e estímulo, se desenvolveram para a troca de ideias e vivências ao longo deste curso.

À Uniso (Cidade Universitária de Sorocaba), que proporcionou o espaço e os recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho, e aos nossos professores do curso de química industrial, pela dedicação e ensino que contribuíram muito para o desenvolvimento e sucesso destes alunos.

Por fim, agradecemos a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte deste percurso, pois cada um contribuiu de maneira singular para a realização deste trabalho e para nosso crescimento pessoal.

RESUMO

O presente trabalho demonstrou a viabilidade e eficácia da metodologia analítica utilizando Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MP-AES) para a análise de macro e microminerais em suplementos minerais destinados à nutrição de bovinos. Este estudo é particularmente relevante, pois atende à crescente demanda do mercado por métodos laboratoriais eficientes e confiáveis, assegurando segurança e qualidade no manejo nutricional dos rebanhos. A validação do método foi realizada de forma rigorosa, estabelecendo limites de detecção e quantificação satisfatórios para elementos fundamentais como cálcio, fósforo, magnésio, sódio, zinco, cobre e manganês. Os testes de precisão e veracidade mostraram que o método atingiu boa consistência e reprodutibilidade, cumprindo os parâmetros da ABNT NBR ISO/IEC 17025 e as recomendações do INMETRO, que são fundamentais para garantir o controle de qualidade na nutrição animal. A maioria dos elementos analisados apresentou índices de recuperação dentro das faixas de aceitação, evidenciando a robustez da metodologia. Contudo, pequenos desvios foram observados em cálcio, sódio e magnésio, o que pode ser atribuído à complexa composição da matriz do suplemento mineral. A digestão ácida em sistema aberto mostrou-se eficaz para a liberação dos analitos, mas pode resultar em perdas de elementos voláteis, impactando negativamente a precisão das análises. Portanto, recomenda-se que estudos futuros explorem o uso de digestores fechados, como os de micro-ondas, para melhorar a retenção dos analitos e minimizar a volatilização durante o processo analítico. Além disso, a utilização de ácidos diluídos a 50% foi considerada eficaz e segura, alinhando-se às orientações de instituições como a Embrapa, que preconizam práticas que minimizam riscos ambientais e resíduos tóxicos. Em síntese, este trabalho reafirma o potencial do MP-AES como uma ferramenta analítica valiosa no controle de qualidade dos suplementos minerais bovinos. Melhorias no preparo das amostras podem aumentar sua aplicabilidade e confiabilidade, e é essencial investigar os efeitos das matrizes complexas em estudos futuros. A continuidade dessas investigações será fundamental para fortalecer a eficácia desse método, garantindo que a indústria de nutrição animal disponha de métodos precisos, seguros e economicamente sustentáveis.

Palavras-chave: Validação de metodologia; MP-AES; suplementos minerais, macro e microminerais; nutrição bovina.

ABSTRACT

This study demonstrated the viability and effectiveness of the analytical methodology using Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry (MP-AES) for the analysis of macro and micronutrients in mineral supplements intended for cattle nutrition. This research is particularly relevant as it addresses the growing market demand for efficient and reliable laboratory methods, ensuring safety and quality in the nutritional management of livestock. The method validation was rigorously conducted, establishing satisfactory detection and quantification limits for essential elements such as calcium, phosphorus, magnesium, sodium, zinc, copper, and manganese. Precision and accuracy tests indicated that the method achieved good consistency and reproducibility, complying with the standards set by ABNT NBR ISO/IEC 17025 and the recommendations of INMETRO, which are fundamental for ensuring quality control in animal nutrition. Most of the analysed elements showed recovery rates within acceptable ranges, highlighting the robustness of the methodology. However, slight deviations were observed for calcium, sodium, and magnesium, which may be attributed to the complex composition of the mineral supplement matrix. Acid digestion in an open system proved effective for the release of analytes but may result in losses of volatile elements, negatively impacting the accuracy of the analyses. Therefore, it is recommended that future studies explore the use of closed digesters, such as microwave digesters, to enhance analyte retention and minimise volatilisation during the analytical process. Additionally, the use of 50% diluted acids was found to be effective and safe, aligning with the guidelines of institutions such as Embrapa, which advocate practices that minimise environmental risks and toxic residues. In summary, this work reaffirms the potential of MP-AES as a valuable analytical tool for quality control of mineral supplements for cattle. Improvements in sample preparation may enhance its applicability and reliability, and it is essential to investigate the effects of complex matrices in future studies. Continued research will be crucial to strengthen the effectiveness of this method, ensuring that the animal nutrition industry has access to precise, safe, and economically sustainable methodologies.

Keywords: Method validation, MP-AES, mineral supplements, macronutrients, micronutrients, bovine nutrition.

Sumário

1. **INTRODUÇÃO** 7
2. **OBJETIVOS** 8
2.1. **Objetivos específicos** 8
3. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 9
3.1. **MÉTODOS E PROCEDIMENTOS PARA PLANEJAMENTO DE AMOSTRAS** ... 9
3.2. **Chapa aquecedora** 9
3.3. **Digestão empregando ácido diluído** 10
3.4. **Espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP AES)** 10
3.4.1. Estrutura Instrumental 11
3.4.2. Importância da determinação de nutrientes inorgânicos 12
3.4.3. Seletividade 16
3.4.4. Linearidade e Faixa de Trabalho 16
3.4.5. Limites de Detecção e Quantificação 17
3.4.6. Veracidade 18
3.4.7. Precisão 18
3.4.8. Incerteza 19
4. **MATERIAIS E MÉTODOS** 20
5. **RESULTADOS** 22
5.1. **Aplicação analítica** 21
5.1.1. Limites de Detecção e Quantificação 21
5.1.2. Linearidade 22
5.1.3. Veracidade 22
5.1.4. Digestão de amostra 27
6. **CONCLUSÃO** 31
7. **REFERÊNCIAS** 33
ANEXO A - PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO 35
ANEXO B - CURVA DE CALIBRAÇÃO 36
ANEXO C - RESULTADOS DETALHADOS 43
ANEXO D - CERTIFICADO DE ANÁLISES 51

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho de conclusão de curso é um estudo que trata sobre o equipamento MP-AES para a validação da metodologia de suplemento mineral surgiu como uma necessidade profissional, dentro do contexto de uma empresa de nutrição animal. O mercado de suplementação mineral para bovinos tem experimentado um crescimento considerável no cenário contemporâneo, motivado pela busca por maximizar a produtividade e a eficiência da pecuária. A suplementação adequada é essencial para garantir a saúde e o desempenho dos animais, especialmente em sistemas de produção intensivos.

No entanto a utilização do MP- AES foi baseada na capacidade de oferecer uma alternativa viável e eficiente para análises minerais, especialmente considerando que é um equipamento relativamente novo no mercado. Embora existam poucas informações disponíveis sobre a validação dessa técnica, a realização desse processo resolverá uma lacuna no setor, oferecendo mais uma opção para a análise de minerais em suplementos.

Além disso, o MP-AES destaca-se por seu baixo custo operacional, uma vez que é alimentado principalmente por ar, tornando-se uma excelente alternativa para uso rotineiro em uma fábrica de nutrição animal. Essa escolha representa um passo importante na melhoria dos processos de controle de qualidade e na garantia da segurança e eficácia dos suplementos minerais produzidos, em comparação com outras técnicas disponíveis no mercado.

Contudo um dos desafios enfrentados na pecuária é a deficiência de minerais, que pode resultar em problemas como menor eficiência na conversão alimentar, crescimento retardado e maior vulnerabilidade a doenças. Conforme enfatiza, a suplementação mineral é fundamental para o equilíbrio nutricional dos rebanhos, prevenindo deficiências que podem comprometer o ganho de peso e a reprodução (Embrapa, 2021).

Diante disso a deficiência adequada de minerais na dieta dos bovinos compromete diretamente o desempenho produtivo, resultando em atraso no crescimento e maior susceptibilidade a doenças (Silva, 2020).

Sendo assim o crescimento do setor é também reflexo do aumento da demanda por carne de qualidade e pela intensificação dos sistemas de produção. A intensificação da pecuária demanda um manejo nutricional mais rigoroso, no qual a suplementação mineral assume um papel crucial. (Silva; Martins, 2019).

Então esses fatores, aliados à inovação na formulação de suplementos e à conscientização dos produtores, têm impulsionado o mercado, fazendo com que a suplementação mineral se torne cada vez mais um componente indispensável na pecuária moderna.

Nesse cenário, a validação do método analítico é uma etapa essencial para assegurar que a análise de suplementos minerais seja conduzida com o máximo de rigor científico.

Como destacado:

> A validação é indispensável para garantir que as análises sejam realizadas de forma confiável, o que é vital em setores como a indústria farmacêutica, alimentos e nutrição animal, onde a qualidade do produto final é diretamente dependente da precisão das análises" (Souza et al. 2019).

Portanto, este trabalho tem como objetivo validar a metodologia analítica utilizando Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MP-AES) para a análise de suplementos minerais destinados à nutrição de bovinos. Esse processo não apenas aprimora os métodos analíticos, mas também reforça o compromisso da indústria de nutrição animal com a qualidade e a inovação, promovendo um avanço importante na garantia de alimentos mais seguros e eficientes para o rebanho bovino.

2. OBJETIVOS

Realizar a validação de uma metodologia de preparo de amostras de suplemento mineral para bovino, com intuito de qualificar e quantificar os macros e micronutrientes em MP AES e gerar dados pertinentes a componentes e elementos.

2.1. Objetivos específicos

- Elaborar e validar procedimento para o preparo e determinação de macro e microcomponentes em amostras de suplemento mineral para bovino por MP AES;
- Realizar a determinação de compostos inorgânicos (Ca, Mg, P, Na, Mn, Zn e Cu) contidos em dieta;

- Seguir as normas de redução na demanda reagentes, aplicando os protocolos ambientalmente favoráveis;
- Fazer análises de macro e micronutrientes nas amostras de suplemento mineral para bovinos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Métodos e Procedimentos para planejamento de amostras

Este procedimento está relacionado a uma metodologia que visa a remoção do conteúdo orgânico e a solubilização dos analitos por meio da aplicação de hipertermia ou pressões elevadas. Entre os métodos de alta temperatura utilizados na digestão por via úmida, destacam-se o aquecimento por convecção (como em blocos digestores, chama direta ou fornos convencionais) e o aquecimento por micro-ondas, geralmente utilizando ácidos minerais oxidantes e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Além disso, também existem métodos de digestão por via úmida que operam a temperaturas mais baixas, como a reação de Fenton (baseada na geração de radicais a partir da reação entre Fe^{2+} e H_2O_2), métodos enzimáticos, decomposição com surfactantes e irradiação por ultravioleta (UV) (Krug e Rocha, 2019).

Estudos indicam que, embora métodos como micro-ondas ofereçam maior eficiência em alguns casos, a chapa aquecedora é preferida pela sua facilidade de uso e controle preciso da temperatura, tornando-a uma ferramenta versátil e confiável em muitos processos analíticos (Oliveira e Santos, 2018).

3.2. Chapa aquecedora

A chapa aquecedora, apresentada na Figura 1, é um equipamento de laboratório amplamente utilizado para o aquecimento controlado de soluções, sendo essencial em processos de digestão de amostras, como na preparação de suplementos minerais para análise. Consiste em uma superfície plana que aquece de maneira uniforme, permitindo a aplicação de calor de forma precisa sobre os recipientes contendo as amostras e os reagentes.

Figura 1. JUNG, modelo Chapa Aquecedora Vidrocerâmica.

3.3. Digestão empregando ácido diluído

O uso de ácido diluído para a digestão de amostras minerais é amplamente adotado em análises laboratoriais devido às suas vantagens significativas em termos de segurança e controle de reação. A preferência por ácidos diluídos, como ácido nítrico (HNO_3) a 50% e ácido clorídrico (HCl) a 50%, em detrimento dos ácidos concentrados, é baseada em diversos fatores que impactam a eficácia e a segurança do processo de digestão.

A utilização de ácidos diluídos tem se tornado uma prática padrão em laboratórios modernos, assegurando a segurança dos operadores e a eficiência do processo de digestão. De acordo com a Embrapa (2021), o uso de ácidos diluídos oferece uma abordagem segura e eficaz para a análise de minerais em solos e plantas, possibilitando uma melhor recuperação dos analitos enquanto mantém a segurança do processo.

Além disso, a literatura ressalta que a aplicação de ácidos diluídos melhora a manipulação e o controle durante a digestão, fator crucial para análises de alta precisão, especialmente em laboratórios de controle de qualidade e pesquisa (Silva et al., 2020; Smith et al., 2021). Esses estudos confirmam que a adoção de ácidos diluídos está alinhada com as melhores práticas de segurança e eficiência analítica recomendadas na atualidade.

3.4. Espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP AES)

A técnica de espectrometria de plasma induzido por micro-ondas (MP-AES) foi inicialmente introduzida na década de 1950, com instrumentos que apresentavam baixa sensibilidade e problemas de estabilização do plasma, particularmente com amostras líquidas. Esses desafios eram causados pela potência limitada dos equipamentos (200-300 Watts) e pela

configuração não anelar do plasma, resultando em instabilidades e dificuldades de análise (HAMMER, 2008).

Diversas modificações instrumentais foram propostas ao longo das décadas para superar esses problemas. No entanto, muitas dessas soluções enfrentaram dificuldades adicionais, como interações indesejadas entre o gás ionizante e as amostras líquidas, e temperaturas insuficientes do plasma (Jankowski e Reszke, 2011). Um avanço significativo ocorreu em 2012 com o lançamento do modelo 4100 MP-AES pela *Agilent Technologies*. Este equipamento incorporou uma cavidade osciladora tipo "Hammer" e um magnetron, utilizando nitrogênio gasoso para melhorar a estabilidade e a eficácia do plasma (Williams et al., 2019).

Em 2017, a *Agilent Technologies* ampliou ainda mais suas ofertas com o lançamento do 4200 MP-AES, que trouxe melhorias em termos de desempenho e flexibilidade. Este modelo aprimorado ofereceu uma maior gama de elementos detectáveis e melhorou a capacidade de resolução analítica, permitindo análises mais precisas e eficientes (Smith et al., 2018). Posteriormente, em 2020, a empresa lançou o 4210 MP-AES, que elevou ainda mais o padrão da técnica com avanços tecnológicos adicionais, como maior sensibilidade e uma interface de usuário mais intuitiva, além de melhorias na eficiência geral do equipamento (Johnson e Brown, 2021).

3.4.1. Estrutura Instrumental

O gás de excitação utilizado nos espectrômetros de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES) é, predominantemente, nitrogênio (N_2). O nitrogênio pode ser obtido diretamente da atmosfera e é purificado por meio de sistemas que separam o gás de interesse dos demais componentes presentes no ar (Gonçalves et al., 2016a). A estrutura dos instrumentos MP-AES inclui diversos componentes cruciais. A amostra é inicialmente introduzida pelo módulo de amostragem, que pode incluir uma bomba peristáltica, um nebulizador e uma câmara de nebulização ciclônica. A tocha de quartzo, que é responsável pela geração do plasma, é alimentada com nitrogênio. O plasma é então mantido estável através de um guia de ondas que cria campos eletromagnéticos necessários para a excitação do gás (Gonçalves et al., 2016).

Após a criação do plasma, que opera a temperaturas em torno de 5000 K, a radiação emitida pela amostra é direcionada para um monocromador sequencial Czerny-Turner. A radiação é então analisada através de uma rede de difração que permite a leitura em uma faixa de comprimentos de onda de 178 a 780 nm. A detecção é realizada por um sensor semicondutor (CCD), que capta as imagens e permite a identificação dos elementos presentes (Gonçalves et al., 2016).

Comparado a outros métodos de espectrometria, como a absorção atômica com chama (FAAS) e a espectrometria de plasma induzido por argônio (ICP OES), o MP-AES apresenta várias vantagens. Ele é mais econômico, fácil de operar e não requer o uso de gases inflamáveis. O plasma de nitrogênio, embora menos quente do que o plasma gerado com argônio no ICP OES, ainda proporciona uma excitação eficiente dos átomos (Amais et al., 2013; Donati et al., 2013). No entanto, uma desvantagem é a potencial instabilidade do plasma devido aos rearranjos térmicos. Para mitigar esses problemas, alguns modelos utilizam uma cavidade conhecida como "cavidade Hammer". Esse *design* ajuda a manter o plasma estável e a minimizar a deposição de carbono que pode ocorrer com substâncias orgânicas (Amais et al., 2013). A Figura 2 apresenta um MP-AES fabricado pela empresa *Agilent Technologies*.

Figura 2. MP-AES Agilent 4210.

3.4.2. Importância da determinação de nutrientes inorgânicos

Na nutrição animal, os minerais desempenham papéis críticos, sendo substâncias inorgânicas essenciais para várias funções metabólicas e estruturais. Os minerais são

classificados em dois grupos principais: macro e micro minerais. Os macros minerais, como cálcio, magnésio, fósforo, potássio, sódio, cloro e enxofre, são requeridos em quantidades maiores na dieta e são fundamentais para a formação óssea, equilíbrio eletrolítico e função enzimática. Já os microminerais, como cobre, cobalto, cromo, ferro, iodo, manganês, molibdênio, selênio, zinco e outros, são necessários em menores quantidades, mas ainda desempenham papéis essenciais na saúde e desempenho dos animais (Embrapa, 2023).

Sobre esses componentes, foram analisadas as importâncias fisiológicas de alguns nutrientes, como cálcio (Ca), fósforo (P), magnésio (Mg), sódio (Na), manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu). Cada mineral tem uma função específica e sua deficiência ou excesso pode afetar negativamente a saúde do animal. Por exemplo, a relação entre cálcio e fósforo na dieta deve ser cuidadosamente equilibrada, com uma proporção ideal em torno de 2:1, para garantir uma absorção eficiente e evitar problemas como osteodistrofia ou outras deficiências ósseas (Embrapa, 2021). Além disso, a interação entre minerais pode influenciar a absorção e a eficácia de cada um. Um desequilíbrio, como um excesso de cálcio em relação ao fósforo, pode prejudicar a absorção de ambos os minerais e levar a problemas metabólicos (Gonçalves et al., 2016).

Estudos da Embrapa (2023) destacam a importância de monitorar e ajustar as concentrações de minerais na dieta para otimizar a saúde e o desempenho dos bovinos. Técnicas analíticas avançadas são utilizadas para garantir que as necessidades nutricionais sejam atendidas de forma precisa, promovendo um desenvolvimento saudável e uma produção eficiente.

Segundo a Embrapa (2024), o Ca é considerado um dos minerais mais importantes na nutrição de bovinos, desempenhando um papel fundamental na formação e manutenção dos ossos e dentes, além de ser essencial para o funcionamento adequado do sistema nervoso e muscular. Em vacas leiteiras, o cálcio é particularmente crucial para a produção de leite, sendo necessário em grandes quantidades para prevenir condições como a hipocalcemia, também conhecida como febre do leite.

A inclusão de fósforo na dieta de bovinos é essencial para assegurar a saúde, o crescimento e a produtividade dos animais. A deficiência de fósforo pode levar a problemas graves, tais como o crescimento retardado, baixa eficiência reprodutiva e menor produção de leite.

A suplementação adequada de fósforo é especialmente importante em sistemas de produção intensiva, onde a demanda por nutrientes é elevada. Souza (2024) destaca que "o fósforo é essencial para a produção de ATP, que é a principal fonte de energia para as funções celulares, incluindo a contração muscular e a manutenção da função imunológica." Além disso, o fósforo também está envolvido na formação do DNA e RNA, sendo, portanto, vital para a reprodução e o desenvolvimento celular.

O mineral sódio é um componente essencial na nutrição de bovinos, desempenhando um papel crítico em diversas funções fisiológicas e metabólicas. Vários especialistas brasileiros destacam a importância desse mineral para a saúde e desempenho dos animais.

A suplementação é importante para aumentar o consumo de água pelos bovinos, o que ajuda a prevenir a desidratação. Segundo o Professor Dr. Carlos Eduardo S. Almeida, da Universidade Estadual Paulista (UNESP), a inclusão de sódio na dieta pode levar a um aumento na ingestão de água, especialmente em condições de calor, ajudando a manter o equilíbrio hídrico e prevenir a desidratação (Almeida, 2023). Isso é particularmente importante em regiões quentes ou durante períodos de estresse térmico.

O magnésio é um mineral essencial para a saúde dos bovinos, desempenhando um papel crucial na ativação de enzimas e no funcionamento adequado dos músculos. No entanto, a quantidade de magnésio presente nas forragens, que são a base da alimentação dos animais, costuma ser limitada. Essa deficiência pode ser especialmente preocupante em bovinos mais velhos, que enfrentam maiores dificuldades em absorver e utilizar o magnésio disponível, o que pode comprometer sua saúde e desempenho (Silva, 2023).

Para contornar esse desafio, a inclusão de suplementos minerais na dieta é uma solução eficaz. A suplementação de magnésio é fundamental para garantir que os bovinos recebam a quantidade necessária desse mineral, especialmente em fases críticas de crescimento e reprodução. Ao fornecer a quantidade necessária de magnésio, os produtores garantem que os bovinos recebam a nutrição adequada, o que reflete diretamente em melhores resultados, tanto na saúde dos animais quanto na produtividade do rebanho. Além de melhorar o bem-estar dos bovinos, a suplementação correta evita prejuízos relacionados à falta desse mineral, promovendo um equilíbrio nutricional essencial para o sucesso da produção animal.

O micronutriente zinco, desempenha um papel basal na suplementação de bovinos, que são essenciais na imunidade, crescimento e reprodução dos animais. De acordo com o Professor

Dr. João Paulo da Silva, especialista em nutrição animal da Universidade Federal de Lavras (UFLA), o zinco é fundamental para a atividade de várias enzimas, a síntese de proteínas e a cicatrização de feridas, além de ser crucial para o funcionamento adequado do sistema imunológico dos bovinos (Silva, 2022). A deficiência de zinco pode resultar em problemas significativos, como redução na taxa de crescimento, menor resistência a doenças e distúrbios de pele, sublinhando a importância de garantir uma ingestão adequada desse mineral.

O cobre, assim como o manganês, é um micronutriente essencial para a saúde e o bem-estar dos bovinos. Ele desempenha um papel fundamental em diversos processos biológicos, contribuindo para o bom funcionamento do organismo desses animais.

Conforme ressalta o Professor Dr. Marcelo Oliveira, da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), o cobre é fundamental para a formação de hemoglobina, a função do sistema imunológico e a produção de colágeno, além de atuar como cofator em várias enzimas envolvidas em processos metabólicos. Em outras palavras, o cobre é como um "operário" incansável dentro do corpo do animal, participando de diversas reações químicas que garantem a sua saúde.

O manganês é fundamental na nutrição animal, atuando na ativação de enzimas que participam do metabolismo de carboidratos e lipídios, além de ser crucial para a formação de ossos e cartilagens. A deficiência desse mineral pode causar deformidades ósseas, comprometimento do crescimento e problemas reprodutivos, impactando negativamente o desenvolvimento dos animais.

De acordo com Almeida (2023), a ingestão adequada de manganês é essencial para garantir a saúde óssea e o equilíbrio metabólico em bovinos, especialmente em sistemas de produção intensiva. Assim, a suplementação desse mineral na dieta torna-se indispensável para prevenir deficiências que possam prejudicar a produtividade e o bem-estar animal.

Com a crescente necessidade de medir as concentrações de espécies inorgânicas, é fundamental utilizar técnicas espectroscópicas para análises precisas. Em particular, a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES) requer que as amostras estejam em estado líquido. Neste estudo, foi desenvolvido um método de digestão de suplemento mineral para bovinos usando ácido diluído, com o objetivo de analisar macro e microcomponentes através do MP-AES.

Para garantir a autenticidade e a adequação de um procedimento laboratorial, é essencial validar a metodologia utilizada, conforme estabelecido pela normativa INMETRO (2016). A validação, segundo a ABNT NBR ISO/IEC 17025, envolve a confirmação por meio de exames e a apresentação de evidências de que os requisitos específicos foram atendidos. Nesse processo, são avaliadas normas performáticas, como seletividade, limites de detecção e quantificação, precisão, exatidão, linearidade e faixa de trabalho.

3.4.3. Seletividade

A competência do processo científico em identificar e quantificar o analito selecionado pelo analista, mesmo na presença de outros componentes da amostra, é crucial. A identificação do analito é definida pela capacidade do método de gerar um sinal positivo para o componente alvo e um sinal negativo para os demais componentes presentes na matriz. Assim, a seletividade é um indicador que avalia a capacidade do método para detectar o analito desejado, mesmo na presença de possíveis interferentes na matriz (INMETRO, 2016; MAPA, 2011).

Para uma avaliação quantitativa satisfatória da seletividade, é essencial seguir certos procedimentos. Uma abordagem comum para analisar a performance é realizar um estudo do efeito matriz, que envolve a criação de uma curva com a presença do analito e da matriz, e outra curva sem a presença de ambos. Esse estudo fundamenta-se na comparação entre os efeitos da matriz e a resposta do analito, garantindo a precisão e a confiabilidade dos resultados obtidos.

3.4.4. Linearidade e Faixa de Trabalho

Para avaliar a linearidade, conforme definido pela EMEA (1995), considera-se a capacidade da metodologia analítica de manter uma proporcionalidade entre os dados obtidos e as concentrações dos elementos presentes nas amostras dentro de um intervalo específico.

Quando falamos de uma faixa de trabalho para uma metodologia, estamos considerando seus limites máximos e mínimos. A substância analisada deve demonstrar adequada linearidade, veracidade e precisão dentro desses limites (INMETRO, 2016). A faixa linear de trabalho, por sua vez, refere-se à consistência entre a concentração do analito e a resposta do instrumento. A sensibilidade do método é representada matematicamente pela inclinação da

curva de calibração, que indica o grau de variação da resposta do instrumento em relação às variações nas concentrações analisadas.

Sobre a curva de calibração, ela comumente é adquirida com emprego do método dos mínimos quadrados (MMQ). Portanto é apresentada pela equação 1.

$$\mathbf{Y = ax + b} \qquad \mathbf{Eq.(1)}$$

Onde:

- Y resposta instrumental;
- a é o coeficiente linear x é a teores dos padrões adotados;
- b é o coeficiente angular da reta.

Características ligadas a linearidade estão apresentadas na Figura 3.

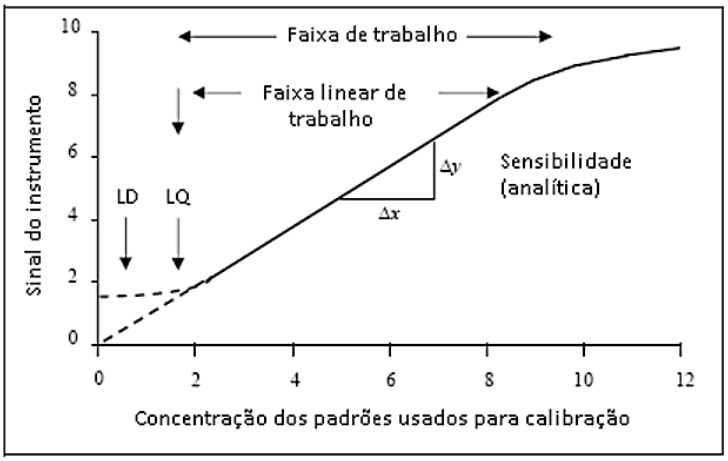


Figura 3. Ilustração de uma curva analítica padrão e seus principais fatores. Fonte: (INMETRO, 2016).

3.4.5. Limites de Detecção e Quantificação

De acordo com a EMEA (1995), o limite de detecção (LOD) é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser identificada pelo procedimento analítico, mas não necessariamente quantificada e está apresentada na Equação 2. Em contraste, o limite de quantificação (LOQ) é a menor quantidade de analito que pode ser quantificada com alta precisão e exatidão, representada na Equação 3. As equações 2 e 3 são frequentemente utilizadas para calcular esses limites de detecção e quantificação.

LOD = 3,3 s/b **Eq. (2)**

LOQ = 10 s/b **Eq. (3)**

Onde:

s é o desvio padrão da leitura do branco;

b é a inclinação da curva de calibração.

3.4.6. Veracidade

A veracidade refere-se ao grau de concordância entre a média de várias medições repetidas e um valor de referência, como descrito no Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM, 2012). Segundo o *Manual de Garantia da Qualidade Analítica* (CGAL/DAS/MAPA, 2011), trata-se da proximidade entre a média de muitos resultados de ensaios e o valor de referência aceito como verdadeiro.

A veracidade é inversamente proporcional ao erro sistemático, ou seja, quanto maior o erro, menor a veracidade do método analítico. A recuperação é uma forma de medir essa característica, já que reflete a tendência geral do procedimento e sua capacidade de fornecer resultados precisos.

Os métodos mais comuns para avaliar a tendência de um procedimento incluem o uso de materiais de referência certificados (MRC), a participação em ensaios interlaboratoriais e a execução de testes de recuperação. A identificação da tendência em relação a valores de referência é essencial para garantir a rastreabilidade aos padrões reconhecidos, e a veracidade pode ser expressa como a taxa de recuperação, contemplado na Equação 4.

$$\textbf{Recuperação}\ (\%) = \left(\frac{\textbf{C med}}{\textbf{C MRC}}\right) * \textbf{100} \qquad \textbf{Eq.}\ (\textbf{4})$$

Onde:

C med: é a concentração na análise do MRC;

C MRC: é a concentração declarada no MRC.

3.4.7. Precisão

A precisão refere-se à dispersão dos resultados obtidos a partir de ensaios independentes e repetidos de uma mesma amostra, ou amostras similares, sob condições definidas. Existem três formas principais de expressar a precisão: repetitividade, precisão intermediária (ou reprodutibilidade interna), e reprodutibilidade. A reprodutibilidade de um procedimento analítico só pode ser avaliada por meio de ensaios interlaboratoriais colaborativos.

Para aceitar a precisão, são usadas análises estatísticas, como o desvio padrão relativo (DPR) ou o coeficiente de variação (CV), que permitem a análise e quantificação da precisão. A fórmula matemática para calcular o DPR é contemplada na Equação 5.

$$\boldsymbol{DPR = CV = \left(\frac{s}{\bar{x}}\right) * 100} \qquad \boldsymbol{Eq.(5)}$$

Onde:

• S implica no desvio padrão das medidas;

• $\bar{x}$ é a média das leituras efetuadas.

Para determinar a repetitividade, deve-se preparar e analisar um conjunto de amostras fortificadas em pelo menos três níveis de concentração, realizando pelo menos seis réplicas independentes para cada nível. É recomendável calcular a concentração média, os desvios-padrão de repetitividade e os coeficientes de variação de repetitividade para cada nível de concentração das amostras fortificadas.

A precisão intermediária, assim como a repetitividade, avalia a variabilidade dos resultados ao considerar diferentes fatores, como o responsável pela leitura, a data do ensaio e, se possível, o instrumento utilizado. Ambas medem a variabilidade do procedimento dentro do mesmo laboratório. Em contraste, a reprodutibilidade analisa a variação dos resultados entre diferentes laboratórios. Assim, ao comparar dados de metodologias adotadas em laboratórios distintos com base no DPR, é possível avaliar a reprodutibilidade (EMEA, 1995).

3.4.8. Incerteza

A incerteza de medição é um parâmetro fundamental que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos a um resultado obtido, conforme definido pela VIM (2007). A incerteza associada a uma medição resulta de erros em diversas etapas, como a

amostragem, preparação da amostra, análise e o conhecimento imperfeito dos fatores que afetam o resultado, contribuindo para que este se desvie do valor verdadeiro.

De acordo com o Guia para Expressão da Incerteza de Medição da ISO, conhecido como ISO GUM, a incerteza é expressa como uma faixa de valores dentro da qual o valor real deve se situar, com um nível específico de confiança. Esta faixa é geralmente representada como um desvio-padrão ou um múltiplo do desvio-padrão (ISO, 2008). O documento ISO GUM detalha que a incerteza de medição incorpora diferentes fontes de incerteza, que resultam de efeitos aleatórios e são quantificadas por variâncias atribuídas. O guia propõe a aplicação da lei da propagação da incerteza para combinar essas diferentes fontes, resultando em um valor global denominado incerteza combinada (ISO, 2008).

Embora o procedimento descrito no ISO GUM seja aplicável na maioria dos casos, ele pode se tornar complexo em modelos de resposta não lineares. Nessas situações, a fórmula de Welch-Satterthwaite pode não ser aplicável, especialmente quando o número de graus de liberdade não pode ser obtido e quando a contribuição tem uma distribuição de probabilidade cuja variância não é facilmente determinável para uma faixa específica de aceitabilidade (BIPM, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instrumentos

Para a realização do experimento, utilizou-se uma placa aquecedora vitrocerâmica da marca JUNG, com capacidade de atingir temperaturas de até 500 °C e superfície de vitrocerâmica de alta durabilidade. As análises foram conduzidas utilizando-se um espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas modelo 4200 MP AES da Agilent Technologies. Este equipamento possui um gerador de nitrogênio modelo 410, também da Agilent Technologies, e um sistema de bombeamento de soluções com capacidade para até cinco canais.

Como ponto de partida para as análises experimentais, foram selecionados comprimentos de onda específicos para cada analito. A Tabela 1 apresenta os comprimentos de onda escolhidos para as análises, levando em conta critérios de sensibilidade e seletividade da

técnica. Apesar da proximidade entre os comprimentos de onda do zinco e do fósforo, não foram observadas interferências significativas, devido às diferenças nas sensibilidades específicas de cada elemento, permitindo a discriminação adequada dos sinais. Estudos anteriores, como os realizados por Lorençatto (2019) e por Tran Nham e Craig Taylor (2012), também utilizaram os mesmos comprimentos de onda para zinco e fósforo para análise de macro e microminerais em fertilizantes e alimentos, corroborando a eficácia do método em condições de proximidade espectral.

Tabela 1 - Comprimento de ondas utilizados para cada analito.

Analitos	Comprimento de ondas (nm)
Ca	**430,253**
P	**213,618**
Mg	**285,213**
Na	**568,820**
Zn	**213,857**
Cu	**324,754**
Mn	**403,076**

4.2. Reagentes

Para a etapa de mineralização das amostras, utilizou-se uma mistura ácida composta por ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO_3). As soluções empregadas para a construção das curvas analíticas de calibração foram preparadas a partir da diluição de soluções padrão comerciais de 1000 mg L^{-1} dos elementos cálcio, magnésio, sódio, fósforo, zinco, cobre e manganês. A fim de validar a metodologia proposta, foi utilizado um material de referência certificado (MRC) específico para suplemento mineral bovino, o MRSM 20, detalhado no anexo D.

4.2.1. Amostra – Digestão

Foram realizadas 30 réplicas da digestão de amostras de suplemento mineral para bovinos. Cada amostra pesando, aproximadamente 0,5 g, foi transferida para um béquer de 250

ml. Em seguida, foram adicionados 20 ml de ácido clorídrico (HCl) concentrado (50% v/v) e 20 ml de ácido nítrico (HNO_3) concentrado (50% v/v). A digestão ocorreu em chapa aquecedora a 350 °C, com controle para evitar a ebulição e perda de analitos, até que o volume fosse reduzido à metade. Após o resfriamento, o material digerido foi filtrado em papel de filtro qualitativo faixa preta e transferido quantitativamente para balões volumétricos de 500 ml. A solução foi completada com água deionizada. Alíquotas de 20 ml dessa solução foram transferidas para balões volumétricos de 100 ml e diluídas com água deionizada até a marca.

Após o preparo das soluções, as leituras foram realizadas no MP-AES. Os comprimentos de onda selecionados para cada elemento foram utilizados para a quantificação, garantindo que as leituras se encontrassem dentro da faixa linear da curva de calibração. A estabilidade das leituras foi monitorada para assegurar a confiabilidade dos resultados. Com os dados obtidos, iniciou-se a etapa de tratamento estatístico dos dados e aplicação das análises.

5. RESULTADOS

5.1. Aplicação analítica

5.1.1. Limites de Detecção e Quantificação

Segundo as recomendações do INMETRO (2016) para validação de metodologias e com adaptações para atender às especificidades do estudo, foram determinados os limites de detecção e quantificação a partir de 10 medidas de branco, utilizando as equações 2 e 3. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para as determinações por MP AES.

Elementos	**LOD (g Kg^{-1})**	**LOQ (g kg^{-1})**
Ca	0,01	0,03
P	0,06	0,20
Mg	0,001	0,005
Na	0,01	0,05
	LOD (mg Kg^{-1})	**LOQ (mg kg^{-1})**
Zn	1,43	4,73
Cu	0,34	1,13
Mn	0,04	0,14

Os resultados obtidos para os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos elementos analisados (Ca, P, Mg, Na, Zn, Cu e Mn) foram satisfatórios e se mostraram adequados para a análise de suplementos minerais na nutrição de bovinos. Seguindo as diretrizes do INMETRO para validação de metodologias analíticas, que indicam a necessidade de precisão e exatidão dentro da faixa de concentrações de interesse, os valores de LOD e LOQ foram determinados com base no desvio padrão do branco e no coeficiente angular da curva de calibração (INMETRO, 2016).

Os limites estabelecidos para cada elemento ficaram abaixo das concentrações mínimas relevantes para a suplementação mineral, comprovando que o método MP-AES utilizado possui a sensibilidade necessária para detectar e quantificar os analitos de forma eficaz. Esse atendimento aos requisitos do INMETRO demonstra que a metodologia é robusta e confiável, possibilitando análises precisas e exatas em conformidade com os padrões de qualidade exigidos.

5.1.2. Linearidade

Para avaliar a capacidade da metodologia em gerar respostas analíticas diretamente proporcionais às concentrações do analito em uma determinada faixa, construíram-se curvas de calibração com, no mínimo, cinco níveis de concentração. Foram utilizados dez níveis de concentração para macro e micronutrientes, a fim de garantir a robustez da avaliação. Os pontos

de calibração, bem como a linearidade de cada curva, estão detalhados no Anexo B. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Curvas e suas respectivas equações para os analitos analisados nas amostras de MRSM 20 de suplemento mineral para bovino e determinados por MP AES.

Elementos	Equação da reta	R^2	Faixa dinâmica linear (mg L^{-1})
Ca	Y = 589,47x – 105,03	0,99947	5 – 50
P	Y = 31,05x + 0,80	0,99916	5 – 50
Mg	Y = 48101,88 + 16,26	0,99929	0,5 – 5
Na	Y = 27,70x – 13,47	0,99938	5 – 50
Zn	Y = 1205,95x + 19,72	0,99970	0,2 – 2
Cu	Y = 26676,68x + 15,25	0,99978	0,2 – 2
Mn	Y = 18714,91x + 3,84	0,99976	0,2 – 2

Obteve-se a relação linear entre a concentração do analito e a resposta instrumental, expressa pela equação da reta. Nota-se que os coeficientes de determinação (R^2) estão na faixa de 0,999, conforme detalhado no Anexo B, indicando a qualidade do ajuste, com valores próximos a 1, o que sugere um comportamento linear dos dados.

5.1.3. Veracidade

A Tabela 4 apresenta os resultados de recuperação obtidos para macro e microminerais em suplementos minerais para bovinos, analisados pelo método de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MP-AES). Os dados demonstram a comparação entre os valores obtidos nas amostras e os valores de referência estabelecidos por um material de referência certificado (MRSM 20), detalhado no Anexo D. Essa análise rigorosa permitiu avaliar a precisão dos métodos analíticos utilizados e a conformidade dos suplementos em relação aos padrões de qualidade definidos.

Tabela 3 - Resultados dos dados de referência e os da leitura para suplemento mineral para bovino (MRSM 20) obtidos via MP AES.

Elementos	**Dados de referência (g kg^{-1})**	**Dados de leitura (g kg^{-1})**	**Recuperação (%)**
Ca	191,52 ± 10,58	185,42 ± 6,19	96,82
P	98,28 ± 6,21	98,48 ± 3,33	100,20
Mg	20,61 ± 1,63	19,53 ± 0,99	94,78
Na	103,14 ± 8,47	99,11 ± 3,80	96,10
	Dados de referência (mg kg^{-1})	**Dados de leitura (mg kg^{-1})**	
Zn	4984,17 ± 803,85	4835,55 ± 197,80	97,02
Cu	1550,00 ± 83,39	1738,19 ± 39,26	106,77
Mn	2824,39 ± 396,60	2828,96 ± 45,09	100,16

Seguindo as diretrizes do Guia de Validação e Controle de Qualidade Analítica, a faixa de aceitação para o fator de veracidade ou recuperação varia conforme a concentração do elemento analisado, um aspecto crucial para assegurar a precisão e a exatidão nas análises quantitativas. Para elementos com concentrações entre 10 g/kg e 100 g/kg, o guia recomenda um intervalo de recuperação de 98% a 102%. Já para concentrações entre 100 mg/kg e 1000 mg/kg, o intervalo aceitável é de 95% a 105% (MAPA, 2011).

Ao analisar os dados da tabela, nota-se que os elementos fósforo, com uma recuperação de 100,20%, zinco, com 97,02%, e manganês, com 100,16%, estão dentro das faixas de aceitação definidas pelo guia para suas respectivas concentrações. Essa conformidade indica uma quantificação confiável e precisa, refletindo a robustez e a eficiência do método de digestão com ácido diluído a 50% seguido pela análise por MP-AES. O alinhamento com os critérios estabelecidos assegura que a metodologia utilizada atende aos requisitos de qualidade analítica, possibilitando uma recuperação consistente e próxima dos valores reais de referência.

Entretanto, alguns elementos, como cálcio, sódio, magnésio e cobre, apresentaram recuperações que, embora muito próximas, estão ligeiramente fora dos intervalos rigorosos de aceitação definidos pelo guia. O cálcio teve uma recuperação de 96,82% e o sódio de 96,10%, ambos um pouco abaixo do limite mínimo de 98% para concentrações superiores a 10 g/kg. Esse leve desvio pode ser atribuído a fatores como a solubilidade inerente e a natureza química desses elementos, que podem gerar pequenas perdas durante o processo de digestão ou interferências que afetam a precisão da recuperação. No caso do magnésio, com recuperação

de 94,78%, a concentração mais baixa (entre 100 mg/kg e 1000 mg/kg) pode também ter contribuído para essa pequena variação. O cobre, com recuperação de 106,77%, ligeiramente acima da faixa de 95% a 105%, pode ter sido influenciado por sua forte afinidade com certos ligantes orgânicos presentes na matriz, o que pode ter aumentado a retenção durante a digestão.

Embora os resultados obtidos estejam próximos dos critérios de aceitação, é fundamental destacar que o guia recomenda cautela na interpretação de recuperações que se encontram fora dos intervalos estabelecidos. Essas discrepâncias podem refletir pequenas variações que, embora sutis, têm o potencial de impactar a confiabilidade dos resultados, especialmente em análises onde a precisão é crucial para o controle de qualidade.

Por outro lado, conforme argumenta Olivares (2019), recuperações que variam entre 80% e 120% são geralmente aceitas como indicadoras de boa exatidão em métodos analíticos. Essa faixa de aceitação reflete uma abordagem pragmática e cientificamente embasada, especialmente em contextos laboratoriais onde as condições operacionais podem influenciar os resultados. Em análises químicas complexas, essa margem reconhece as variações inerentes a fatores como interferências matriciais, reatividade dos elementos analisados e limitações instrumentais, sem comprometer a confiabilidade dos dados obtidos.

No caso de elementos como cálcio, sódio, magnésio e cobre, a aplicabilidade dessa faixa de aceitação é ainda mais evidente, dado o comportamento químico específico desses íons em matrizes multielementares. Esses elementos, com propriedades distintas de solubilidade, estabilidade e interação com a matriz, podem apresentar oscilações de recuperação mesmo em métodos analíticos bem validados. Assim, a adoção de critérios flexíveis, como o intervalo de 80% a 120%, garante que as metodologias empregadas sejam tanto robustas quanto ajustáveis às demandas práticas da análise.

Em práticas industriais ou acadêmicas, a manutenção de níveis de recuperação dentro desse intervalo evita a rejeição injustificada de resultados potencialmente válidos, otimizando recursos e reduzindo retrabalhos. Dessa forma, os critérios propostos por Olivares alinham-se à busca por um equilíbrio entre rigor científico e viabilidade prática.

Por fim, a implementação de padrões que aceitam variações controladas reforça a credibilidade da análise, ao mesmo tempo que promove a adaptabilidade às condições reais de trabalho. Isso é especialmente relevante em análises de suplementos minerais para nutrição animal, onde a composição da amostra pode ser altamente variável. Com base nesse cenário,

pode-se afirmar que os critérios de aceitação adotados não apenas validam a eficácia do método, mas também garantem que as análises sejam úteis e aplicáveis em um contexto prático.

A Tabela 5 apresenta os resultados detalhados das análises de 30 repetições realizadas para os macros e microminerais em suplementos minerais para bovinos, cujos dados foram extraídos do Anexo C. Esses resultados incluem as médias das concentrações obtidas, o desvio padrão, a incerteza, a incerteza expandida e o coeficiente de variação (CV) para cada elemento, oferecendo uma avaliação abrangente da precisão e reprodutibilidade do método analítico utilizado.

Tabela 5 – Análise Estatística dos Macro e Microelementos em Suplementos Minerais para Bovinos: Resultados das Amostras e Parâmetros Estatísticos da Amostra Referência MRSM 20 via MP-AES

	Ca g/Kg	**P g/Kg**	**Na g/Kg**	**Mg g/Kg**	**Zn mg/Kg**	**Cu mg/Kg**	**Mn mg/Kg**
Amostra 1	184,01	97,65	101,23	18,59	4635,93	1670,13	2755,11
Amostra 2	183,38	96,62	100,65	18,4	4687,01	1657,89	2746,69
Amostra 3	189,48	96,08	94,48	19,2	4845,78	1521,16	2839,56
Amostra 4	195,27	98,7	95,88	18,86	4852,68	1748,41	2886,23
Amostra 5	194,46	95,8	96,05	18,84	4867,02	1554,14	2882,7
Amostra 6	186,66	92,87	100,46	18,08	4959,93	1667,99	2767,92
Amostra 7	193,55	98,06	93,87	18,7	4784,98	1629,73	2859,86
Amostra 8	185,79	93,56	101,75	18,08	4648,3	1667,41	2859,05
Amostra 9	185,92	93,87	102,32	18,1	4665,97	1674,58	2745,16
Amostra 10	193,7	97,97	95,13	18,86	4820,62	1541,91	2870,9
Amostra 11	181,18	97,24	104,77	20,47	4877,74	1770,31	2834,77
Amostra 12	181,16	98,15	93,91	20,4	4759,8	1567,22	2835,72
Amostra 13	180,88	98,3	102,55	20,5	5158,11	1769,68	2843,79
Amostra 14	182,03	103,71	93,06	20,47	4989,97	1575,93	2852,86
Amostra 15	174,25	101,84	100,69	19,57	5548,6	1709,98	2727,85
Amostra 16	185,98	95,5	101,55	17,85	4632,99	1673,24	2755,78
Amostra 17	193,65	96,67	98,66	18,7	4824,42	1735,86	2868,44
Amostra 18	194,79	95,06	94,77	18,82	4841,77	1550,82	2873,35
Amostra 19	195,99	98,3	105,45	19,81	4432,61	1755,51	2876,09
Amostra 20	194,42	97,35	94,98	18,74	4764,37	1640,49	2875,47
Amostra 21	181,18	104,36	95,61	20,53	4815,08	1590,37	2842,23
Amostra 22	180,66	100,6	102,91	20,37	4810,64	1756,87	2823,33
Amostra 23	180,03	98,26	98,13	20,42	4780,02	1763,44	2820,68
Amostra 24	180,56	103,6	102,25	20,5	4768,16	1567,84	2835,71
Amostra 25	180,67	102,62	97,62	20,52	5125,83	1773,97	2840,31
Amostra 26	180,7	96,25	102,74	20,42	4816,46	1570,73	2816,39
Amostra 27	179,88	104,54	94,75	20,39	4844,55	1656,99	2813,9
Amostra 28	181	96,28	99,75	20,6	4706,78	1567,63	2821,67
Amostra 29	180,55	100,68	104,31	20,58	4999,12	1747,79	2842,84
Amostra 30	180,94	103,79	103,1	20,65	4801,36	1567,8	2854,56
Média	185,42	98,48	99,11	19,53	4835,55	1654,86	2828,96
Desvio Padrão	6,19	3,33	3,80	0,99	197,90	83,39	45,09
Incerteza (%)	1,13	0,61	0,69	0,18	36,13	15,22	8,23
Incerteza expandida (%)	2,26	1,22	1,39	0,36	72,26	30,45	16,47
Coeficiente de variação (%)	3,34	3,38	3,83	5,05	4,09	5,04	1,59

Observa-se que as repetições para cada elemento nos suplementos minerais destinados a bovinos possibilitam uma comparação direta com os limites de coeficiente de variação (CV) estabelecidos pelo Guia de Validação e Controle de Qualidade Analítica. Este guia define intervalos específicos de CV aceitáveis conforme a faixa de concentração dos elementos analisados, estipulando, por exemplo, um CV de até 2,7% para concentrações entre 10 g/kg e 100 g/kg e 5,3% para concentrações de 100 mg/kg a 1000 mg/kg, com o objetivo de garantir a precisão nas análises (MAPA,2011).

Os valores médios obtidos para cálcio, fósforo, sódio, magnésio, zinco, cobre e manganês demonstraram que, em sua maioria, os coeficientes de variação estão dentro ou muito próximos dos limites recomendados pelo guia, refletindo uma alta reprodutibilidade do método analítico empregado.

Os resultados para cálcio apresentaram uma média de 185,42 g/kg e um CV de 3,34%, o que, embora ligeiramente acima do limite máximo de 2,7%, ainda é considerado satisfatório, indicando baixa variabilidade e adequação do método. O fósforo, com uma média de 98,48 g/kg e um CV de 3,38%, seguiu um padrão semelhante, com uma leve dispersão nos resultados, mas dentro de uma margem de controle aceitável. O sódio, com média de 99,11 g/kg e CV de 3,83%, também mostrou um CV ligeiramente acima do limite, sugerindo que pequenos ajustes podem ser considerados em futuras análises para reduzir ainda mais a variabilidade.

Por outro lado, o magnésio apresentou uma concentração média de 19,53 g/kg e um CV de 5,05%, ultrapassando o limite de 2,7%. Esse resultado pode ser atribuído à solubilidade e características específicas do magnésio durante o processo de digestão, indicando que futuras otimizações podem melhorar a consistência das medições.

Em relação aos microminerais, o zinco teve uma média de 4835,55 mg/kg e um CV de 4,09%, situando-se dentro do limite aceitável de 5,3% para concentrações entre 1000 mg/kg e 10.000 mg/kg, o que indica boa precisão e estabilidade. O cobre, com média de 1654,86 mg/kg e CV de 5,04%, também se mostrou confiável, permanecendo dentro da faixa estabelecida. O manganês, por sua vez, obteve um CV de 1,59% com uma concentração média de 2828,96 mg/kg, muito abaixo do limite máximo de 5,3%, evidenciando alta precisão e baixa variabilidade.

5.1.4 Digestão de amostra

Os resultados obtidos com a digestão das amostras em sistema aberto, utilizando uma combinação de ácido clorídrico e nítrico a 50%, demonstraram-se eficazes para a quantificação precisa de macro e microminerais. Embora o método em sistema aberto tenha proporcionado recuperações próximas ou dentro dos limites de aceitação e com baixas dispersões, recomenda-se, para futuras determinações, o uso de sistemas fechados, como digestores de micro-ondas ou blocos digestores selados. Esses sistemas minimizam perdas de analitos voláteis e oferecem controle rigoroso sobre as condições de digestão, resultando em recuperações ainda mais precisas.

Os desvios padrão observados entre os elementos indicam a alta consistência do método. Por exemplo, o cálcio e o sódio apresentaram desvios padrão de 6,19 g/kg e 3,80 g/kg, respectivamente. Já os microminerais, como o zinco e o manganês, com desvios padrão de 197,90 mg/kg e 45,09 mg/kg, mostram variações que podem ser influenciadas pela complexidade da matriz e pela volatilidade dos elementos em ambiente aberto.

A matriz da amostra exerce uma influência significativa sobre as recuperações, especialmente considerando a composição complexa de suplementos minerais. Tais componentes podem interagir com os analitos, formando complexos ou dificultando a liberação completa dos elementos durante a digestão. Esse efeito foi observado em elementos como o magnésio, cuja recuperação ficou ligeiramente abaixo da faixa esperada.

O uso de ácidos diluídos a 50% é recomendado por instituições como a Embrapa (2021), que destaca essa prática como uma maneira segura e eficiente de reduzir as interferências da matriz. Além disso, Ribeiro (2020) observa que ácidos a 50% preservam a integridade dos analitos e minimizam resíduos tóxicos. Contudo, a adoção de sistemas fechados para digestão em estudos futuros pode melhorar ainda mais a precisão das análises.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou a viabilidade e a eficácia da metodologia analítica utilizando Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MP-AES) para a análise de macro e microminerais em suplementos minerais destinados à nutrição de bovinos. Este estudo atende a uma demanda crescente do mercado de suplementação mineral, que busca otimizar a eficiência dos métodos laboratoriais, assegurando segurança e qualidade no manejo nutricional dos rebanhos.

A validação foi conduzida com rigor, estabelecendo limites de detecção e quantificação satisfatórios, especialmente para os principais elementos analisados, como cálcio, fósforo, magnésio, sódio, zinco, cobre e manganês. Isso demonstra que o método MP-AES é não apenas adequado, mas também viável para a quantificação precisa desses nutrientes essenciais.

Os testes de precisão e veracidade mostraram que o método alcançou uma boa consistência, cumprindo os parâmetros da ABNT NBR ISO/IEC 17025 e as recomendações do INMETRO, que são fundamentais para o controle de qualidade no setor de nutrição animal. A maioria dos elementos apresentou índices de recuperação dentro das faixas de aceitação, evidenciando a robustez da metodologia. No entanto, foram identificados pequenos desvios em alguns casos específicos, como no cálcio, sódio e magnésio, possivelmente devido à composição da matriz do suplemento, que pode ter interferido na recuperação de certos analitos.

Um aspecto importante identificado foi a eficácia da digestão ácida em sistema aberto, que se mostrou suficiente para a liberação dos analitos para análise no MP-AES. Contudo, essa abordagem pode resultar em perdas de elementos voláteis, impactando a precisão das análises. Assim, recomenda-se que estudos futuros explorem o uso de digestores fechados, como os de micro-ondas, para melhorar a retenção dos analitos e minimizar a volatilização durante o preparo das amostras. Essa mudança pode aumentar a confiabilidade das medições e reduzir os desvios de recuperação observados.

Além disso, o uso de ácidos diluídos a 50% foi uma abordagem eficaz e segura, conforme as orientações de instituições de referência, como a Embrapa. Essa prática minimiza os riscos ambientais e reduz a geração de resíduos tóxicos, o que é especialmente relevante em laboratórios de controle de qualidade e análise de alimentos. No entanto, a adoção de sistemas de digestão fechados, que oferecem um controle térmico mais rigoroso, pode potencialmente

melhorar a integridade dos analitos e a eficiência do processo de digestão em investigações futuras.

Em síntese, este trabalho reafirma o potencial do MP-AES como uma ferramenta analítica valiosa no controle de qualidade dos suplementos minerais bovinos. Melhorias no preparo das amostras podem ampliar sua aplicabilidade e confiabilidade. Para estudos futuros, é essencial investigar os efeitos das matrizes complexas dos suplementos sobre os analitos e aperfeiçoar os protocolos de digestão, visando otimizar os índices de recuperação. A continuidade dessas investigações é fundamental para fortalecer a eficácia desse método e garantir que o setor de nutrição animal disponha de métodos precisos, seguros e economicamente sustentáveis.

7. REFERÊNCIAS

AGILENT TECHNOLOGIES. 4210 MP-AES. Santa Clara, CA: Agilent, 2022. Disponível em: https://www.agilent.com. Acesso em: 2 nov. 2024.

ALMEIDA, C. E. S. Impacto da suplementação de sódio na ingestão de água e manutenção do equilíbrio hídrico em bovinos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 52, n. 1, p. 45-54, 2023.

ALMEIDA, R.; et al. Desafios na suplementação de magnésio em bovinos de corte. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 51, n. 3, p. 152-161, 2022.

AMAIS, J.; et al. Uso do EGCM para melhoria do desempenho em MP-AES. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 87, p. 12-21, 2013.

BIPM. The International System of Units (SI). Bureau International des Poids et Mesures, 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação animal e medicamentos veterinários**. Brasília: MAPA/ACS, 2011.

COSTA, A. P. Deficiências nutricionais em bovinos: o papel do sódio. **Ciência Rural**, v. 52, n. 3, p. 123-134, 2022.

COSTA, M. Influência de fitatos e minerais na absorção de zinco em bovinos. **Revista Brasileira de Nutrição Animal**, v. 50, n. 2, p. 100-110, 2021.

DONATI, M.; et al. Avanços na estabilidade do plasma em espectrometria com plasma induzido por micro-ondas. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 6, p. 3125-3131, 2013.

EMBRAPA. Avaliação e ajuste de dietas para nutrição animal. **Embrapa Gado de Leite**, 2023.

EMBRAPA. Importância do cálcio na nutrição de bovinos. **Embrapa Pecuária Sudeste**, 2024.

EMBRAPA. Requisitos minerais para bovinos: impactos na saúde e produção. **Embrapa Pecuária Sudeste**, 2021.

GONÇALVES, D. J.; et al. Estrutura e funcionamento do espectrômetro MP-AES. **Journal of Spectrochemical Analysis**, v. 45, n. 2, p. 89-97, 2016.

GONÇALVES, D. J.; et al. Nutrição mineral em bovinos: importância e interações. **Journal of Animal Science**, v. 52, n. 4, p. 1125-1133, 2016.

HAMMER, R. Development and optimization of microwave plasma sources. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, n. 8, p. 978-985, 2008.

ISO. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). International Organization for Standardization, 2008.

JANKOWSKI, M.; RESZKE, J. Advances in microwave plasma spectrometry: overcoming early challenges. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, n. 10, p. 926-934, 2011.

JOHNSON, L. M.; BROWN, A. P. Advancements with the Agilent 4250 MP-AES: sensitivity and user interface innovations. **Analytical Chemistry**, v. 93, n. 4, p. 2150-2160, 2021.

KRUG, F. J.; ROCHA, M. M. Técnicas de digestão por ácidos em análises de minerais. **Chemistry Research Journal**, v. 34, n. 1, p. 150-165, 2019.

LORENÇATTO, Rodolfo. Determination of multiple elements in fertilizers using the Agilent 4210 MP-AES. Agilent Technologies, 2019.

NHAM, Tran; **TAYLOR**, Craig. Cost-effective analysis of major, minor and trace elements in foodstuffs using the 4100 MP-AES. Agilent Technologies, 2012.

OLIVARES, I. R. B. Gestão de qualidade em laboratório. 4. ed. Campinas: Editora Átomo, 2019.

PINTO, L. C. Papel do magnésio na função muscular e enzimática de bovinos. **Jornal de Nutrição Animal**, v. 15, n. 4, p. 300-310, 2021.

SILVA, A. Importância do magnésio na dieta de bovinos: disponibilidade e suplementação. **Revista de Zootecnia Brasileira**, v. 53, n. 1, p. 35-45, 2023.

SILVA, J. A.; SANTOS, L. M.; OLIVEIRA, M. A. Métodos de digestão de amostras em análises de suplementos minerais: uma revisão crítica. **Revista Brasileira de Química Analítica**, v. 12, n. 3, p. 45-58, 2020.

SMITH, T. J.; et al. Enhancements in the Agilent 4200 MP-AES: performance and versatility improvements. **Journal of Analytical Science**, v. 44, n. 7, p. 902-911, 2018.

WILLIAMS, J. R.; et al. The Agilent 4100 MP-AES: a new era in microwave plasma atomic emission spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 6, p. 3840-3849, 2019.

ANEXO A - PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO

Definições por elemento:

Elemento	Legenda (comprimento de onda nm)	Tipo	Correção de fundo	Ajuste de calibração	Tempo de leitura (s)
Ca	Ca (430,253)	Analito	Automático	Ajuste Linear Ponderado	3
P	P (213,618)	Analito	Automático	Ajuste Linear Ponderado	3
Zn	Zn (213,857)	Analito	Automático	Ajuste Linear Ponderado	3
Cu	Cu (324,754)	Analito	Automático	Ajuste Linear Ponderado	3
Mn	Mn (403,076)	Analito	Automático	Ajuste Linear Ponderado	3
Na	Na (568,820)	Analito	Automático	Ajuste Linear Ponderado	3
Mg	Mg (285,213)	Analito	Automático	Ajuste Linear Ponderado	3

Elemento	Legenda (comprimento de onda nm)	Tipo	Posição de visualização	Pressão do nebulizador (kPa)
Ca	Ca (430,253)	Analito	-10	240
P	P (213,618)	Analito	0	80
Zn	Zn (213,857)	Analito	-20	80
Cu	Cu (324,754)	Analito	-10	160
Mn	Mn (403,076)	Analito	-10	220
Na	Na (568,820)	Analito	0	100
Mg	Mg (285,213)	Analito	-10	200

Parâmetros:

Legenda (comprimento de onda nm)	Concentração mínima	Concentração máxima	Erro de calibração
Ca (430,253)	0 ppm	55 ppm	10 %
P (213,618)	0 ppm	55 ppm	10 %
Zn (213,857)	0 ppm	2,2 ppm	10 %
Cu (324,754)	0 ppm	2,2 ppm	10 %
Mn (403,076)	0 ppm	2,2 ppm	10 %
Na (568,820)	0 ppm	55 ppm	10 %
Mg (285,213)	0 ppm	5,5 ppm	10 %

ANEXO B - CURVA DE CALIBRAÇÃO

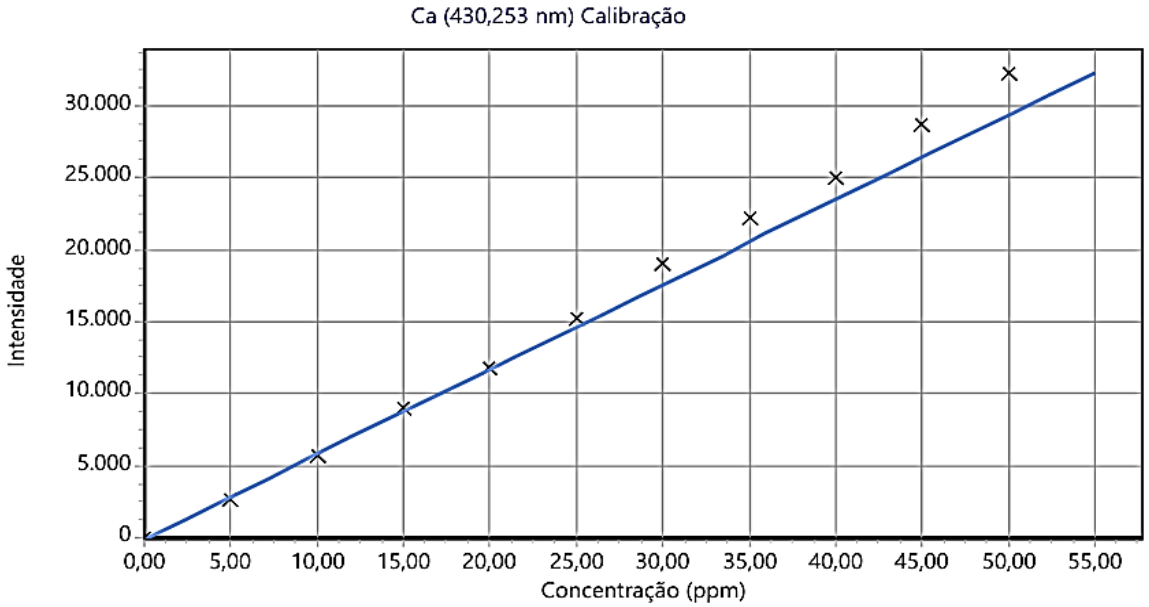
Cálcio (Ca)

Comprimento de onda (430,253 nm)

Intensidade = 589,46985117 * Concentração - 105,03141010

Coeficiente de correlação: 0,99947

Padrões	Intensidade	Concentração do Método	Concentração calculada	% Erro
Branco	0,11	0,00	0,18	N/D
Padrão 1	2721,08	5,00	4,79	4,11
Padrão 2	5767,18	10,00	9,96	0,38
Padrão 3	9049,12	15,00	15,53	3,53
Padrão 4	11828,89	20,00	20,25	1,23
Padrão 5	15224,18	25,00	26,01	4,02
Padrão 6	19071,66	30,00	32,53	8,44
Padrão 7	22282,28	35,00	37,98	8,51
Padrão 8	25002,83	40,00	42,59	6,48
Padrão 9	28674,86	45,00	48,82	8,50
Padrão 10	32261,42	50,00	54,91	9,82



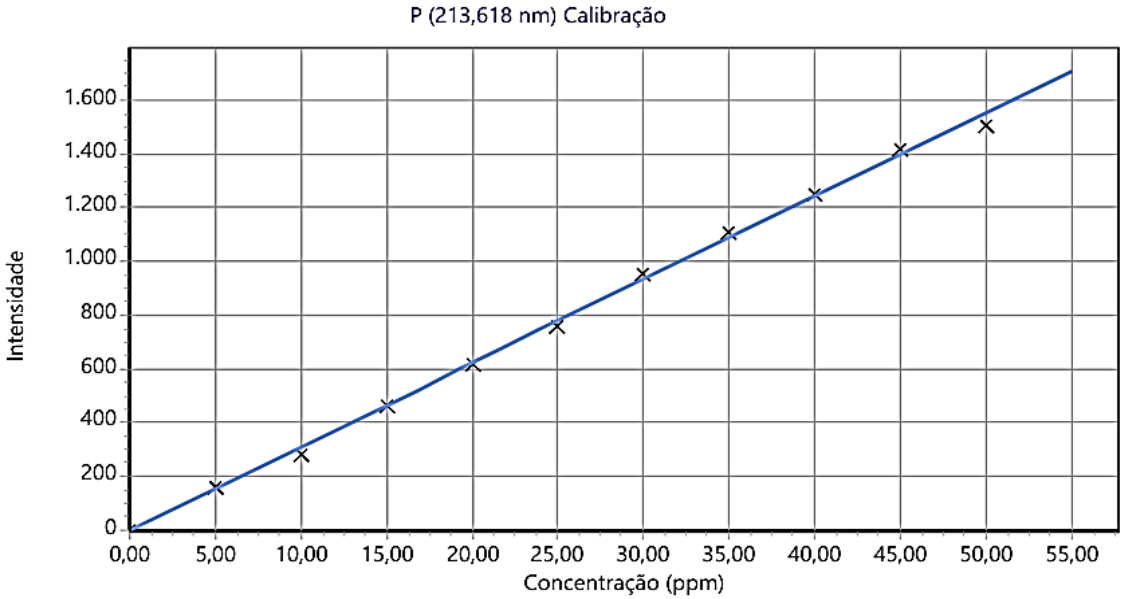
Fósforo (P)

Comprimento de onda (213,618 nm)

Intensidade = 31,05134623 * Concentração + 0,79767301

Coeficiente de correlação: 0,99916

Padrões	Intensidade	Concentração do Método	Concentração calculada	% Erro
Branco	-0,02	0,00	-0,03	N/D
Padrão 1	160,66	5,00	5,15	2,97
Padrão 2	283,98	10,00	9,12	8,80
Padrão 3	464,97	15,00	14,95	0,34
Padrão 4	621,28	20,00	19,98	0,09
Padrão 5	758,11	25,00	24,39	2,44
Padrão 6	954,79	30,00	30,72	2,41
Padrão 7	1109,87	35,00	35,72	2,05
Padrão 8	1246,93	40,00	40,13	0,33
Padrão 9	1414,59	45,00	45,53	1,18
Padrão 10	1507,48	50,00	48,52	2,96



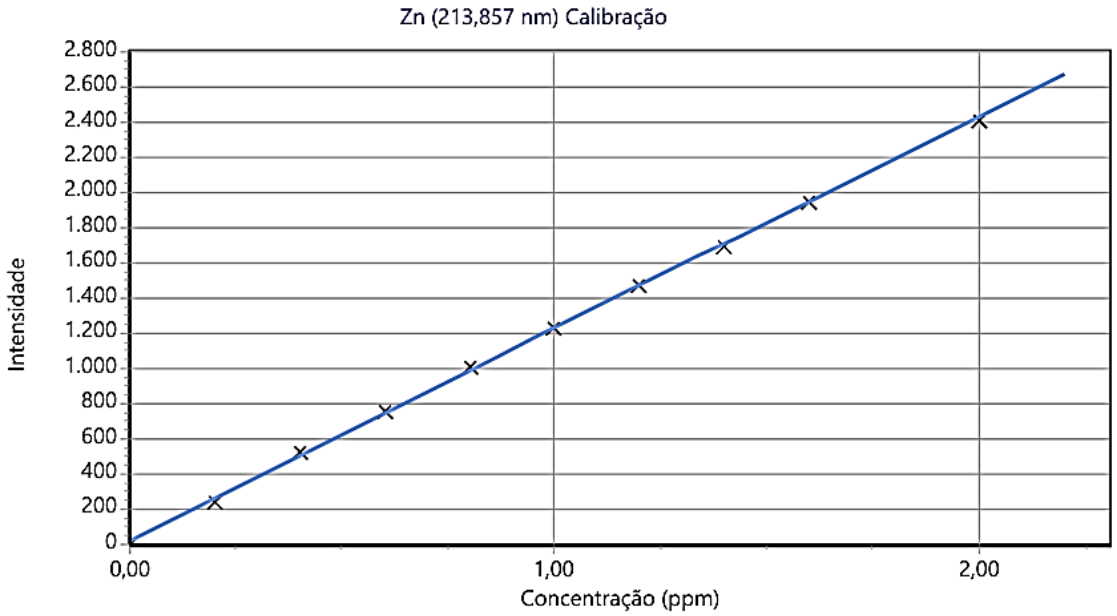
Zinco (Zn)

Comprimento de onda (213,857 nm)

Intensidade = 1205,95103916 * Concentração + 19,72068989

Coeficiente de correlação: 0,99970

Padrões	Intensidade	Concentração do Método	Concentração calculada	% Erro
Branco	0,03	0,00	-0,02	N/D
Padrão 1	240,36	0,20	0,18	8,52
Padrão 2	522,37	0,40	0,42	4,20
Padrão 3	757,82	0,60	0,61	2,01
Padrão 4	1014,00	0,80	0,82	3,06
Padrão 5	1228,60	1,00	1,00	0,24
Padrão 6	1473,81	1,20	1,21	0,48
Padrão 7	1692,04	1,40	1,39	0,95
Padrão 8	1948,80	1,60	1,60	0,02
Padrão 10	2404,68	2,00	1,98	1,12



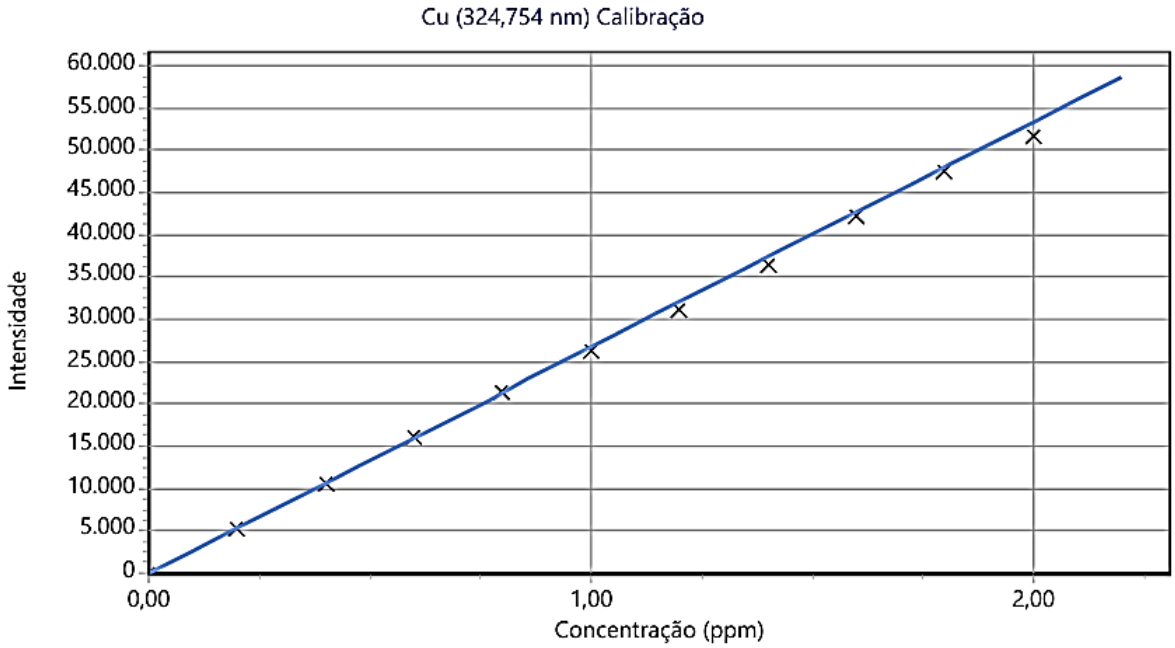
Cobre (Cu)

Comprimento de onda (324,754 nm)

Intensidade = 26676,68083716 * Concentração + 15,24766774

Coeficiente de correlação: 0,99978

Padrões	Intensidade	Concentração do Método	Concentração calculada	% Erro
Branco	0,00	0,00	0,00	N/D
Padrão 1	5314,34	0,20	0,20	0,68
Padrão 2	10684,85	0,40	0,40	0,01
Padrão 3	16168,52	0,60	0,61	0,92
Padrão 4	21507,16	0,80	0,81	0,71
Padrão 5	26223,33	1,00	0,98	1,76
Padrão 6	31246,56	1,20	1,17	2,44
Padrão 7	36405,45	1,40	1,36	2,56
Padrão 8	42197,86	1,60	1,58	1,17
Padrão 9	47580,47	1,80	1,78	0,94
Padrão 10	51620,36	2,00	1,93	3,28



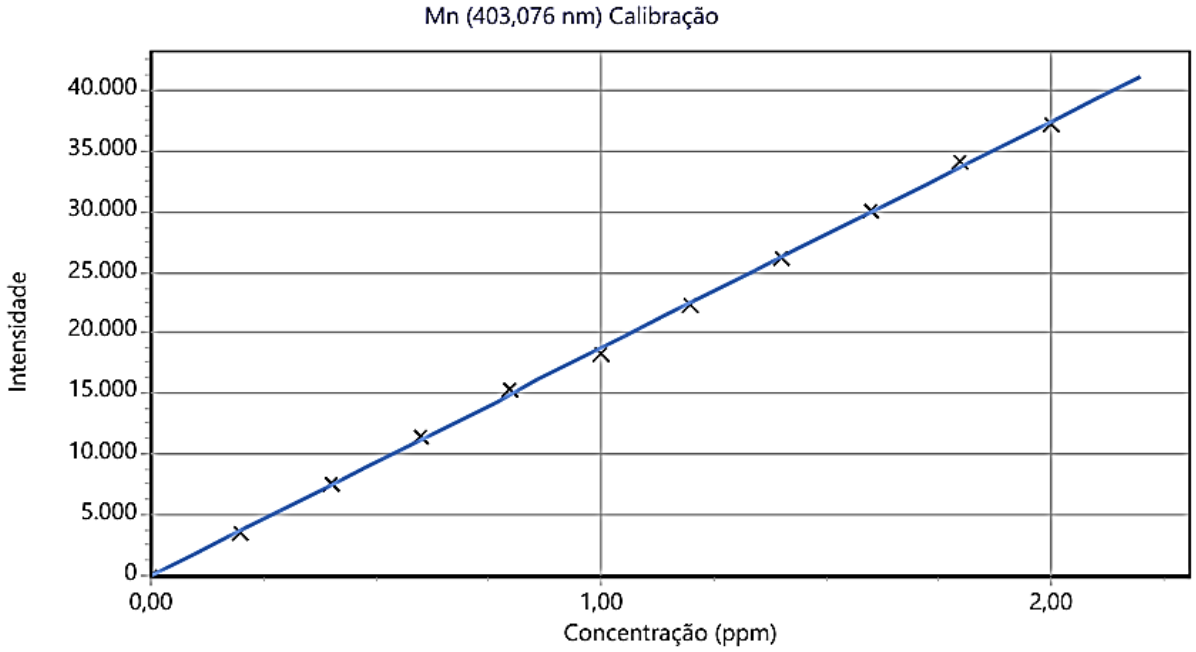
Manganês (Mn)

Comprimento de onda (403,076 nm)

Intensidade = 18714,91121231 * Concentração + 3,84096255

Coeficiente de correlação: 0,99976

Padrões	Intensidade	Concentração do Método	Concentração calculada	% Erro
Branco	0,02	0,00	0,00	N/D
Padrão 1	3630,23	0,20	0,19	3,12
Padrão 2	7560,58	0,40	0,40	0,95
Padrão 3	11533,93	0,60	0,62	2,68
Padrão 4	15409,09	0,80	0,82	2,89
Padrão 5	18366,81	1,00	0,98	1,88
Padrão 6	22273,36	1,20	1,19	0,84
Padrão 7	26185,79	1,40	1,40	0,07
Padrão 8	30190,86	1,60	1,61	0,81
Padrão 9	34192,71	1,80	1,83	1,49
Padrão 10	37251,31	2,00	1,99	0,49



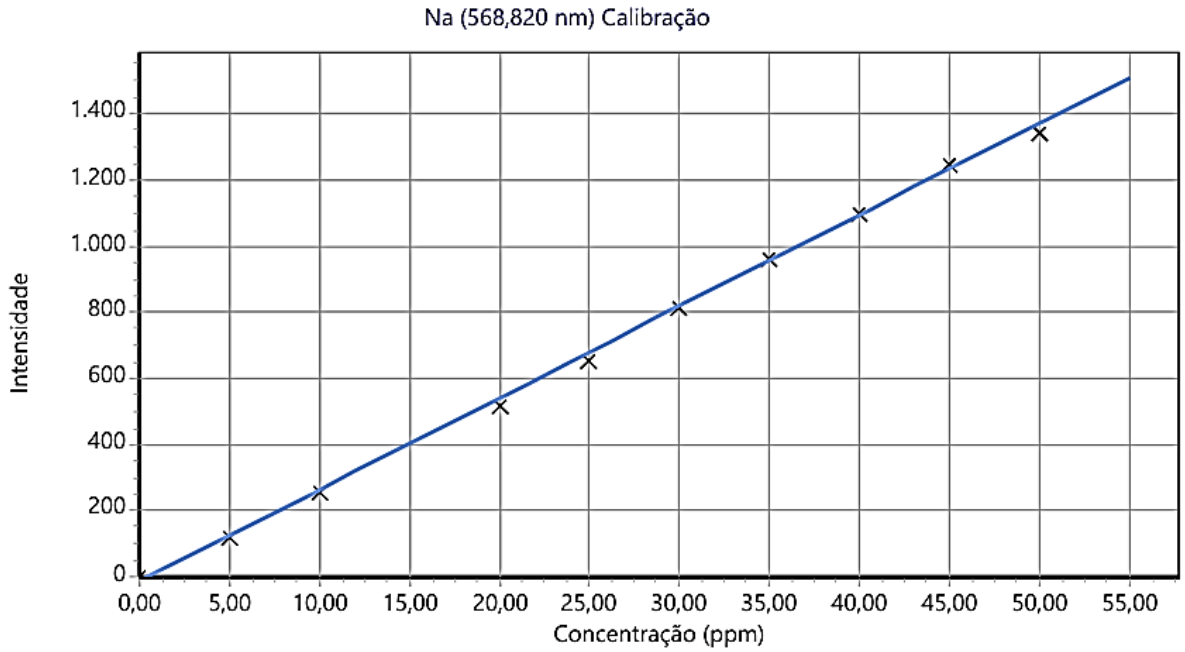
Sódio (Na)

Comprimento de onda (568,820 nm)

Intensidade = 27,69581952 * Concentração - 13,47356587

Coeficiente de correlação: 0,99938

Padrões	Intensidade	Concentração do Método	Concentração calculada	% Erro
Branco	-0,04	0,00	0,49	N/D
Padrão 1	121,02	5,00	4,86	2,88
Padrão 2	257,28	10,00	9,78	2,24
Padrão 4	516,17	20,00	19,12	4,38
Padrão 5	651,01	25,00	23,99	4,03
Padrão 6	811,07	30,00	29,77	0,76
Padrão 7	961,71	35,00	35,21	0,60
Padrão 8	1095,54	40,00	40,04	0,11
Padrão 9	1249,82	45,00	45,61	1,36
Padrão 10	1340,14	50,00	48,87	2,25



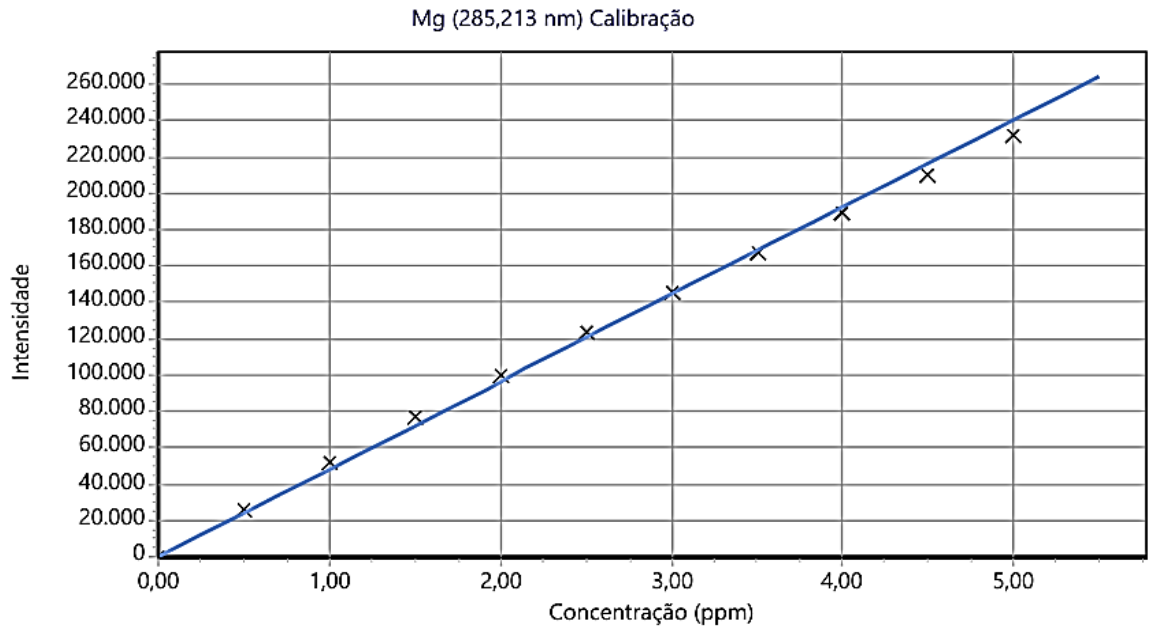
Magnésio (Mg)

Comprimento de onda (285,213 nm)

Intensidade = 48101,88189194 * Concentração + 16,25601456

Coeficiente de correlação: 0,99929

Padrões	Intensidade	Concentração do Método	Concentração calculada	% Erro
Branco	-0,01	0,00	0,00	N/D
Padrão 1	26372,52	0,50	0,55	9,59
Padrão 2	52440,14	1,00	1,09	8,99
Padrão 3	76589,76	1,50	1,59	6,13
Padrão 4	100253,91	2,00	2,08	4,19
Padrão 5	123954,97	2,50	2,58	3,06
Padrão 6	145600,56	3,00	3,03	0,89
Padrão 7	167766,98	3,50	3,49	0,36
Padrão 8	189247,89	4,00	3,93	1,65
Padrão 9	209975,32	4,50	4,36	3,00
Padrão 10	232114,33	5,00	4,83	3,50



ANEXO C - RESULTADOS DETALHADOS

Data Horário	Legenda	Elemento (nm)	Concentração	%RSD	Conc. Não Ajustada	Intensidade	%RSD
09/09/2024 15:23	Branco	P (213,618 nm)	0,00 (ppm)	N/D	0,00 (ppm)	-0,02	> 100,00
09/09/2024 15:23	Branco	Zn (213,857 nm)	0,00 (ppm)	N/D	0,00 (ppm)	0,03	> 100,00
09/09/2024 15:23	Branco	Na (568,820 nm)	0,00 (ppm)	N/D	0,00 (ppm)	-0,04	> 100,00
09/09/2024 15:23	Branco	Cu (324,754 nm)	0,00 (ppm)	N/D	0,00 (ppm)	0	> 100,00
09/09/2024 15:23	Branco	Mg (285,213 nm)	0,00 (ppm)	N/D	0,00 (ppm)	-0,01	> 100,00
09/09/2024 15:23	Branco	Mn (403,076 nm)	0,00 (ppm)	N/D	0,00 (ppm)	0,02	> 100,00
09/09/2024 15:23	Branco	Ca (430,253 nm)	0,00 (ppm)	N/D	0,00 (ppm)	0,11	> 100,00
09/09/2024 15:28	Padrão 1	P (213,618 nm)	5,00 (ppm)	N/D	5,00 (ppm)	160,66	2,69
09/09/2024 15:28	Padrão 1	Zn (213,857 nm)	0,20 e (ppm)	N/D	0,20 e (ppm)	240,36 e	7,85
09/09/2024 15:28	Padrão 1	Na (568,820 nm)	5,00 (ppm)	N/D	5,00 (ppm)	121,02	4,85
09/09/2024 15:28	Padrão 1	Cu (324,754 nm)	0,20 (ppm)	N/D	0,20 (ppm)	5314,34	0,72
09/09/2024 15:28	Padrão 1	Mg (285,213 nm)	0,50 (ppm)	N/D	0,50 (ppm)	26372,52	0,53
09/09/2024 15:28	Padrão 1	Mn (403,076 nm)	0,20 (ppm)	N/D	0,20 (ppm)	3630,23	0,73
09/09/2024 15:28	Padrão 1	Ca (430,253 nm)	5,00 e (ppm)	N/D	5,00 e (ppm)	2721,08 e	N/D
09/09/2024 15:30	Padrão2	P (213,618 nm)	10,00 (ppm)	N/D	10,00 (ppm)	283,98	5,42
09/09/2024 15:30	Padrão2	Zn (213,857 nm)	0,40 (ppm)	N/D	0,40 (ppm)	522,37	1,86
09/09/2024 15:30	Padrão 2	Na (568,820 nm)	10,00 (ppm)	N/D	10,00 (ppm)	257,28	1,33
09/09/2024 15:30	Padrão 2	Cu (324,754 nm)	0,40 (ppm)	N/D	0,40 (ppm)	10684,85	0,7
09/09/2024 15:30	Padrão 2	Mg (285,213 nm)	1,00 (ppm)	N/D	1,00 (ppm)	52440,14	0,92
09/09/2024 15:30	Padrão 2	Mn (403,076 nm)	0,40 (ppm)	N/D	0,40 (ppm)	7560,58	0,17
09/09/2024 15:30	Padrão 2	Ca (430,253 nm)	10,00 (ppm)	N/D	10,00 (ppm)	5767,18	0,3
09/09/2024 15:32	Padrão 2	P (213,618 nm)	15,00 (ppm)	N/D	15,00 (ppm)	464,97	4,63
09/09/2024 15:32	Padrão 3	Zn (213,857 nm)	0,60 (ppm)	N/D	0,60 (ppm)	757,82	3,39
09/09/2024 15:32	Padrão 3	Na (568,820 nm)	-- (ppm)	N/D	-- (ppm)	--	N/D
09/09/2024 15:32	Padrão 3	Cu (324,754 nm)	0,60 (ppm)	N/D	0,60 (ppm)	16168,52	0,08
09/09/2024 15:32	Padrão 3	Mg (285,213 nm)	1,50 (ppm)	N/D	1,50 (ppm)	76589,76	0,31
09/09/2024 15:32	Padrão 3	Mn (403,076 nm)	0,60 (ppm)	N/D	0,60 (ppm)	11533,93	0,47
09/09/2024 15:32	Padrão 3	Ca (430,253 nm)	15,00 (ppm)	N/D	15,00 (ppm)	9049,12	0,22
09/09/2024 15:35	Padrão 4	P (213,618 nm)	20,00 (ppm)	N/D	20,00 (ppm)	621,28	0,93
09/09/2024 15:35	Padrão 4	Zn (213,857 nm)	0,80 (ppm)	N/D	0,80 (ppm)	1014	1,55
09/09/2024 15:35	Padrão 4	Na (568,820 nm)	20,00 (ppm)	N/D	20,00 (ppm)	516,17	1,12
09/09/2024 15:35	Padrão 4	Cu (324,754 nm)	0,80 (ppm)	N/D	0,80 (ppm)	21507,16	0,57
09/09/2024 15:35	Padrão 4	Mg (285,213 nm)	2,00 (ppm)	N/D	2,00 (ppm)	100253,91	0,76
09/09/2024 15:35	Padrão 4	Mn (403,076 nm)	0,80 (ppm)	N/D	0,80 (ppm)	15409,09	0,37
09/09/2024 15:35	Padrão 4	Ca (430,253 nm)	20,00 (ppm)	N/D	20,00 (ppm)	11828,89	0,49
09/09/2024 15:39	Padrão 5	P (213,618 nm)	25,00 (ppm)	N/D	25,00 (ppm)	758,11	0,96
09/09/2024 15:39	Padrão 5	Zn (213,857 nm)	1,00 (ppm)	N/D	1,00 (ppm)	1228,6	0,8
09/09/2024 15:39	Padrão 5	Na (568,820 nm)	25,00 (ppm)	N/D	25,00 (ppm)	651,01	1,43
09/09/2024 15:39	Padrão 5	Cu (324,754 nm)	1,00 (ppm)	N/D	1,00 (ppm)	26223,33	0,37
09/09/2024 15:39	Padrão 5	Mg (285,213 nm)	2,50 (ppm)	N/D	2,50 (ppm)	123954,97	0,16
09/09/2024 15:39	Padrão 5	Mn (403,076 nm)	1,00 (ppm)	N/D	1,00 (ppm)	18366,81	0,43
09/09/2024 15:39	Padrão 5	Ca (430,253 nm)	25,00 (ppm)	N/D	25,00 (ppm)	15224,18	0,97
09/09/2024 15:41	Padrão 6	P (213,618 nm)	30,00 (ppm)	N/D	30,00 (ppm)	954,79	1,72

Data Horário	Legenda	Elemento (nm)	Concentração	%RSD	Conc. Não Ajustada	Intensidade	%RSD
09/09/2024 15:41	Padrão 6	Zn (213,857 nm)	1,20 (ppm)	N/D	1,20 (ppm)	1473,81	1,09
09/09/2024 15:41	Padrão 6	Na (568,820 nm)	30,00 (ppm)	N/D	30,00 (ppm)	811,07	1,2
09/09/2024 15:41	Padrão 6	Cu (324,754 nm)	1,20 (ppm)	N/D	1,20 (ppm)	31246,56	0,74
09/09/2024 15:41	Padrão 6	Mg (285,213 nm)	3,00 (ppm)	N/D	3,00 (ppm)	145600,56	0,51
09/09/2024 15:41	Padrão 6	Mn (403,076 nm)	1,20 (ppm)	N/D	1,20 (ppm)	22273,36	0,18
09/09/2024 15:41	Padrão 6	Ca (430,253 nm)	30,00 (ppm)	N/D	30,00 (ppm)	19071,66	0,56
09/09/2024 15:42	Padrão 7	P (213,618 nm)	35,00 (ppm)	N/D	35,00 (ppm)	1109,87	2,25
09/09/2024 15:42	Padrão 7	Zn (213,857 nm)	1,40 (ppm)	N/D	1,40 (ppm)	1692,04	0,69
09/09/2024 15:42	Padrão 7	Na (568,820 nm)	35,00 (ppm)	N/D	35,00 (ppm)	961,71	0,92
09/09/2024 15:42	Padrão 7	Cu (324,754 nm)	1,40 (ppm)	N/D	1,40 (ppm)	36405,45	0,17
09/09/2024 15:42	Padrão 7	Mg (285,213 nm)	3,50 (ppm)	N/D	3,50 (ppm)	167766,98	0,68
09/09/2024 15:42	Padrão 7	Mn (403,076 nm)	1,40 (ppm)	N/D	1,40 (ppm)	26185,79	0,15
09/09/2024 15:42	Padrão 7	Ca (430,253 nm)	35,00 (ppm)	N/D	35,00 (ppm)	22282,28	0,46
09/09/2024 15:44	Padrão 8	P (213,618 nm)	40,00 (ppm)	N/D	40,00 (ppm)	1246,93	0,94
09/09/2024 15:44	Padrão 8	Zn (213,857 nm)	1,60 (ppm)	N/D	1,60 (ppm)	1948,8	0,24
09/09/2024 15:44	Padrão 8	Na (568,820 nm)	40,00 (ppm)	N/D	40,00 (ppm)	1095,54	0,54
09/09/2024 15:44	Padrão 8	Cu (324,754 nm)	1,60 (ppm)	N/D	1,60 (ppm)	42197,86	0,34
09/09/2024 15:44	Padrão 8	Mg (285,213 nm)	4,00 (ppm)	N/D	4,00 (ppm)	189247,89	0,39
09/09/2024 15:44	Padrão 8	Mn (403,076 nm)	1,60 (ppm)	N/D	1,60 (ppm)	30190,86	0,68
09/09/2024 15:44	Padrão 8	Ca (430,253 nm)	40,00 (ppm)	N/D	40,00 (ppm)	25002,83	0,07
09/09/2024 15:46	Padrão 9	P (213,618 nm)	45,00 (ppm)	N/D	45,00 (ppm)	1414,59	0,66
09/09/2024 15:46	Padrão 9	Zn (213,857 nm)	-- (ppm)	N/D	-- (ppm)	--	N/D
09/09/2024 15:46	Padrão 9	Na (568,820 nm)	45,00 (ppm)	N/D	45,00 (ppm)	1249,82	0,35
09/09/2024 15:46	Padrão 9	Cu (324,754 nm)	1,80 (ppm)	N/D	1,80 (ppm)	47580,47	0,34
09/09/2024 15:46	Padrão 9	Mg (285,213 nm)	4,50 (ppm)	N/D	4,50 (ppm)	209975,32	0,26
09/09/2024 15:46	Padrão 9	Mn (403,076 nm)	1,80 (ppm)	N/D	1,80 (ppm)	34192,71	0,64
09/09/2024 15:46	Padrão 9	Ca (430,253 nm)	45,00 (ppm)	N/D	45,00 (ppm)	28674,86	0,49
09/09/2024 15:50	Padrão 10	P (213,618 nm)	50,00 (ppm)	N/D	50,00 (ppm)	1507,48	1,53
09/09/2024 15:50	Padrão 10	Zn (213,857 nm)	2,00 (ppm)	N/D	2,00 (ppm)	2404,68	1,4
09/09/2024 15:50	Padrão 10	Na (568,820 nm)	50,00 (ppm)	N/D	50,00 (ppm)	1340,14	0,82
09/09/2024 15:50	Padrão 10	Cu (324,754 nm)	2,00 (ppm)	N/D	2,00 (ppm)	51620,36	0,58
09/09/2024 15:50	Padrão 10	Mg (285,213 nm)	5,00 (ppm)	N/D	5,00 (ppm)	232114,33	0,16
09/09/2024 15:50	Padrão 10	Mn (403,076 nm)	2,00 (ppm)	N/D	2,00 (ppm)	37251,31	0,15
09/09/2024 15:50	Padrão 10	Ca (430,253 nm)	50,00 (ppm)	N/D	50,00 (ppm)	32261,42	0,27
09/09/2024 15:52	Amostra 1	P (213,618 nm)	97652,61 (ppm)	4,47	19,53 (ppm)	607,25	4,47
09/09/2024 15:52	Amostra 1	Zn (213,857 nm)	4635,93 (ppm)	0,48	0,93 (ppm)	1137,86	0,47
09/09/2024 15:52	Amostra 1	Na (568,820 nm)	91312,68 (ppm)	0,26	18,26 (ppm)	492,32	0,27
09/09/2024 15:52	Amostra 1	Cu (324,754 nm)	1670,13 (ppm)	0,6	0,33 (ppm)	8925,94	0,6
09/09/2024 15:52	Amostra 1	Mg (285,213 nm)	18593,60 (ppm)	0,24	3,72 (ppm)	178893,66	0,24
09/09/2024 15:52	Amostra 1	Mn (403,076 nm)	2755,11 (ppm)	0,24	0,55 (ppm)	10316,15	0,24
09/09/2024 15:52	Amostra 1	Ca (430,253 nm)	184005,55 (ppm)	0,41	36,80 (ppm)	21588,11	0,42
09/09/2024 15:54	Amostra 2	P (213,618 nm)	96624,54 (ppm)	3,75	19,32 (ppm)	600,86	3,74
09/09/2024 15:54	Amostra 2	Zn (213,857 nm)	4687,01 (ppm)	1,23	0,94 (ppm)	1150,18	1,21
09/09/2024 15:54	Amostra 2	Na (568,820 nm)	90649,77 (ppm)	0,26	18,13 (ppm)	488,65	0,27
09/09/2024 15:54	Amostra 2	Cu (324,754 nm)	1657,89 (ppm)	0,6	0,33 (ppm)	8860,67	0,6
09/09/2024 15:54	Amostra 2	Mg (285,213 nm)	18395,09 (ppm)	0,67	3,68 (ppm)	176983,91	0,67

Data Horário	Legenda	Elemento (nm)	Concentração	%RSD	Conc. Não Ajustada	Intensidade	%RSD
09/09/2024 15:54	Amostra 2	Mn (403,076 nm)	2746,69 (ppm)	0,36	0,55 (ppm)	10284,66	0,36
09/09/2024 15:54	Amostra 2	Ca (430,253 nm)	183378,51 (ppm)	0,44	36,68 (ppm)	21514,19	0,45
09/09/2024 15:56	Amostra 3	P (213,618 nm)	96078,74 (ppm)	1,87	18,45 (ppm)	573,61	1,87
09/09/2024 15:56	Amostra 3	Zn (213,857 nm)	4845,78 (ppm)	2,16	0,93 (ppm)	1141,72	2,12
09/09/2024 15:56	Amostra 3	Na (568,820 nm)	94480,80 (ppm)	2,57	18,14 (ppm)	488,94	2,64
09/09/2024 15:56	Amostra 3	Cu (324,754 nm)	1721,16 (ppm)	0,81	0,33 (ppm)	8830,89	0,8
09/09/2024 15:56	Amostra 3	Mg (285,213 nm)	19204,27 (ppm)	0,38	3,69 (ppm)	177378,46	0,38
09/09/2024 15:56	Amostra 3	Mn (403,076 nm)	2839,56 (ppm)	0,57	0,55 (ppm)	10207,12	0,57
09/09/2024 15:56	Amostra 3	Ca (430,253 nm)	189482,57 (ppm)	0,44	36,38 (ppm)	21340,27	0,44
09/09/2024 15:59	Amostra 4	P (213,618 nm)	98698,09 (ppm)	1,98	23,69 (ppm)	736,33	1,98
09/09/2024 15:59	Amostra 4	Zn (213,857 nm)	4852,68 (ppm)	1,43	1,16 (ppm)	1424,22	1,41
09/09/2024 15:59	Amostra 4	Na (568,820 nm)	95878,66 (ppm)	0,33	23,01 (ppm)	623,83	0,34
09/09/2024 15:59	Amostra 4	Cu (324,754 nm)	1748,41 (ppm)	0,66	0,42 (ppm)	11209,28	0,66
09/09/2024 15:59	Amostra 4	Mg (285,213 nm)	18859,57 (ppm)	0,16	4,53 (ppm)	217739,69	0,16
09/09/2024 15:59	Amostra 4	Mn (403,076 nm)	2886,23 (ppm)	0,78	0,69 (ppm)	12967,55	0,78
09/09/2024 15:59	Amostra 4	Ca (430,253 nm)	195277,70 (ppm)	0,64	46,87 (ppm)	27521,45	0,64
09/09/2024 16:00	Amostra 5	P (213,618 nm)	95803,10 (ppm)	1,97	22,99 (ppm)	714,75	1,96
09/09/2024 16:00	Amostra 5	Zn (213,857 nm)	4867,02 (ppm)	0,19	1,17 (ppm)	1428,37	0,18
09/09/2024 16:00	Amostra 5	Na (568,820 nm)	96050,06 (ppm)	0,65	23,05 (ppm)	624,97	0,66
09/09/2024 16:00	Amostra 5	Cu (324,754 nm)	1754,14 (ppm)	0,13	0,42 (ppm)	11245,97	0,13
09/09/2024 16:00	Amostra 5	Mg (285,213 nm)	18837,13 (ppm)	0,47	4,52 (ppm)	217480,59	0,47
09/09/2024 16:00	Amostra 5	Mn (403,076 nm)	2882,70 (ppm)	0,31	0,69 (ppm)	12951,71	0,31
09/09/2024 16:00	Amostra 5	Ca (430,253 nm)	194635,33 (ppm)	0,53	46,71 (ppm)	27430,57	0,53
09/09/2024 16:03	Amostra 6	P (213,618 nm)	92878,62 (ppm)	1,83	23,22 (ppm)	721,8	1,83
09/09/2024 16:03	Amostra 6	Zn (213,857 nm)	4659,93 (ppm)	0,82	1,16 (ppm)	1424,63	0,81
09/09/2024 16:03	Amostra 6	Na (568,820 nm)	90462,79 (ppm)	1,22	22,62 (ppm)	612,89	1,25
09/09/2024 16:03	Amostra 6	Cu (324,754 nm)	1667,99 (ppm)	0,86	0,42 (ppm)	11139,37	0,86
09/09/2024 16:03	Amostra 6	Mg (285,213 nm)	18083,41 (ppm)	0,31	4,52 (ppm)	217477,82	0,31
09/09/2024 16:03	Amostra 6	Mn (403,076 nm)	2767,92 (ppm)	0,34	0,69 (ppm)	12954,19	0,34
09/09/2024 16:03	Amostra 6	Ca (430,253 nm)	186658,02 (ppm)	0,54	46,66 (ppm)	27402,29	0,54
09/09/2024 16:05	Amostra 7	P (213,618 nm)	98065,99 (ppm)	0,34	23,54 (ppm)	731,62	0,34
09/09/2024 16:05	Amostra 7	Zn (213,857 nm)	4784,98 (ppm)	1,22	1,15 (ppm)	1404,63	1,21
09/09/2024 16:05	Amostra 7	Na (568,820 nm)	93874,47 (ppm)	0,33	22,53 (ppm)	610,51	0,34
09/09/2024 16:05	Amostra 7	Cu (324,754 nm)	1729,73 (ppm)	0,09	0,42 (ppm)	11089,67	0,09
09/09/2024 16:05	Amostra 7	Mg (285,213 nm)	18698,66 (ppm)	0,74	4,49 (ppm)	215882,01	0,74
09/09/2024 16:05	Amostra 7	Mn (403,076 nm)	2859,86 (ppm)	0,38	0,69 (ppm)	12849,14	0,38
09/09/2024 16:05	Amostra 7	Ca (430,253 nm)	193547,47 (ppm)	0,17	46,45 (ppm)	27276,66	0,17
09/09/2024 16:08	Amostra 8	P (213,618 nm)	93561,08 (ppm)	0,84	23,39 (ppm)	727,1	0,84
09/09/2024 16:08	Amostra 8	Zn (213,857 nm)	4648,30 (ppm)	1,58	1,16 (ppm)	1421,13	1,55
09/09/2024 16:08	Amostra 8	Na (568,820 nm)	91754,26 (ppm)	1,2	22,94 (ppm)	621,83	1,22
09/09/2024 16:08	Amostra 8	Cu (324,754 nm)	1667,41 (ppm)	0,5	0,42 (ppm)	11135,51	0,5
09/09/2024 16:08	Amostra 8	Mg (285,213 nm)	18081,26 (ppm)	0,17	4,52 (ppm)	217451,96	0,17
09/09/2024 16:08	Amostra 8	Mn (403,076 nm)	2759,05 (ppm)	0,56	0,69 (ppm)	12912,69	0,56

Data Horário	Legenda	Elemento (nm)	Concentração	%RSD	Conc. Não Ajustada	Intensidade	%RSD
09/09/2024 16:08	Amostra 8	Ca (430,253 nm)	185788,99 (ppm)	0,88	46,45 (ppm)	27274,22	0,88
09/09/2024 16:10	Amostra 9	P (213,618 nm)	93878,62 (ppm)	3,48	23,47 (ppm)	729,56	3,48
09/09/2024 16:10	Amostra 9	Zn (213,857 nm)	4665,97 (ppm)	0,89	1,17 (ppm)	1426,45	0,88
09/09/2024 16:10	Amostra 9	Na (568,820 nm)	91812,38 (ppm)	1,5	22,95 (ppm)	622,23	1,53
09/09/2024 16:10	Amostra 9	Cu (324,754 nm)	1674,58 (ppm)	0,42	0,42 (ppm)	11183,28	0,42
09/09/2024 16:10	Amostra 9	Mg (285,213 nm)	18104,40 (ppm)	0,55	4,53 (ppm)	217730,15	0,55
09/09/2024 16:10	Amostra 9	Mn (403,076 nm)	2745,16 (ppm)	0,3	0,69 (ppm)	12847,69	0,3
09/09/2024 16:10	Amostra 9	Ca (430,253 nm)	185924,85 (ppm)	0,21	46,48 (ppm)	27294,24	0,21
09/09/2024 16:11	Amostra 10	P (213,618 nm)	97974,65 (ppm)	2,14	23,51 (ppm)	730,94	2,14
09/09/2024 16:11	Amostra 10	Zn (213,857 nm)	4820,62 (ppm)	1,65	1,16 (ppm)	1414,95	1,63
09/09/2024 16:11	Amostra 10	Na (568,820 nm)	95130,50 (ppm)	1,96	22,83 (ppm)	618,86	2,01
09/09/2024 16:11	Amostra 10	Cu (324,754 nm)	1741,91 (ppm)	0,07	0,42 (ppm)	11167,68	0,07
09/09/2024 16:11	Amostra 10	Mg (285,213 nm)	18858,37 (ppm)	0,38	4,53 (ppm)	217725,8	0,38
09/09/2024 16:11	Amostra 10	Mn (403,076 nm)	2870,90 (ppm)	0,55	0,69 (ppm)	12898,72	0,55
09/09/2024 16:11	Amostra 10	Ca (430,253 nm)	193695,79 (ppm)	0,2	46,49 (ppm)	27297,65	0,2
09/09/2024 16:13	Amostra 11	P (213,618 nm)	97243,91 (ppm)	5,96	9,34 (ppm)	290,67	5,94
09/09/2024 16:13	Amostra 11	Zn (213,857 nm)	4877,74 (ppm)	1,7	0,47 (ppm)	584,42	1,65
09/09/2024 16:13	Amostra 11	Na (568,820 nm)	94767,29 (ppm)	1,51	9,10 (ppm)	238,49	1,59
09/09/2024 16:13	Amostra 11	Cu (324,754 nm)	1770,31 (ppm)	0,51	0,17 (ppm)	4548,93	0,5
09/09/2024 16:13	Amostra 11	Mg (285,213 nm)	20466,40 (ppm)	0,36	1,96 (ppm)	94525,6	0,36
09/09/2024 16:13	Amostra 11	Mn (403,076 nm)	2834,77 (ppm)	0,76	0,27 (ppm)	5096,88	0,76
09/09/2024 16:13	Amostra 11	Ca (430,253 nm)	181185,52 (ppm)	0,47	17,39 (ppm)	10148,09	0,48
09/09/2024 16:15	Amostra 12	P (213,618 nm)	98154,60 (ppm)	3,53	9,42 (ppm)	293,39	3,52
09/09/2024 16:15	Amostra 12	Zn (213,857 nm)	4759,80 (ppm)	1,17	0,46 (ppm)	570,77	1,13
09/09/2024 16:15	Amostra 12	Na (568,820 nm)	93913,60 (ppm)	1,34	9,02 (ppm)	236,22	1,42
09/09/2024 16:15	Amostra 12	Cu (324,754 nm)	1767,22 (ppm)	0,7	0,17 (ppm)	4541,02	0,7
09/09/2024 16:15	Amostra 12	Mg (285,213 nm)	20399,65 (ppm)	0,43	1,96 (ppm)	94217,36	0,43
09/09/2024 16:15	Amostra 12	Mn (403,076 nm)	2835,72 (ppm)	0,38	0,27 (ppm)	5098,59	0,38
09/09/2024 16:15	Amostra 12	Ca (430,253 nm)	181156,21 (ppm)	0,68	17,39 (ppm)	10146,44	0,69
09/09/2024 16:17	Amostra 13	P (213,618 nm)	98302,67 (ppm)	5,53	9,44 (ppm)	293,83	5,51
09/09/2024 16:17	Amostra 13	Zn (213,857 nm)	4758,11 (ppm)	1,55	0,46 (ppm)	570,57	1,5
09/09/2024 16:17	Amostra 13	Na (568,820 nm)	92633,50 (ppm)	1,29	8,89 (ppm)	232,82	1,36
09/09/2024 16:17	Amostra 13	Cu (324,754 nm)	1769,68 (ppm)	0,36	0,17 (ppm)	4547,33	0,36
09/09/2024 16:17	Amostra 13	Mg (285,213 nm)	20497,64 (ppm)	0,09	1,97 (ppm)	94669,86	0,09
09/09/2024 16:17	Amostra 13	Mn (403,076 nm)	2843,79 (ppm)	0,34	0,27 (ppm)	5113,09	0,34

Data Horário	Legenda	Elemento (nm)	Concentração	%RSD	Conc. Não Ajustada	Intensidade	%RSD
09/09/2024 16:17	Amostra 13	Ca (430,253 nm)	180881,36 (ppm)	0,52	17,36 (ppm)	10130,88	0,53
09/09/2024 16:18	Amostra 14	P (213,618 nm)	103709,04 (ppm)	1,97	9,96 (ppm)	309,95	1,97
09/09/2024 16:18	Amostra 14	Zn (213,857 nm)	4789,97 (ppm)	4,35	0,46 (ppm)	574,26	4,2
09/09/2024 16:18	Amostra 14	Na (568,820 nm)	93056,75 (ppm)	1,68	8,93 (ppm)	233,95	1,78
09/09/2024 16:18	Amostra 14	Cu (324,754 nm)	1775,93 (ppm)	1	0,17 (ppm)	4563,34	1
09/09/2024 16:18	Amostra 14	Mg (285,213 nm)	20468,50 (ppm)	0,07	1,96 (ppm)	94535,3	0,07
09/09/2024 16:18	Amostra 14	Mn (403,076 nm)	2852,86 (ppm)	0,63	0,27 (ppm)	5129,38	0,63
09/09/2024 16:18	Amostra 14	Ca (430,253 nm)	182032,82 (ppm)	0,33	17,48 (ppm)	10196,04	0,33
09/09/2024 16:20	Amostra 15	P (213,618 nm)	101837,60 (ppm)	2,19	10,18 (ppm)	317,02	2,18
09/09/2024 16:20	Amostra 15	Zn (213,857 nm)	4548,60 (ppm)	1,94	0,45 (ppm)	568,26	1,87
09/09/2024 16:20	Amostra 15	Na (568,820 nm)	90688,84 (ppm)	1,5	9,07 (ppm)	237,7	1,59
09/09/2024 16:20	Amostra 15	Cu (324,754 nm)	1709,98 (ppm)	1,73	0,17 (ppm)	4576,92	1,73
09/09/2024 16:20	Amostra 15	Mg (285,213 nm)	19578,34 (ppm)	0,46	1,96 (ppm)	94191,77	0,46
09/09/2024 16:20	Amostra 15	Mn (403,076 nm)	2727,85 (ppm)	0,41	0,27 (ppm)	5108,99	0,41
09/09/2024 16:20	Amostra 15	Ca (430,253 nm)	174246,41 (ppm)	0,2	17,42 (ppm)	10166,27	0,2
09/09/2024 16:22	Amostra 16	P (213,618 nm)	95508,55 (ppm)	0,93	23,88 (ppm)	742,21	0,93
09/09/2024 16:22	Amostra 16	Zn (213,857 nm)	4632,99 (ppm)	0,53	1,16 (ppm)	1416,51	0,53
09/09/2024 16:22	Amostra 16	Na (568,820 nm)	91554,94 (ppm)	2,15	22,89 (ppm)	620,45	2,2
09/09/2024 16:22	Amostra 16	Cu (324,754 nm)	1673,24 (ppm)	0,74	0,42 (ppm)	11174,36	0,74
09/09/2024 16:22	Amostra 16	Mg (285,213 nm)	17854,86 (ppm)	0,21	4,46 (ppm)	214729,3	0,21
09/09/2024 16:22	Amostra 16	Mn (403,076 nm)	2755,78 (ppm)	0,48	0,69 (ppm)	12897,38	0,48
09/09/2024 16:22	Amostra 16	Ca (430,253 nm)	185979,61 (ppm)	0,8	46,49 (ppm)	27302,31	0,8
09/09/2024 16:24	Amostra 17	P (213,618 nm)	96650,91 (ppm)	0,75	23,20 (ppm)	721,07	0,75
09/09/2024 16:24	Amostra 17	Zn (213,857 nm)	4824,42 (ppm)	0,34	1,16 (ppm)	1416,04	0,34
09/09/2024 16:24	Amostra 17	Na (568,820 nm)	95663,41 (ppm)	0,91	22,96 (ppm)	622,4	0,93
09/09/2024 16:24	Amostra 17	Cu (324,754 nm)	1735,86 (ppm)	0,33	0,42 (ppm)	11128,9	0,33
09/09/2024 16:24	Amostra 17	Mg (285,213 nm)	18695,56 (ppm)	0,3	4,49 (ppm)	215846,29	0,3
09/09/2024 16:24	Amostra 17	Mn (403,076 nm)	2868,44 (ppm)	0,34	0,69 (ppm)	12887,66	0,34
09/09/2024 16:24	Amostra 17	Ca (430,253 nm)	193654,30 (ppm)	0,31	46,48 (ppm)	27291,78	0,31
09/09/2024 16:28	Amostra 18	P (213,618 nm)	95057,79 (ppm)	1,1	22,81 (ppm)	709,2	1,1
09/09/2024 16:28	Amostra 18	Zn (213,857 nm)	4841,77 (ppm)	0,27	1,16 (ppm)	1421,07	0,27
09/09/2024 16:28	Amostra 18	Na (568,820 nm)	94771,75 (ppm)	1	22,75 (ppm)	616,47	1,02
09/09/2024 16:28	Amostra 18	Cu (324,754 nm)	1750,82 (ppm)	0,04	0,42 (ppm)	11224,68	0,04

Data Horário	Legenda	Elemento (nm)	Concentração	%RSD	Conc. Não Ajustada	Intensidade	%RSD
09/09/2024 16:28	Amostra 18	Mg (285,213 nm)	18817,63 (ppm)	0,15	4,52 (ppm)	217255,51	0,15
09/09/2024 16:28	Amostra 18	Mn (403,076 nm)	2873,35 (ppm)	0,15	0,69 (ppm)	12909,73	0,15
09/09/2024 16:28	Amostra 18	Ca (430,253 nm)	194793,06 (ppm)	0,82	46,75 (ppm)	27452,88	0,83
09/09/2024 16:29	Amostra 19	P (213,618 nm)	98299,37 (ppm)	5,54	23,59 (ppm)	733,36	5,53
09/09/2024 16:29	Amostra 19	Zn (213,857 nm)	4832,61 (ppm)	1,5	1,16 (ppm)	1418,42	1,47
09/09/2024 16:29	Amostra 19	Na (568,820 nm)	94259,42 (ppm)	1,25	22,62 (ppm)	613,07	1,27
09/09/2024 16:29	Amostra 19	Cu (324,754 nm)	1755,51 (ppm)	0,42	0,42 (ppm)	11254,73	0,42
09/09/2024 16:29	Amostra 19	Mg (285,213 nm)	18807,88 (ppm)	0,23	4,51 (ppm)	217142,92	0,23
09/09/2024 16:29	Amostra 19	Mn (403,076 nm)	2876,09 (ppm)	0,24	0,69 (ppm)	12922,03	0,24
09/09/2024 16:29	Amostra 19	Ca (430,253 nm)	195996,75 (ppm)	0,47	47,04 (ppm)	27623,17	0,47
09/09/2024 16:31	Amostra 20	P (213,618 nm)	97352,25 (ppm)	1,8	23,36 (ppm)	726,3	1,8
09/09/2024 16:31	Amostra 20	Zn (213,857 nm)	4764,37 (ppm)	0,42	1,14 (ppm)	1398,66	0,41
09/09/2024 16:31	Amostra 20	Na (568,820 nm)	94980,03 (ppm)	0,71	22,80 (ppm)	617,86	0,72
09/09/2024 16:31	Amostra 20	Cu (324,754 nm)	1740,49 (ppm)	0,69	0,42 (ppm)	11158,55	0,69
09/09/2024 16:31	Amostra 20	Mg (285,213 nm)	18740,66 (ppm)	0,35	4,50 (ppm)	216366,93	0,35
09/09/2024 16:31	Amostra 20	Mn (403,076 nm)	2875,47 (ppm)	0,23	0,69 (ppm)	12919,23	0,23
09/09/2024 16:31	Amostra 20	Ca (430,253 nm)	194422,93 (ppm)	0,64	46,66 (ppm)	27400,52	0,64
09/09/2024 16:34	Amostra 21	P (213,618 nm)	104357,47 (ppm)	7,29	10,02 (ppm)	311,88	7,27
09/09/2024 16:34	Amostra 21	Zn (213,857 nm)	4815,08 (ppm)	0,8	0,46 (ppm)	577,17	0,78
09/09/2024 16:34	Amostra 21	Na (568,820 nm)	95611,32 (ppm)	1,44	9,18 (ppm)	240,74	1,52
09/09/2024 16:34	Amostra 21	Cu (324,754 nm)	1790,37 (ppm)	0,21	0,17 (ppm)	4600,3	0,21
09/09/2024 16:34	Amostra 21	Mg (285,213 nm)	20530,01 (ppm)	0,25	1,97 (ppm)	94819,35	0,25
09/09/2024 16:34	Amostra 21	Mn (403,076 nm)	2842,23 (ppm)	0,45	0,27 (ppm)	5110,29	0,45
09/09/2024 16:34	Amostra 21	Ca (430,253 nm)	181181,95 (ppm)	0,2	17,39 (ppm)	10147,89	0,2
09/09/2024 16:36	Amostra 22	P (213,618 nm)	100599,94 (ppm)	5,31	9,66 (ppm)	300,68	5,3
09/09/2024 16:36	Amostra 22	Zn (213,857 nm)	4810,64 (ppm)	2,42	0,46 (ppm)	576,65	2,34
09/09/2024 16:36	Amostra 22	Na (568,820 nm)	92909,36 (ppm)	0,66	8,92 (ppm)	233,55	0,7
09/09/2024 16:36	Amostra 22	Cu (324,754 nm)	1756,87 (ppm)	0,48	0,17 (ppm)	4514,52	0,47
09/09/2024 16:36	Amostra 22	Mg (285,213 nm)	20369,92 (ppm)	0,86	1,96 (ppm)	94080,07	0,86
09/09/2024 16:36	Amostra 22	Mn (403,076 nm)	2823,33 (ppm)	0,33	0,27 (ppm)	5076,32	0,33
09/09/2024 16:36	Amostra 22	Ca (430,253 nm)	180660,30 (ppm)	0,57	17,34 (ppm)	10118,37	0,58
09/09/2024 16:38	Amostra 23	P (213,618 nm)	98264,43 (ppm)	4,3	9,43 (ppm)	293,72	4,29
09/09/2024 16:38	Amostra 23	Zn (213,857 nm)	4780,02 (ppm)	0,67	0,46 (ppm)	573,11	0,65

Data Horário	Legenda	Elemento (nm)	Concentração	%RSD	Conc. Não Ajustada	Intensidade	%RSD
09/09/2024 16:38	Amostra 23	Na (568,820 nm)	93132,42 (ppm)	0,84	8,94 (ppm)	234,15	0,88
09/09/2024 16:38	Amostra 23	Cu (324,754 nm)	1763,44 (ppm)	0,54	0,17 (ppm)	4531,34	0,53
09/09/2024 16:38	Amostra 23	Mg (285,213 nm)	20424,35 (ppm)	0,7	1,96 (ppm)	94331,4	0,7
09/09/2024 16:38	Amostra 23	Mn (403,076 nm)	2820,68 (ppm)	0,3	0,27 (ppm)	5071,56	0,3
09/09/2024 16:38	Amostra 23	Ca (430,253 nm)	180038,46 (ppm)	0,5	17,28 (ppm)	10083,18	0,5
09/09/2024 16:44	Amostra 24	P (213,618 nm)	103601,95 (ppm)	7,52	9,95 (ppm)	309,63	7,5
09/09/2024 16:44	Amostra 24	Zn (213,857 nm)	4768,16 (ppm)	1,93	0,46 (ppm)	571,74	1,86
09/09/2024 16:44	Amostra 24	Na (568,820 nm)	92249,82 (ppm)	1,11	8,86 (ppm)	231,8	1,17
09/09/2024 16:44	Amostra 24	Cu (324,754 nm)	1767,84 (ppm)	0,58	0,17 (ppm)	4542,62	0,58
09/09/2024 16:44	Amostra 24	Mg (285,213 nm)	20491,93 (ppm)	0,34	1,97 (ppm)	94643,48	0,34
09/09/2024 16:44	Amostra 24	Mn (403,076 nm)	2835,71 (ppm)	0,5	0,27 (ppm)	5098,57	0,5
09/09/2024 16:44	Amostra 24	Ca (430,253 nm)	180563,13 (ppm)	0,25	17,33 (ppm)	10112,87	0,26
09/09/2024 16:48	Amostra 25	P (213,618 nm)	102624,69 (ppm)	6,09	9,85 (ppm)	306,71	6,08
09/09/2024 16:48	Amostra 25	Zn (213,857 nm)	4625,83 (ppm)	1,97	0,44 (ppm)	555,26	1,9
09/09/2024 16:48	Amostra 25	Na (568,820 nm)	91617,60 (ppm)	0,9	8,80 (ppm)	230,12	0,95
09/09/2024 16:48	Amostra 25	Cu (324,754 nm)	1773,97 (ppm)	0,59	0,17 (ppm)	4558,33	0,59
09/09/2024 16:48	Amostra 25	Mg (285,213 nm)	20517,85 (ppm)	0,22	1,97 (ppm)	94763,17	0,22
09/09/2024 16:48	Amostra 25	Mn (403,076 nm)	2840,31 (ppm)	0,66	0,27 (ppm)	5106,83	0,66
09/09/2024 16:48	Amostra 25	Ca (430,253 nm)	180666,88 (ppm)	0,31	17,34 (ppm)	10118,75	0,31
09/09/2024 16:54	Amostra 26	P (213,618 nm)	96249,80 (ppm)	5,13	9,24 (ppm)	287,71	5,12
09/09/2024 16:54	Amostra 26	Zn (213,857 nm)	4816,46 (ppm)	1,54	0,46 (ppm)	577,33	1,49
09/09/2024 16:54	Amostra 26	Na (568,820 nm)	92738,67 (ppm)	1,66	8,90 (ppm)	233,1	1,76
09/09/2024 16:54	Amostra 26	Cu (324,754 nm)	1770,73 (ppm)	0,71	0,17 (ppm)	4550,03	0,71
09/09/2024 16:54	Amostra 26	Mg (285,213 nm)	20416,22 (ppm)	0,54	1,96 (ppm)	94293,9	0,54
09/09/2024 16:54	Amostra 26	Mn (403,076 nm)	2816,39 (ppm)	0,18	0,27 (ppm)	5063,86	0,18
09/09/2024 16:54	Amostra 26	Ca (430,253 nm)	180700,65 (ppm)	0,57	17,35 (ppm)	10120,66	0,58
09/09/2024 16:57	Amostra 27	P (213,618 nm)	104543,24 (ppm)	2,58	10,04 (ppm)	312,43	2,57
09/09/2024 16:57	Amostra 27	Zn (213,857 nm)	4844,55 (ppm)	2,14	0,47 (ppm)	580,58	2,07
09/09/2024 16:57	Amostra 27	Na (568,820 nm)	94746,36 (ppm)	2,27	9,10 (ppm)	238,44	2,4
09/09/2024 16:57	Amostra 27	Cu (324,754 nm)	1756,99 (ppm)	0,57	0,17 (ppm)	4514,84	0,56
09/09/2024 16:57	Amostra 27	Mg (285,213 nm)	20387,32 (ppm)	0,09	1,96 (ppm)	94160,45	0,09
09/09/2024 16:57	Amostra 27	Mn (403,076 nm)	2813,90 (ppm)	0,26	0,27 (ppm)	5059,38	0,26
09/09/2024 16:57	Amostra 27	Ca (430,253 nm)	179882,24 (ppm)	0,32	17,27 (ppm)	10074,34	0,32

Data Horário	Legenda	Elemento (nm)	Concentração	%RSD	Conc. Não Ajustada	Intensidade	%RSD
09/09/2024 17:01	Amostra 28	P (213,618 nm)	96277,95 (ppm)	4,61	9,24 (ppm)	287,8	4,6
09/09/2024 17:01	Amostra 28	Zn (213,857 nm)	4706,78 (ppm)	3,27	0,45 (ppm)	564,63	3,16
09/09/2024 17:01	Amostra 28	Na (568,820 nm)	94747,11 (ppm)	1,05	9,10 (ppm)	238,44	1,11
09/09/2024 17:01	Amostra 28	Cu (324,754 nm)	1767,63 (ppm)	0,62	0,17 (ppm)	4542,07	0,62
09/09/2024 17:01	Amostra 28	Mg (285,213 nm)	20593,97 (ppm)	0,26	1,98 (ppm)	95114,7	0,26
09/09/2024 17:01	Amostra 28	Mn (403,076 nm)	2821,67 (ppm)	0,59	0,27 (ppm)	5073,33	0,59
09/09/2024 17:01	Amostra 28	Ca (430,253 nm)	181003,33 (ppm)	0,19	17,38 (ppm)	10137,78	0,19
09/09/2024 17:03	Amostra 29	P (213,618 nm)	100687,27 (ppm)	7,74	9,67 (ppm)	300,94	7,72
09/09/2024 17:03	Amostra 29	Zn (213,857 nm)	4747,12 (ppm)	0,74	0,46 (ppm)	569,3	0,72
09/09/2024 17:03	Amostra 29	Na (568,820 nm)	94306,50 (ppm)	1,07	9,05 (ppm)	237,27	1,13
09/09/2024 17:03	Amostra 29	Cu (324,754 nm)	1747,79 (ppm)	0,46	0,17 (ppm)	4491,27	0,45
09/09/2024 17:03	Amostra 29	Mg (285,213 nm)	20575,70 (ppm)	0,32	1,98 (ppm)	95030,33	0,32
09/09/2024 17:03	Amostra 29	Mn (403,076 nm)	2842,84 (ppm)	0,84	0,27 (ppm)	5111,38	0,84
09/09/2024 17:03	Amostra 29	Ca (430,253 nm)	180554,03 (ppm)	0,17	17,33 (ppm)	10112,36	0,17
09/09/2024 17:05	Amostra 30	P (213,618 nm)	103789,05 (ppm)	1,25	9,96 (ppm)	310,19	1,25
09/09/2024 17:05	Amostra 30	Zn (213,857 nm)	4801,36 (ppm)	1,62	0,46 (ppm)	575,58	1,57
09/09/2024 17:05	Amostra 30	Na (568,820 nm)	93102,18 (ppm)	1,88	8,94 (ppm)	234,07	1,99
09/09/2024 17:05	Amostra 30	Cu (324,754 nm)	1767,80 (ppm)	0,98	0,17 (ppm)	4542,51	0,97
09/09/2024 17:05	Amostra 30	Mg (285,213 nm)	20649,64 (ppm)	0,48	1,98 (ppm)	95371,77	0,48
09/09/2024 17:05	Amostra 30	Mn (403,076 nm)	2854,56 (ppm)	0,21	0,27 (ppm)	5132,43	0,21
09/09/2024 17:05	Amostra 30	Ca (430,253 nm)	180937,18 (ppm)	0,44	17,37 (ppm)	10134,04	0,45

ANEXO D – CERTIFICADO DE ANÁLISES

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOSDE NUTRIÇÃO ANIMAL – EPLNA ANO 20

Certificado de Análises

MATERIAL DE REFERÊNCIA DE SUPLEMENTO MINERAL PARA BOVINO

Sal Mineral

Código: MRSM 20

Valores de referência para a fração massa (na base seca) atribuídos aos ensaios determinados no MRSM 20.

Ensaios	Unidade	M	σ	cv (%)	N	|z| ≤ 2		|z| ≤ 1	
						LS	LI	LS	LI
Ca	g/kg	191,52	10,58	5,5	84	**212,67**	**170,36**	**202,09**	**180,94**
Mg		20,61	1,63	7,9	53	**23,87**	**17,35**	**22,24**	**18,98**
P		98,28	6,21	6,3	93	**110,70**	**85,86**	**104,49**	**92,07**
K		0,51	0,22	42,2	56	-	-	**0,64**	**0,20**
Na		103,14	8,47	8,2	60	**120,08**	**86,20**	**111,61**	**94,67**
Cu	mg/kg	1550,00	195,61	12,6	57	**1941,23**	**1158,77**	**1745,61**	**1354,39**
Fe		677,80	113,79	16,8	59	**905,38**	**450,22**	**791,59**	**564,01**
Zn		4984,47	803,85	16,1	62	**6644,57**	**3429,17**	**5840,72**	**4233,02**
Mn		2824,39	396,60	14,0	63	**3617,58**	**2031,20**	**3220,99**	**2427,79**
Co		87,89	10,55	12,0	36	**108,99**	**66,79**	**98,44**	**77,34**

M = média aritmética dos resultados; σ = desvio padrão após exclusão de outliers; cv % = coeficiente de variação; N = número de determinações realizadas; intervalos de confiança baseado na distribuição normal padrão z: $|z| \leq 2$ valores dentro de dois desvios padrão da média (95% de confiança); $|z| \leq 1$ valores dentro de um desvio padrão da média (68% de confiança); LS = limite superior; LI = limite inferior.

Ensaio colaborativo

Os resultados acima foram obtidos através do ensaio colaborativo realizado com a participação efetiva de empresas da iniciativa privada, instituições de pesquisa estatais e de ensino superior e Unidades da Embrapa, participantes do EPLNA.

Obtenção do material

A amostra foi coletada na fábrica de ração da Embrapa Pecuária Sudeste a partir de um sal mineral comercial. Aproximadamente 10 kg de amostra de suplemento mineral para bovinos, sal mineral para vacas secas, foi moída em moinho almofariz, modelo RM200 da marca Retsch. Após o material moído foi peneirado em peneira de 0,2 mm (200µm) de abertura. Após as etapas de secagem e moagem, a amostra foi homogeneizada e em seguida foi envasada em frascos com aproximadamente 50g de material.

Uso pretendido

Esta amostra destina-se ao uso como um material de referência para a determinação dos ensaios previstos para suplementos minerais no EPLNA (ensaios do grupo B). O material também pode ser utilizado em controle de qualidade para a avaliação de um trabalho analítico, para a validação de métodos de análise e para o controle de qualidade dentro do laboratório.

Armazenamento

O material deve ser mantido fechado no frasco original e armazenado no escuro em temperatura de aproximadamente 25 ^{o}C. Os frascos também podem ser armazenado em dessecador.

Referências

[1]ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Termos e definições relacionados com materiais de referência. 1 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2000a (ABNT ISO Guia 30).

[2]ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais de referência – Conteúdo de certificados e rótulos. 2 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2002 a(ABNT ISO GUIA 31).

[3]ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Calibração em química analítica e uso de materiais de referência certificados. 1 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2000b (ABNT ISO Guia 32).

[4]ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Utilização de materiais de referência certificados. 1 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2002b (ABNT ISO Guia 33).

[5]ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência.1 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2004 (ABNT ISO GUIA 34).

[6]ISO, International Organization for Standardization, 2006, Reference materials – General and statistical principles for certification (ISO Guide 35). 3rd ed. Genève, Switzerland, 64p.

Emitido e fornecido por

Embrapa Pecuária Sudeste
Rodovia Washington Luiz, km 234 Caixa Postal 339 13560-970, São Carlos SP