



**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**



**FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**TRABALHO DE LICENCIATURA**

**TEMA: AVALIAÇÃO DA ACUMULAÇÃO DOS ELEMENTOS Ca, Fe, K, Mg,  
Na, Zn NA CAMA DE FRANGO DURANTE A REUTILIZAÇÃO**



**AUTOR:** Edson Brás Catarino Fernando

**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE (UEM)**

**2011**



**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**



**FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**TRABALHO DE LICENCIATURA**

**TEMA: AVALIAÇÃO DA ACUMULAÇÃO DOS ELEMENTOS Ca, Fe, K, Mg,  
Na e Zn NA CAMA DE FRANGO DURANTE A REUTILIZAÇÃO**



**Supervisora:** dra. Noor Jehan Gulamussen

**Co-Supervisora:** Prof. Doutora Alice Garcês

**Autor:** Edson Brás Catarino Fernando

**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE (UEM)**

**2011**

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais (João Catarino Fernando e Sozinha Telma José Nhamuchue). Que, apesar das grandes dificuldades, sempre me incentivaram a continuar com os estudos.

Dedico aos meus irmãos (Cândida, Mirza, Insa) que sempre me apoiaram e me proporcionaram momentos de descontração e alegria.

Dedico à minha namorada (Julieta Júlio Mahumane), pelo amor, carinho e amizade que me têm proporcionado e a grande ajuda, críticas e sugestões dadas.

“Os que se enamoram da prática sem cuidar da ciência são como navegadores que entram no navio sem leme, nem bússola e que nunca têm a certeza para onde estão indo”

*Leonardo Da Vinci*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a **ALLAH** pela sua infinita misericórdia, por me ter dado clarividência e forças para realizar o presente trabalho.

O presente trabalho é o resultado do esforço abnegado e colaboração dos mais diversos intervenientes, dentre eles colegas, docentes, técnicos de laboratório do Departamento de Química da UEM, técnicos do Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM) e técnicos do laboratório de bioquímica da UEM.

Quero endereçar os meus especiais cumprimentos e agradecimentos às minhas supervisoras: **dra Noor Jehan Gullamussen e Prof. Doutora Alice Garcês** pela boa supervisão, críticas, dicas e discussões levantadas que em muito contribuíram para este trabalho e para a minha formação.

Quero agradecer a todos os funcionários do Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM) pela colaboração e prestabilidade mostrada e, em especial, ao dr. Moisés Mabui por ter autorizado a realização deste trabalho nos laboratórios desta instituição e à Sra. Amina pela sua inestimável contribuição.

Agradeço a todos os funcionários do laboratório de bioquímica da Faculdade de Medicina e em especial ao Dr. Chibute por vezes sem conta ter autorizado o uso do espectrofotómetro de absorção atómica disponível neste laboratório.

Agradeço aos dr. Mandlate, dr. Chaúque, dr. Tamele pela colaboração e amizade mostrada durante a realização deste trabalho. Agradeço a todo o corpo docente da Faculdade de Ciências que contribuiu para a minha formação intelectual e científica.

Agradeço também à minha namorada pelo apoio abnegado e por ser a força que me move rumo a uma nova etapa da vida.

Ao corpo técnico e administrativo do Departamento de Química, colegas e a todos os que directa e indirectamente contribuíram para a realização deste trabalho vai um abraço de imensa gratidão, saudações académicas e o meu profundo obrigado.

**DECLARAÇÃO SOB COMPROMISSO DE HONRA**

Eu, Edson Brás Catarino Fernando, declaro por minha honra que o presente trabalho de investigação é de minha autoria e foi realizado com base na bibliografia apresentada.

Maputo, Agosto de 2011

---

**(Edson Brás Catarino Fernando)**

## RESUMO

Dia após dia aumenta a preocupação com a acumulação de elementos-traço na cama de frango adicionada como fertilizante em solos agrícolas e os seus efeitos no solo, águas subterrâneas e cadeia alimentar. Quando adicionados ao solo, esses elementos podem comprometer a produção segura de alimentos.

Neste estudo foi determinada a concentração de dois elementos-traço [Fe e Zn] e quatro elementos maiores [Ca, Mg, Na e K], durante quatro ciclos de reutilização.

Cerca de 0.5g de amostra moída foram solubilizados pelo método de Adler e Wilcox e analisados por FAAS (“Flame atomic absorption spectroscopy”-espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama) para Ca, Fe, Mg e Zn e fotometria de chama para Na e K.

A precisão dos resultados variou de muito boa a boa com a %RSD variando de 0.0 a 14.40. As tendências de acumulação dos elementos em estudo mostram boa correlação e bons índices de adequabilidade aos dados com os valores de coeficientes de determinação variando de 0.701 a 0.958, e destas tendências observa-se que o ciclo 3 não é estatisticamente significativo para as tendências.

A disponibilidade dos metais na cama de frango é melhor explicada por dois factores chave: a alimentação e a temperatura ambiental. Neste estudo pode-se observar que com a reutilização houve um aumento significativo ( $P < 0.05$ ) no teor dos elementos Ca, Mg, Na, K e Zn e um decréscimo do teor de Fe durante os 4 ciclos de reutilização como mostrado na Tabela 24 e nas Figuras 13-19.

Este estudo mostrou que a reutilização favorece a fertilidade dos solos na medida em que contribui para o enriquecimento de Ca, Mg, Na, K e Zn na cama e diminuição do Fe. Este aumento pressupõe uma preocupação com alguns elementos problemáticos para o solo como o Zn e o Na que podem criar contaminação no solo se a cama for utilizada como fertilizante.

**ÍNDICE DE CONTEÚDOS**

|  |     |
|--|-----|
| DEDICATÓRIA .....  | i   |
| AGRADECIMENTOS .....   | iii |
| DECLARAÇÃO SOB COMPROMISSO DE HONRA.....   | iv  |
| RESUMO.....  | v   |
| ÍNDICE DE CONTEÚDOS .....  | vi  |
| ÍNDICE DE TABELAS .....  | ix  |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....  | x   |
| I-INTRODUÇÃO.....  | 1   |
| II-OBJECTIVOS .....  | 2   |
| 2.1-Geral .....  | 2   |
| 2.2-Específicos .....  | 2   |
| III-METODOLOGIA .....  | 2   |
| 3.1-Consulta bibliográfica.....  | 2   |
| 3.2-Parte experimental .....   | 2   |
| 3.3-Apresentação de resultados, tratamento estatístico e discussão dos resultados..... | 2   |
| 3.4-Elaboração do relatório final .....  | 3   |
| IV-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....   | 4   |
| 4.1 Cama de Frango.....  | 4   |
| 4.2 Reutilização da Cama de Frango .....   | 4   |
| 4.2.1 Condições Para Reutilização da Cama .....  | 5   |
| 4.3 Fontes de Elementos Químicos na Cama de Frango.....                                | 6   |
| 4.4 Acumulação de Elementos na Cama de Frango .....                                    | 6   |
| 4.5 Aplicações da Cama de Frango .....   | 6   |
| 4.6 Elementos-Traço.....   | 8   |
| V- ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA .....  | 10  |
| 5.1-Princípio do Método .....  | 10  |
| 5.2-Mecanismo de Absorção.....   | 10  |
| 5.3- Atomização por Chama .....  | 11  |
| 5.4-Instrumentação .....   | 12  |



---

|  |    |
|--|----|
| 5.5-Tipos de Chama usados em AAS .....   | 12 |
| 5.6-Interferências.....  | 13 |
| 5.6.1 Interferências Químicas.....   | 13 |
| 5.6.1.1-Tipos de Interferências Químicas e Suas Causas .....                     | 13 |
| 5.6.2 Interferências Físicas.....  | 14 |
| 5.6.3 Interferências Espectrais.....   | 15 |
| 5.6.4 Interferências de Fundo .....  | 15 |
| 5.7 Métodos de Calibração.....   | 15 |
| 5.7.1 Método de Calibração Normal.....   | 16 |
| 5.7.2 Método de Adição-Padrão .....  | 16 |
| VI-FOTOMETRIA DE CHAMA .....   | 16 |
| 6.1 Interferências .....   | 17 |
| VII-LIMITAÇÕES EM ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E FOTOMETRIA DE CHAMA ..... | 17 |
| 7.1-Exactidão .....  | 17 |
| 7.2-Precisão.....  | 18 |
| 7.3-Sensibilidade (S) .....  | 18 |
| 7.4-Limite de Detecção.....  | 18 |
| 7.4-Limite de Quantificação.....   | 19 |
| VIII-PARTE EXPERIMENTAL .....  | 19 |
| 8.1 Equipamentos, Material e Reagentes .....                                     | 19 |
| 8.1.1 Equipamentos .....   | 19 |
| 8.1.2 Material .....   | 19 |
| 8.1.3 Reagentes.....   | 19 |
| 8.2 Lavagem do Material .....  | 20 |
| 8.3 Amostragem .....   | 20 |
| 8.3.1 Instalações .....  | 20 |
| 8.3.2 Condições climatéricas.....  | 21 |
| 8.3.3 Manuseio da Cama.....  | 21 |

---

|   |    |
|---|----|
| 8.4 Solubilização das Amostras.....   | 22 |
| 8.5 Condições Instrumentais Para Determinação de Ca, Fe, K, Mg, Na e Zn .....   | 22 |
| 8.6 Preparação de Soluções Operacionais.....                                    | 23 |
| 8.6.1 Preparação de Reagentes .....   | 23 |
| a) Preparação da solução de $\text{LaCl}_3$ a 50000ppm em 500mL .....           | 23 |
| b) Preparação da solução de KCl a 100000ppm em 100mL .....                      | 23 |
| 8.6.2 Preparação dos Padrões .....  | 23 |
| 8.6.3-Preparação das Amostras .....   | 24 |
| IX-RESULTADOS .....   | 25 |
| 9.1.1 Cálcio .....  | 25 |
| 9.1.2 Ferro .....   | 25 |
| 9.1.3 Potássio.....   | 26 |
| 9.1.4 Magnésio .....  | 26 |
| 9.1.5 Sódio .....   | 26 |
| 9.1.6 Zinco .....   | 26 |
| 9.2 Absorvâncias e Concentrações das Amostras .....                             | 27 |
| X-TRATAMENTO ESTATÍSTICO .....  | 34 |
| 10.1 Regressão Linear .....   | 34 |
| 10.2-Cálculo de Médias, Intervalos de Confiança e Coeficientes de Variação..... | 34 |
| 10.2 Tendência dos Elementos em Função da Reutilização .....                    | 35 |
| 10.2-Análise de Variância e Testes de Múltiplas Comparações.....                | 41 |
| XI-INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....                               | 42 |
| XII-CONCLUSÕES .....  | 46 |
| XIII-RECOMENDAÇÕES.....   | 47 |
| BIBLIOGRAFIA.....   | 49 |
| ANEXOS .....  | I  |

**ANEXOS**

|   |    |
|---|----|
| ANEXO 1-Massa tomadas para a dissolução das amostras.....                                 | I  |
| ANEXO 2-Análise das Diferenças entre os ciclos com um intervalo de confiança de 95% ..... | II |

**ÍNDICE DE TABELAS**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1- Parâmetros e composição química da cama de frango com casca de café em função do número de ciclos.....                                   | 6  |
| Tabela 2-Função biológica e toxicidade para plantas e animais de elementos-traço .....   | 9  |
| Tabela 3-Características das chamas aplicadas em AAS.....  | 12 |
| Tabela 4-Tabela ilustrativa dos compartimentos de amostragem .....   | 21 |
| Tabela 5-Parâmetros instrumentais para determinação de Ca, Fe, Mg, Zn, (Na e K) .....  | 22 |
| Tabela 6-Resumo de preparação de padrões de Ca, Mg, Na, K, Fe e Zn .....   | 24 |
| Tabela 7- Resumo das diluições realizadas.....   | 25 |
| Tabela 8-Absorvâncias dos padrões de Ca .....  | 25 |
| Tabela 9-Absorvâncias dos padrões de Fe.....   | 25 |
| Tabela 10-Sinal dos padrões de K.....  | 26 |
| Tabela 11-Absorvâncias dos padrões de Mg .....   | 26 |
| Tabela 12-Sinal dos padrões de Na .....  | 26 |
| Tabela 13-Absorvâncias dos padrões de Zn .....   | 26 |
| Tabela 14-Absorvâncias e Concentrações de Ca nas amostras.....   | 27 |
| Tabela 15-Concentração de Mg nas amostras.....   | 28 |
| Tabela 16-Concentrações de Fe nas amostras.....  | 29 |
| Tabela 17-Concentração de Zn nas amostras.....   | 30 |
| Tabela 18-Sinal e concentração de sódio.....   | 31 |
| Tabela 19-Concentrações de K nas amostras.....   | 32 |
| Tabela 20-dados estatísticos das curvas de calibração normal dos elementos analisados e seus respectivos limites de detecção e quantificação ..... | 34 |
| Tabela 21-Médias e desvios-padrão dos teores dos elementos .....   | 34 |
| Tabela 22-Médias, intervalos de confiança e %RSD dos teores dos elementos .....  | 35 |

---

|   |    |
|---|----|
| Tabela 23-Teores (ng/g) de Ca, Mg, Na, K, Fe e Zn nos ciclos de Reutilização .....            | 35 |
| Tabela 24-Parâmetros do tendência de Ca.....  | 37 |
| Tabela 25-Anova para Ca, Mg, Na, K, Fe, Zn .....  | 41 |
| Tabela 26-Médias dos teores com os testes de comparação de diferenças entre tratamentos ..... | 42 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1-Cama de frango amontoada e coberta com lona (Avila <i>et al.</i> 2007) ..... | 5  |
| Figura 2-Absorção e emissão de radiação .....   | 10 |
| Figura 3-Esquema de um espectrofotômetro de absorção atômica .....                    | 12 |
| Figura 4-Temperatura nos ciclos .....   | 21 |
| Figura 5-Curva de Calibração de Ca .....  | 25 |
| Figura 6-Curva de calibração de Fe.....   | 25 |
| Figura 7-Curva de calibração de K.....  | 26 |
| Figura 8-Curva de calibração de Mg .....  | 26 |
| Figura 9-Curva de calibração de Na .....  | 26 |
| Figura 10-curva de calibração de Zn .....   | 26 |
| Figura 11-escala de avaliação de correlação.....                                      | 36 |
| Figura 12-Teor de Ca em função dos ciclos de reutilização .....                       | 38 |
| Figura 13-Teor de Mg em função dos ciclos de reutilização .....                       | 38 |
| Figura 14-Teor de Na em função dos ciclos de reutilização .....                       | 39 |
| Figura 15-Teor de K em função dos ciclos .....  | 39 |
| Figura 16-Teor de Fe em função da reutilização.....                                   | 40 |
| Figura 17-Teor de Zn em função da reutilização .....                                  | 40 |

**ABREVIATURAS**

|           |  |
|-----------|--|
| A         | Absorvância  |
| AAS       | “Atomic Absorption Spectroscopy” espectroscopia de absorção atômica                                |
| Er        | Erro relativo  |
| EDL       | “Electrodeless Discharge Lamp”-lâmpada de descarga sem eléctrodo                                   |
| FAAS      | “Flame atomic absorption spectroscopy”-espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama |
| FC        | Fotometria de chama  |
| LD        | Limite de detecção   |
| LCO       | Lâmpada de Cátodo Oco  |
| LEM       | Laboratório de Engenharia de Moçambique  |
| ppm       | Partes por milhão (1ppm=1µg/mL)  |
| RSD       | “Relative Standard Deviation” desvio padrão relativo   |
| UEM       | Universidade Eduardo Mondlane  |
| D2        | Deutério   |
| SS        | “Sum of squares”-soma de quadrados   |
| df        | “Degree of freedom”-grau de liberdade  |
| MS        | “Mean Square” quadrado médio   |
| $\bar{x}$ | Média experimental   |
| s         | Desvio padrão  |
| t         | t de student   |
| p         | Probabilidade  |



## I-INTRODUÇÃO

Os frangos são os animais mais eficientes para transformar grãos em proteína animal, em curto tempo, com utilização de pouco espaço, pouca água e energia. O seu ciclo de produção varia de 35 a 49 dias, conforme o propósito produtivo (Róndon, 2008).

Os resíduos gerados na produção de frangos têm um alto conteúdo de N, P, K, minerais-traço e alta carga de bactérias. A rápida degradação microbiana destes resíduos ocasiona volatilização de amônia, odores e pó fino, além de atrair insectos e roedores (Róndon, 2008).

Estes resíduos, designados de cama de frango são utilizados como adubo para agricultura, fonte de proteína barata para nutrição animal e geração de energia. A aplicação de cama de frango para a agricultura aumenta a produtividade e qualidade do solo pois promove a formação de agregados, promove também a infiltração de águas e fornece nutrientes para as plantas tais como: Ca, Mg e K. Outros elementos maiores e menores, como Al e Na, também estão presentes na cama de frango e necessitam ser monitorados devido ao possível impacto negativo nas propriedades físicas do solo (Kpombrekou *et al.*, 2002).

A reutilização de cama em ciclos de produção sucessivos é um meio de aproveitar a cama usada, reduz significativamente a degradação ambiental resultante da actividade avícola e contribui para a redução dos custos com aquisição de cama nova. Quando a cama é usada como adubo orgânico, a reutilização promove uma melhoria da composição química do fertilizante devido ao acúmulo de nutrientes e acarreta maior controlo devido à acumulação de elementos-traço que podem trazer impactos para o solo e para as águas subterrâneas e superficiais.

Este trabalho de licenciatura é o resultado da cooperação existente entre as diversas Faculdades e Escolas da Universidade Eduardo Mondlane, e no caso particular o Departamento de Química da Faculdade de Ciências e o Departamento de Produção da Faculdade de Veterinária.

Neste trabalho prevê-se aferir os métodos analíticos para determinação de elementos-traço e maiores na cama de frango e avaliar as tendencias dos elementos Ca, Fe, K, Mg, Na e Zn na cama de frango em função dos ciclos de reutilização.

## **II-OBJECTIVOS**

O presente trabalho tem como fulcro os seguintes pontos:

### **2.1-Geral**

Avaliar a acumulação dos elementos Ca, Fe, K, Mg, Na e Zn na cama de frango durante a reutilização

### **2.2-Específicos**

- Determinar os teores de Ca, Fe, Mg e Zn nas amostras de cama de frango em quatro ciclos de reutilização usando a espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama (“FAAS”);
- Determinar os teores de Na e K por fotometria de chama nas mesmas amostras;
- Descrever as tendências dos elementos analisados em função dos ciclos de reutilização;

## **III-METODOLOGIA**

O presente trabalho foi realizado seguindo-se a seguinte metodologia:

### **3.1-Consulta bibliográfica**

A pesquisa bibliográfica consistiu na recolha de informação sobre a composição química da cama de frango, métodos de solubilização de material vegetal, métodos de determinação de Ca, Mg, Na, K, Fe e Zn, acumulação de metais na cama de frango, normas ambientais em várias fontes tais como: artigos científicos, livros de química analítica e publicações da internet.

### **3.2-Parte experimental**

A parte experimental consistiu nas seguintes etapas:

- Recolha e lavagem do material necessário;
- Moagem das amostras;
- Solubilização das amostras;
- Preparação das soluções operacionais;
- Calibração dos aparelhos e
- Determinação dos teores dos elementos de interesse.

### **3.3-Apresentação de resultados, tratamento estatístico e discussão dos resultados**

Os resultados são apresentados com os respectivos intervalos de confiança e %RSD (desvio padrão relativo).



Foi feita a análise de variância (ANOVA) para determinar a influência dos ciclos em cada elemento e usou-se em seguida o teste de múltiplas comparações de médias (teste de Duncan) para comparar os vários ciclos entre si.

O tratamento estatístico dos resultados foi realizado com o auxílio de dois programas informáticos “softwares” aplicados à estatística: Excel 2007 (Microsoft) e XLSTAT 2010 (Addinsoft).

### **3.4-Elaboração do relatório final**

Esta fase consistiu na compilação da pesquisa bibliográfica, parte experimental, discussão de resultados e conclusões de acordo com as normas e regras vigentes na Faculdade de Ciências da UEM.

## IV-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Cama de Frango

A cama de frango (conhecida como “cama”) é uma mistura de substrato, de fezes das galinhas (*Gallus gallus domesticus*), restos de ração e outros materiais gerados durante o ciclo de produção (solo, penas, insectos, etc) (Kelley *et al.*, 1996; Kelley *et al.*, 1998; Paganini, 2004).

Para cama de frango pode-se usar aparas de madeira, cascas de amendoim, cascas de arroz ou outros materiais que sejam capazes de absorver e facilitar a remoção dos excrementos (Kelley *et al.*, 1996; Kelley *et al.*, 1998).

A cama de frango é utilizada como forragem do chão do aviário com o intuito de evitar o contacto directo da ave com o chão, além de favorecer a absorção da água e a incorporação de fezes, urina, penas, descamações da pele e restos de alimento (Benedetti *et al.*, s.d).

A cama de frango é retirada após cada criação e substituída por cama nova. A cama retirada é normalmente usada como fertilizante, podendo também ser usada como alimento para o gado, nos países que o permitem. Esta prática foi proibida em muitos países devido ao facto de acreditar-se que contribui para disseminação da encefalopatia espongiforme bovina “o mal da vaca louca” e por questões de biosegurança.

A cama de frango encontra uma grande aplicação como fertilizante orgânico e como alimento para animais devido ao elevado teor de nitrogénio (N), fósforo (P), potássio (K) e elementos-traço. No entanto, a aplicação excessiva de cama de frango no solo pode resultar na lixiviação para as águas subterrâneas e ou a infiltração nas águas superficiais de nitratos e fosfatos; pode também ocorrer a contaminação do solo por acumulação de metais pesados e outros elementos (Kelley *et al.*, 1998).

Quando mal manuseada a cama de frango pode ser transportada por erosão para os corpos de água onde causa um crescimento excessivo de algas, que pode originar a libertação de oxigénio dissolvido na água subterrânea e superficial e como consequência causar a morte massiva de peixes e de outros organismos da fauna aquática (Hollerman *et al.*, 2004).

### 4.2 Reutilização da Cama de Frango

Com o crescimento do mercado avícola no país e no mundo surge a necessidade de encontrar alternativas mais baratas para produção de galinhas e mecanismos mais sustentáveis para manusear os resíduos deste tipo de actividade sem causar danos ao ambiente.

A reutilização da cama é uma alternativa viável para diminuir o impacto ambiental que provém do acúmulo deste resíduo e para diminuir a dificuldade para vender a cama após a saída dos animais.

Outras razões para a reutilização são: os custos para aquisição do material que compõem a cama de frango; mão-de-obra para a retirada da cama de frango; diminuição da actividade madeireira, tornando escassa a oferta de serradura e adaptação às épocas do ano para disponibilidade dos materiais (Paganini, 2004).

Segundo Lien *et al.* (1992); Malone (1992) e Brake *et al.* (1993) citados por Fukayama (2008), a cama pode ser reutilizada de 1 a 6 vezes sem que haja diferenças significativas no que se refere à mortalidade, ganho de peso, consumo de ração, eficiência alimentar e qualidade das carcaças.

Vários factores influenciam a composição química da cama de frango, como a composição da ração, quantidade do material de cobertura do piso do aviário, estação do ano, densidade de alojamento das aves, tipos de substrato de cama, ventilação do aviário, nível de reutilização da cama e características dos excrementos das aves.

#### 4.2.1 Condições Para Reutilização da Cama

Para reutilizar a cama com segurança, ela deve ser submetida a tratamentos adequados para a redução de riscos microbiológicos.

Um dos tratamentos empregues para reutilização da cama de aviário é a mistura da cal virgem até dois dias antes do alojamento dos pintos. Outra prática é a compostagem através do amontoamento em pilhas com cerca de 1,50 m de altura e cobertas com lona de PVC (Figura 1). Ainda, mais recentemente, tem-se utilizado a cobertura da cama em toda a área do aviário, com lona de PVC, deixando em processo de compostagem por no mínimo, 14 dias ou até o momento do próximo alojamento (Avila *et al.* 2007).



Foto: Valdir Avila

**Figura 1-Cama de frango amontoada e coberta com lona (Avila *et al.* 2007)**

### 4.3 Fontes de Elementos Químicos na Cama de Frango

Uma parte dos elementos químicos encontrados na cama de frango provém do material que compõe o substrato e a outra parte provém dos restos de rações, medicamentos e das fezes das aves.

### 4.4 Acumulação de Elementos na Cama de Frango

Kunkle *et al.* (1981) citados por Kelley *et al.* (1998) levaram a cabo um estudo em amostras de cama de frango de 18 aviários para avaliar a concentração de nutrientes e metais em cinco ciclos sucessivos de reutilização. Neste estudo concluiu-se que ocorria uma sucessiva acumulação de elementos de ciclo em ciclo à medida que ocorria a reutilização. Os níveis de Ca, P, K, Mg, S e Zn aumentaram 10 a 15% por ciclo na cama usada cinco vezes. Este incremento na concentração dos elementos é resultado da acumulação de excrementos na cama durante o processo de reutilização (Kelley *et al.*, 1996; Kelley *et al.*, 1998).

Um outro estudo realizado por Benedetti *et al.* (2009) no Brasil com cama feita de casca de café, no qual se avaliava a concentração dos elementos durante 4 ciclos de reutilização (Tabela 1) mostra que os conteúdos de minerais e as características físicas da cama variam ao longo da sua reutilização, sendo que para alguns aumentam e para outros ficam constantes. Esses conteúdos variam dependendo do manuseio, composição da alimentação e desperdício dos comedouros e bebedouros.

**Tabela 1- Parâmetros e composição química da cama de frango com casca de café em função do número de ciclos.**

| Nutrientes/Parâmetros | Número de ciclos |     |     |       | Nutrientes/Parâmetros        | Número de ciclos |      |      |      |
|-----------------------|------------------|-----|-----|-------|------------------------------|------------------|------|------|------|
|                       | 1                | 2   | 3   | 4     |                              | 1                | 2    | 3    | 4    |
| Nitrogénio, %         | 4.7              | 2.8 | 3.1 | 6.7   | Boro, ppm                    | 10.0             | 11.4 | 12.3 | 11.1 |
| Fósforo, %            | 2.1              | 2.8 | 4.3 | 2.4   | Enxofre, %                   | 0.5              | 0.5  | 0.6  | 0.6  |
| Potássio, %           | 4.4              | 4.5 | 5.3 | 3.6   | Cobalto, ppm                 | 33               | 22   | 17   | -    |
| Cálcio, %             | 1.6              | 1.7 | 1.8 | 1.7   | Alumínio, %                  | 0.2              | 0.1  | 0.2  | 0.3  |
| Magnésio, %           | 0.4              | 0.5 | 0.5 | 0.5   | Molibdénio, ppm              | 83               | 167  | 83   | -    |
| Sódio, %              | 0.5              | 0.6 | 0.6 | 0.5   | Cinzas, %                    | 19.4             | 16.7 | 17.9 | 21.3 |
| Cobre, ppm            | 400              | 500 | 600 | <0.01 | Umidade, %                   | 29.3             | 27.8 | 29.2 | 21.3 |
| Manganês, ppm         | 300              | 400 | 400 | 400   | Mat. Orgânica, %             | 80.6             | 83.3 | 82.1 | 78.7 |
| Ferro, %              | 0.1              | 0.1 | 0.1 | 0.2   | pH                           | 8.9              | 8.9  | 8.9  | -    |
| Zinco, ppm            | 300              | 400 | 400 | 400   | Densidade, g/cm <sup>3</sup> | 0.33             | 0.39 | 0.36 | -    |

Fonte: Benedetti *et al.* (2009)

### 4.5 Aplicações da Cama de Frango

A cama de frango é aplicada como fertilizante em solos, fonte de energia e como alimento para o gado.

A aplicação da cama de frango como fertilizante melhora a produtividade dos solos e incrementa a qualidade dos solos através do melhoramento da formação e estabilização de agregados. Pode melhorar a infiltração de água e nutrientes tais como Ca, Mg e K aos solos. Outros metais como Al e Na precisam ser monitorados, devido aos possíveis efeitos negativos que estes têm nas propriedades físicas do solo. Por exemplo, altas concentrações de Na podem contribuir para a degradação da estrutura dos solos, e o sódio pode ainda competir com o potássio no solo, diminuindo assim a disponibilidade do potássio para as plantas (Kpombrekou *et al.*, 2002).

Estudos reportam que 30% do nitrogénio presente na cama de frango encontra-se na forma de ureia ou amónia, estando assim facilmente disponível. O conteúdo médio em termos de nutrientes é 3.03% N, 2.63% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 1.4% K<sub>2</sub>O (Reddy e Reddi, 1995 citados por Ijoyah, 2007).

A cama de frango tem um elevado valor energético que está perto do valor da madeira e quase metade do valor energético do carvão. Assim, a cama de frango pode ser usada como combustível para produzir energia. A digestão anaeróbica de material orgânico produz biogás que contém aproximadamente 60% metano (CH<sub>4</sub>) e 38% dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), a parte restante é de vapor de água, amónia (NH<sub>3</sub>) e sulfureto de hidrogénio (H<sub>2</sub>S) (Dagnal, 1992).

O biogás produzido a partir da biodigestão da cama de frango, pode ser utilizado para o aquecimento dos pintainhos, usando equipamentos que possibilitem a queima do biogás que irá produzir calor, fundamental para sobrevivência nas duas primeiras semanas de vida destes animais. Pode também substituir a energia eléctrica, como por exemplo, na iluminação (lâmpioes), no aquecimento da água (para esterilização de equipamentos, lavagem das instalações, chuveiros, etc.), em fogões, na moagem de grãos e outras aplicações (Palhares, 2004).

Após tratamento adequado a cama de frango pode ser usada como alimentos para aves e para o gado bovino. De acordo com Andrigueto (1986) e Pereira *et al.* (2003) citados por Araújo *et al.* (2007), a cama de frango pode ser um alimento de baixo custo e boa qualidade podendo ser uma boa fonte de proteínas, energia e minerais. A cama de frango apresenta de 14,4 a 40% de proteína bruta se considerada a matéria seca, sendo que de 40 a 50% está sob forma de proteína verdadeira e o restante constituído por nitrogénio não proteico. O nível de fibra na cama de frango é muito variado pois depende do substrato utilizado na produção da cama.

Um estudo feito no Brasil com amostras de cama de frango mostra uma média de 2% de nitrogénio, 1,36% de fósforo, 2,34% de potássio, 2,33% de cálcio, 0,62% de magnésio e 0,46% de enxofre. Os teores de vitamina A e D foram muito baixos e as vitaminas do complexo B, em particular a B12 (oriunda das fermentações bacterianas) encontram-se em níveis elevados em relação ao teor relativo de vitaminas e minerais. As camas de frango possuem, em geral, 2440 Kcal de energia digestível, o que reforça a sua aplicação como alimento. Embora, o uso de cama de frango como alimento para animais é proibido devido a problemas de biossegurança, por se acreditar poder transmitir a doença da “vaca louca”. (Andrigueto (1986) citado por Araújo *et al.* (2007)).

Na alimentação de aves, a cama de frango, após tratamento adequado, pode ser utilizada em ração para frangos de corte, considerando que, além de nitrogénio não proteico, este material contém parcela de proteína verdadeira. Possui também factores não conhecidos de crescimento e o seu conteúdo em microrganismos converte parte do ácido úrico existente no próprio esterco em proteína microbiana, que pode ser utilizada pelas aves. (Andrigueto (1986) citado por Araújo *et al.* (2007)).

O interesse pelo uso da cama de frango na alimentação de ruminantes surgiu do facto de entre as várias fontes de nitrogénio não-proteico presentes na cama, estar incluído o ácido úrico, que é uma das formas de nitrogénio eliminadas nos excrementos das aves e utilizadas por microrganismos ruminais para síntese de proteínas. A degradação do ácido úrico pela flora ruminal é completa e fornece, como produtos finais, amónia, gás carbónico e ácido acético. O ácido úrico é utilizado de forma mais lenta que a ureia, pelos microrganismos do rumem, o que resulta em utilização mais eficiente do nitrogénio pelos ruminantes (Oliveira *et al.* (2004) citado por Araújo *et al.* (2007)).

#### **4.6 Elementos-Traço**

São definidos como elementos-traço metais catiónicos ou oxianiónicos que normalmente estão presentes em baixas concentrações na crosta terrestre, normalmente com a concentração menor que 0,01%.

De acordo com Guilherme (2007) citado por Mandlate (2007), os elementos-traço são considerados essenciais do ponto de vista biológico. Em condições específicas, eles podem criar um impacto negativo a ecossistemas terrestres e aquáticos, tornando-se assim poluentes do solo e água.

Poluente é toda a substância que acima de uma certa concentração é capaz de criar efeito adverso em um organismo qualquer.

Os elementos-traço podem ser encontrados em águas superficiais e subterrâneas, em solos e sedimentos devido a processos naturais, assim como por actividades antropogénicas.

A utilização de cama de frango como fertilizante é um exemplo das actividades antropogénicas que contribuem para o aumento da concentração de elementos-traço no solo e posteriormente em águas superficiais e subterrâneas como resultado da percolação desses elementos no solo.

A Tabela 2 ilustra a função biológica e a toxicidade de elementos-traço nas plantas e nos mamíferos, mostrando claramente que existem elementos que são essenciais para a vida e outros que não têm nenhuma importância conhecida, e que apresentam um efeito adverso para a biota devido à sua elevada toxicidade.

**Tabela 2-Função biológica e toxicidade para plantas e animais de elementos-traço**

| Elemento        | Função Biológica  | Toxicidade Relativa                             |           |
|-----------------|---|---|-----------|
|                 |   | Plantas   | Mamíferos |
| Ag (Prata)      | Nenhuma conhecida   | A   | A         |
| Al (Alumínio)   | Pode activar a desidrogenase succínica  | M   | B         |
| As (Arsénio)    | Nenhuma conhecida em animais<br>Constituinte de fosfolípidos em algas e fungos  | MA  | A         |
| B (Boro)        | Essencial para as plantas. Constituinte do fosfogluconato   | M   | B         |
| Ba (Bário)      | Nenhuma conhecida   | B   | A         |
| Be (Berílio)    | Nenhuma conhecida   | MA  | A         |
| Cd (Cádmio)     | Nenhuma conhecida   | MA  | A         |
| Co (Cobalto)    | Essencial para mamíferos. Cofactor em numerosas enzimas.<br>Importante na fixação de N <sub>2</sub>                                       | MA  | M         |
| Cr (Crómio)     | Parece estar envolvido no metabolismo de açúcares em mamíferos.   | MA A (Cr <sup>6+</sup> ); M (Cr <sup>3+</sup> ) |           |
| Cu (Cobre)      | Essencial para todos os organismos<br>Cofactor em enzimas Redox e no transporte de O <sub>2</sub>   | MA  | M         |
| F (Flúor)       | Fortalece os dentes nos mamíferos   | BM  | M         |
| Fe (Ferro)      | Essencial para todos os organismos<br>Cofactor em muitas enzimas e proteínas heme.  | B   | B         |
| Hg (Mercúrio)   | Nenhuma conhecida   | A   | A         |
| Mn (Manganês)   | Essencial para todos os organismos. Cofactor em muitas enzimas.<br>Envolvido na reacção de quebra de água na fotossíntese                 | BM  | M         |
| Mo (Molibdénio) | Essencial para quase todos os organismos<br>Cofactor enzimático na fixação de N <sub>2</sub> e na redução do NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | M   | M         |
| Ni (Níquel)     | Nenhuma conhecida em mamíferos<br>Parece ser essencial para plantas. Encontrado na enzima urease.   | MA  | M         |
| Pb (Chumbo)     | Nenhuma conhecida   | M   | A         |
| Sb (Antimónio)  | Nenhuma conhecida   | M   | A         |
| Se (Selénio)    | Essencial para mamíferos e algumas plantas  | MA  | A         |
| Tl (Tálio)      | Nenhuma conhecida   | MA  | A         |
| V (Vanádio)     | Requerido pelas algas verdes. Parece estar envolvido na fixação de N <sub>2</sub> . Constituinte da porfirina e da proteína heme.         | A   | A         |
| Zn (Zinco)      | Essencial para todos os organismos. Cofactor em muitas enzimas  | BM  | BM        |

**As letras classificam a toxicidade como baixa (B), moderada (M) e alta (A)**

Fonte: Guilherme & Marchi, (s.d)

## V- ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

O método usado para a determinação de Ca, Mg, Fe e Zn foi a espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama.

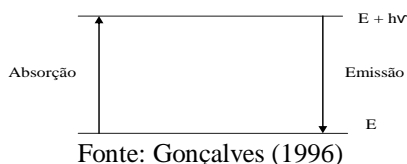
### 5.1-Princípio do Método

O método baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. (Gonçalves, 1996; Vogel, 2002)

### 5.2-Mecanismo de Absorção

Quando se faz incidir sobre os átomos neutros dum elemento, no estado de vapor atômico, radiação na zona do visível ou ultravioleta e com frequência característica do elemento considerado, os átomos neutros livres são capazes de absorver essa radiação.

A fig. 2 mostra os fenômenos envolvidos no processo de absorção atômica. Esta figura mostra a transição entre o nível de energia E para o nível de energia E + hv; esta transição é resultado da absorção da energia radiante correspondente à frequência  $\nu$ .



**Figura 2-Absorção e emissão de radiação**

O regresso do elétron do nível de energia superior para o inferior é acompanhado da emissão da energia radiante, sendo que esta é determinada pela equação de Bohr.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

onde:

$\Delta E$ -Energia absorvida

c-velocidade da luz no vácuo

$\lambda$  -comprimento de onda

$E_1$ -energia dos átomos no estado fundamental

$E_2$ -energia dos átomos no estado excitado



h-constante de Planck

Na absorção, um feixe de luz de intensidade definida e comprimento de onda específico é emitido pela fonte e passa através do meio absorvente. Se não houver absorção, tal como no caso em que o branco é pulverizado para a chama (se houver qualquer absorção o aparelho deverá ser levado ao zero), toda a luz atingirá o detector do espectrofotômetro. Mas se houver alguns átomos neutros no estado fundamental que possam absorver uma parte da energia radiante, esta energia será usada para excitar os átomos pelo que a intensidade da luz transmitida é menor que anteriormente tal como acontece na absorção molecular (Gonçalves, 1996; Vogel, 2002).

A radiação é produzida por excitação de uma pequena porção do elemento a analisar. Isso realiza-se numa lâmpada de cátodo oco. O raio assim produzido é dirigido a um fototubo, onde se mede electronicamente a sua intensidade. Os átomos do elemento a analisar são produzidos na chama ou no forno. O sinal que atinge o fototubo é diminuído proporcionalmente ao número de átomos do elemento que absorvem um quanta de luz. Esta proporcionalidade é dada pela lei de Lambert-Beer dada pela relação matemática: (Sumburane, 1996; Gonçalves, 1996; Skoog *et al.*, 2004)

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = a \cdot b \cdot C \quad (2)$$

Onde:

A-absorvância

C-concentração dos átomos gasosos

I<sub>0</sub>-intensidade da luz incidente

b-comprimento da célula óptica (comprimento do tubo de grafite em "GFAAS" e largura da chama em "FAAS")

I-intensidade da luz transmitida

a-absortividade

### 5.3- Atomização por Chama

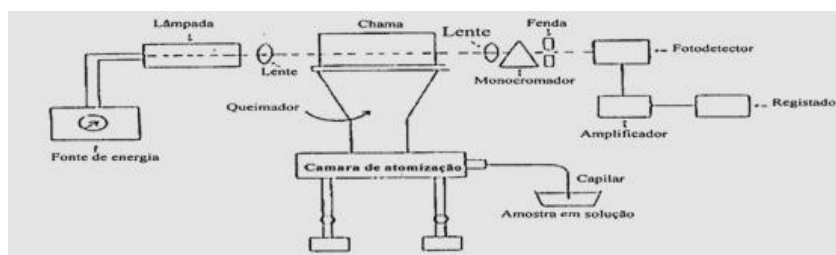
No processo de atomização por meio de uma chama a solução contendo o anólito é aspirada por meio de um capilar até ao queimador onde é produzida a chama, normalmente ar-acetileno com temperatura 2400-2900K e óxido nitroso-acetileno, cuja temperatura é de 2900-3100K. Neste processo ocorre o seguinte:

- O solvente é vaporizado, deixando partículas diminutas do sal que são primeiro fundidas e depois vaporizadas;

- Uma parte ou a totalidade das moléculas gasosas são progressivamente dissociadas para produzir átomos neutros;
- Uma percentagem dos átomos metálicos livres pode combinar-se com radicais, ou átomos presentes na chama, ou introduzidos juntamente com o elemento em estudo;
- Os vapores dos átomos metálicos neutros, ou das moléculas contendo o elemento metálico, encontram-se na sua maioria no estado fundamental, podendo absorver a radiação incidente proveniente da fonte de emissão. (Gonçalves, 1996)

#### 5.4-Instrumentação

Os componentes básicos de um espectrofotómetro de absorção atómica são: sistema de emissão, sistema de absorção, sistema de selecção e sistema de detecção ou registo. A figura 3 mostra o diagrama esquemático de um espectrofotómetro de absorção atómica.



Fonte: Gonçalves, 1996

**Figura 3-Esquema de um espectrofotómetro de absorção atómica**

#### 5.5-Tipos de Chama usados em AAS

As chamas empregues em absorção atómica são: ar-acetileno, óxido nitroso-acetileno, ar-propano, ar-metano, oxigénio-acetileno, oxigénio-hidrogénio e ar-gás natural. A Tabela 3 apresenta as características das chamas aplicadas em espectrofotometria de absorção atómica; esta tabela mostra que o uso de oxigénio ou óxido nitroso, em vez de ar aumenta a temperatura da chama, o que é extremamente importante para elementos que formam compostos que não se dissociam a temperaturas baixas.

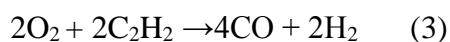
**Tabela 3-Características das chamas aplicadas em AAS**

| Comburente    | Combustível | Gama De Temperaturas °C |
|---------------|-------------|-------------------------|
| Ar            | Gás natural | 1700-1900               |
| Ar            | Metano      | Cerca de 1900           |
| Ar            | Propano     | Cerca de 1950           |
| Ar            | Hidrogénio  | 2000-2050               |
| Ar            | Acetileno   | 2100-2400               |
| Óxido nitroso | Acetileno   | 2650-2800               |
| Oxigénio      | Hidrogénio  | 2550-2700               |

|          |           |           |
|----------|-----------|-----------|
| Oxigênio | Acetileno | 3060-3200 |
|----------|-----------|-----------|

A chama mais utilizada em absorção atômica para elementos que necessitam de menor energia de dissociação das moléculas é a de ar-acetileno (2300°C) (Gonçalves, 1996).

Para a chama ar-acetileno, a reação principal é:



A chama de óxido nitroso-acetileno é vantajosa para o caso de elementos que formam compostos refractários ou cuja volatilidade é inibida por outras espécies presentes na amostra. Esta chama que geralmente se usa com um excesso de combustível permite a determinação de cerca de 30 elementos, que não se conseguiam analisar na chama ar-acetileno, por se formarem óxidos muito estáveis.

A reação que ocorre na chama é a seguinte:



## 5.6-Interferências

A absorção atômica é um método relativo e as determinações só se podem fazer por comparação com padrões, pelo que qualquer comportamento da amostra que seja diferente das soluções de referência pode conduzir a uma interferência. Dependendo das causas as interferências em AAS podem ser: interferências espectrais, físicas, químicas e de ionização (Gonçalves, 1996).

### 5.6.1 Interferências Químicas

Este tipo de interferência deve-se à formação de compostos que evitam, pelo menos parcialmente a atomização de um certo elemento. Devem-se fundamentalmente a dois factores:

- A conversão da amostra em átomos não ser quantitativa, devido a dificuldades em fundir e vaporizar o composto;
- As moléculas não serem completamente dissociadas, ou os átomos livres reagirem espontaneamente com os outros átomos, ou radicais próximos (Gonçalves, 1996).

#### 5.6.1.1-Tipos de Interferências Químicas e Suas Causas

- a) Interferências químicas da matriz

Caracterizam-se pela depressão do sinal devido à oclusão do elemento numa matriz menos volátil que o aerossol formado pela solução pura desse elemento e ainda aumento do sinal devido à oclusão numa matriz mais volátil.

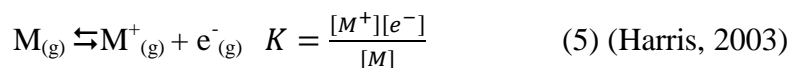
b) Interferências químicas causadas pela chama

Caracterizam-se pela depressão do sinal devido à formação de compostos menos voláteis na chama, aumento do sinal devido à formação de compostos mais voláteis. Dependendo da estequiometria da chama são causadas pela formação de moléculas não dissociadas (óxidos ou hidróxidos), a partir de átomos livres que reagem com átomos ou radicais na chama.

Estas interferências podem ser eliminadas pela mudança da chama para chamas com temperaturas mais elevadas (óxido nitroso-acetileno), pela adição de um agente de libertação, adição da espécie interferente aos padrões, formando ligações químicas entre o interferente e um outro catião adicionado em excesso à amostra.

c) Interferências de ionização

São interferências químicas que surgem na análise de metais alcalinos a temperaturas relativamente baixas e de outros elementos a temperaturas mais elevadas. Para qualquer elemento pode-se escrever o seguinte equilíbrio de ionização:



Uma alternativa para evitar esta interferência de ionização é baixar a temperatura da chama, que poderá, por outro lado aumentar as interferências químicas. Pode-se também adicionar ao elemento em estudo uma substância mais facilmente ionizável para evitar esta interferência, o que faz aumentar a pressão parcial dos electrões, deslocando o equilíbrio para a formação dos átomos neutros (Gonçalves, 1996; Harris, 2003).

### 5.6.2 Interferências Físicas

Várias propriedades físicas da solução afectam o valor da absorvância medida, em especial, a pressão de vapor e a tensão superficial que influenciam o tamanho das gotas. A adição de sais e ácidos pode impedir a evaporação do solvente. Gotas maiores resultam numa diminuição da qualidade de aerossol que atinge o queimador, uma vez que se depositam mais facilmente nas paredes da câmara de condensação (Gonçalves, 1996).

As interferências físicas podem ser eliminadas diluindo a amostra ou transferindo a matriz da amostra para os padrões, o que nem sempre é possível. Também se pode usar o método de adição padrão. As substâncias orgânicas, de um modo geral, são capazes de aumentar o valor da absorvância. As interferências físicas não se verificam no forno de grafite em virtude das amostras serem pipetadas para o forno (Gonçalves, 1996).

### **5.6.3 Interferências Espectrais**

Referem-se à sobreposição do sinal do anólito devido a outros elementos ou moléculas na amostra ou a sinais causados pela chama. As interferências devidas à chama podem ser eliminadas ou minimizadas usando a correção de “background” de lâmpadas de Deutério (D2) ou Zeeman (Harris, 2003).

Através do corretor de D2, o instrumento subtrai a absorvância devida ao background da absorvância total que inclui o sinal do anólito e do background e a diferença corresponde à absorvância do anólito. O sistema de correção Zeeman usa um campo magnético para separar os picos da absorção (Harris, 2003).

### **5.6.4 Interferências de Fundo**

Há duas razões fundamentais para este tipo de interferência: a dispersão da luz por partículas sólidas na chama e a verdadeira absorção por moléculas ou radicais provenientes principalmente da matriz da amostra. Este tipo de interferência provoca um aumento da absorvância (Gonçalves, 1996).

As interferências de fundo podem ser evitadas pelo aumento da temperatura da chama, evitando assim a formação de moléculas interferentes. Outro método de evitar este tipo de interferências é usar um espectrofotômetro de duplo feixe, com duas lâmpadas, a de cátodo oco e uma de fonte contínua, como a de Deutério em que a radiação da primeira lâmpada e a de fonte contínua passam alternadamente através da chama ou câmara de grafite (Gonçalves, 1996).

## **5.7 Métodos de Calibração**

Os métodos de determinação de concentração em AAS são:

↳ Método de calibração normal

↳ Método de adição padrão

### **5.7.1 Método de Calibração Normal**

Este método pode ser usado quando não há interferências causadas pela matriz da amostra. Consiste em fazer medições instrumentais de materiais onde a concentração do anólito é conhecida, sob as mesmas condições usadas para a posterior análise da amostra. A concentração do anólito na amostra é então obtida por interpolação do sinal da amostra na curva de calibração (Kin, 1996; Miller e Miller, 2000).

### **5.7.2 Método de Adição-Padrão**

Este método é aplicado quando a composição da amostra não é bem conhecida ou para matrizes complexas. Neste método são tomados volumes iguais da amostra, e a todos, menos um, adiciona-se quantidades conhecidas de anólito e todas são diluídas para o mesmo volume. Faz-se então o gráfico do sinal medido pelo aparelho em função da quantidade de anólito adicionado e a concentração da amostra é obtida por extrapolação da recta, ou seja, corresponde ao valor de  $x$  quando  $y=0$  (Kin, 1996; Miller e Miller, 2000).

## **VI-FOTOMETRIA DE CHAMA**

A fotometria de chama baseia-se na emissão da radiação por átomos do anólito, quando estes regressam ao estado fundamental após terem sido excitados à temperatura de uma chama.

A solução contendo o anólito é aspirada através de um capilar, por sucção provocada por ar comprimido, até o atomizador onde é produzida a chama. A radiação da chama passa através de um filtro óptico que isola a linha de emissão do anólito que é detectada por uma fotocélula (Kin, 2005).

A função da chama é de converter os constituintes da amostra líquida no estado gasoso, decompondo-os em átomos ou moléculas mais simples e excitar termicamente uma fracção das espécies atómicas ou moleculares resultantes. A chama deve produzir uma temperatura suficientemente alta para poder desempenhar satisfatoriamente essas funções, por outro lado não deve interferir com a radiação a ser observada (Ewing, 1989; Gonçalves, 1996).

É um dos melhores métodos para a determinação de metais alcalinos (sódio, potássio, lítio) e do cálcio em fluidos biológicos e tecidos animais, sendo o método usado em análises de rotina nos laboratórios de análises clínicas. É um método rápido, selectivo e praticamente sem interferências. A intensidade da emissão é directamente proporcional à concentração do anólito (Carlos, 2010).

O sinal lido no instrumento é proporcional à intensidade de emissão da radiação característica do anólito e é representado em função das concentrações dos padrões (Kin, 2005).

### 6.1 Interferências

As interferências em fotometria de chama podem ser de vários tipos: espectrais, devido à emissão de riscas ou bandas adjacentes quando o elemento a analisar e o interferente têm comprimentos de onda de emissão próximos ou mesmo sobrepostos; emissão de fundo; auto-absorção; ionização; interferências químicas; interferências físicas de matriz (pressão de vapor, viscosidade, tensão superficial, etc.) e o uso de solventes orgânicos que provocam um aumento de intensidade de emissão da chama (Carlos, 2010).

Estas interferências podem ser eliminadas da mesma forma que as apresentadas no método de AAS (pg.14-16).

## VII-LIMITAÇÕES EM ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA E FOTOMETRIA DE CHAMA

As limitações nos métodos de AAS e FC derivam do facto de os erros serem provenientes de várias fontes: instrumentais, devido a flutuações na fonte ou no detector; e os erros provenientes do diferente comportamento entre a amostra e os padrões e da obtenção de relações não lineares mesmo com os padrões.

### 7.1-Exactidão

A exactidão é determinada pela proximidade dos valores achados experimentalmente com os valores designados como teóricos ou certificados, ou ainda, comparando os valores determinados experimentalmente com os encontrados por métodos independentes de vários laboratórios certificados (Kin, 1996).

Em geral, pode-se conseguir uma elevada exactidão em análises por absorção atómica se não tivermos problemas de interferências causadas pela elevada concentração dos elementos que acompanham a solução em estudo (Gonçalves, 1996).

A exactidão no método “AAS” é normalmente muito boa se o erro relativo for menor que 5% e boa se o erro relativo estiver entre 5 a 10%.

$$Er = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} * 100\% \quad (6)$$

onde:

Er: erro relativo

$\bar{x}$  : média experimental

$\mu$ : valor certificado

## 7.2-Precisão

Para controlar a reprodutibilidade em absorção atômica é necessário controlar todos os parâmetros instrumentais sujeitos a variabilidade: altura do queimador, largura da fenda, velocidade de aspiração, comprimento de onda, intensidade da corrente, fluxo do combustível e comburente.

Para se atingir uma boa precisão é preciso que o aparelho apresente reprodutibilidade nos seguintes aspectos:

- Boa reprodutibilidade ao medir uma solução várias vezes sob condições de trabalho praticamente invariáveis;
- Reprodutibilidade de resultados de uma sessão de trabalho para outra.

## 7.3-Sensibilidade (S)

A sensibilidade é a relação entre a absorvância (A) e a concentração (C) de um elemento e é descrita pela curva de calibração em qualquer ponto dela segundo a equação:

$$S = \frac{dA}{dC} \quad (7)$$

A sensibilidade depende geralmente da concentração do elemento presente. Quando a curva de calibração obedece à lei de Lambert-Beer, a sensibilidade é independente da concentração do elemento. A sensibilidade recíproca  $S^*$  é definida como:  $S^* = \frac{dC}{dA}$  (8)

Que corresponde à concentração do elemento (em  $\mu\text{g/mL}$ ) que dá uma absorvância de 0.0044 (1% absorção) (Gonçalves, 1996).

## 7.4-Limite de Detecção

Limite de detecção é a quantidade mínima de anólito que pode ser detectada através de um sinal de instrumento significativamente maior que o do branco.

$$LD = \frac{(3 S_{y/x})}{b} \quad (9) \text{ ou } LD = y_B + 3s_B \quad (10)$$

onde:

b – declive do gráfico de calibração

LD – limite de detecção



$Y_B$ -sinal do branco

$s_{y/x}$  - Desvio padrão dos resíduos

$S_B$ -desvio padrão do branco

#### 7.4-Limite de Quantificação

Limite de quantificação (LQ) do método analítico é a menor concentração do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão, aceitáveis, sob determinadas condições experimentais (Barros, 2002; Miller e Miller, 2000).

$$LQ = y_B + 10s_B \quad (11) \quad \text{ou} \quad LQ = \frac{(10s_{y/x})}{b} \quad (12)$$

### VIII-PARTE EXPERIMENTAL

#### 8.1 Equipamentos, Material e Reagentes

##### 8.1.1 Equipamentos

- Espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama: SHIMADZU AA-6800 e PERKIN ELMER AAnalystic 200
- Fotômetro de chama: SHERWOOD, tendência 410
- Estufa: Scientific Series
- Balança analítica: Denver Instrument XE-100, e=0.0001g
- Balança analítica: Metler AE 200, e=0.0001g
- Placa de aquecimento
- Banho de areia
- Moinho de ágata

##### 8.1.2 Material

- Cadinhos de Teflon
- Varetas de Teflon
- Copos de vidro
- Pipetas graduadas e volumétricas
- Balões de polietileno de 100 mL e 50 mL
- Provetas de plástico e de vidro.
- Espátulas

##### 8.1.3 Reagentes

- $H_2SO_4$  Conc. (98%, Labchem)
- $H_2O_2$  (30%, Labchem)
- HCl Conc. (Labchem)
- $HNO_3$  Conc. (55%, Rochelle Chemicals)
- Solução padrão de cálcio com 1000 ppm de Ca em 1N de  $HNO_3$  da SMM Instruments (PTY) LTD

- Solução padrão de magnésio com 1000 ppm de Mg em 1N de HNO<sub>3</sub> da SMM Instruments (PTY) LTD
- Solução padrão de ferro com 1000 ppm de Fe em 1N de HNO<sub>3</sub> da SMM Instruments (PTY) LTD
- Solução padrão de zinco com 1000 ppm de Zn em 1N de HNO<sub>3</sub> da SMM Instruments (PTY) LTD
- Solução padrão de sódio com 1000 ppm de Na em 1N de HNO<sub>3</sub> da Sherwood
- Solução padrão de potássio com 1000 ppm de K em 1N de HNO<sub>3</sub> da Sherwood
- Óxido de lantânio (Hopkine Williams LTD)
- Cloreto de estrôncio 0,3 %
- Cloreto de potássio AAR da SMM Chemicals

## **8.2 Lavagem do Material**

A lavagem do material tem por objectivo garantir que não existem corpos estranhos no material a utilizar e para eliminar qualquer contaminação que possa advir da presença destes. Assim para cumprir com este pressuposto todo material de trabalho foi sujeito ao seguinte tratamento proposto por ROTHERY, 1988:

- Lavagem com água da torneira e detergente;
- Lavagem com água destilada;
- Imersão em HCl 20% por 48h e depois lavagem com água destilada;
- Imersão em HNO<sub>3</sub>, 20% por 48h;
- Imersão em água destilada;
- Secagem na estufa a 60°C;

## **8.3 Amostragem**

Esta parte do trabalho visa elucidar como procedeu-se a colheita das amostras para análise dos elementos em estudo.

### **8.3.1 Instalações**

Neste trabalho foram avaliadas quatro camas de frango correspondentes a igual número de reutilizações da mesma cama. Os quatro lotes de frangos foram criados num aviário que se encontra nas instalações da Faculdade de Veterinária da Universidade Eduardo Mondlane.

O aviário orientado no sentido Sul-Norte, era coberto com chapas de zinco e possuía piso cimentado e paredes laterais com 0,60 m de altura, completadas com redes de arame. A parte

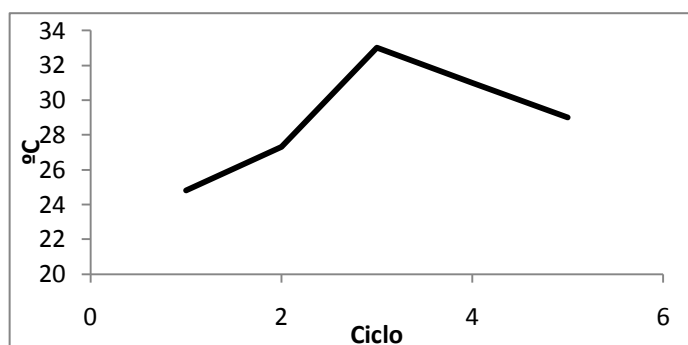
interna do aviário era composta por 6 compartimentos de 1m<sup>2</sup> (3 compartimentos experimentais e 3 compartimentos de controlo como ilustra a tabela 4), construídos por redes de arame com espaçamentos entre eles de 20cm para facilitar o arejamento do local. Os compartimentos experimentais são aqueles nos quais realizou-se a reutilização da cama de frango e os de controlo são aqueles nos quais não houve reutilização. Nos primeiros 15 dias de criação os frangos são colocados nos compartimentos de controlo onde a cama de frango é nova para evitar as contaminações microbiológicas.

**Tabela 4-Tabela ilustrativa dos compartimentos de amostragem**

|                              |     |                            |     |
|------------------------------|-----|----------------------------|-----|
| Compartimentos Experimentais | C 1 | Compartimentos de Controlo | C 4 |
|                              | C 2 |                            | C 5 |
|                              | C 3 |                            | C 6 |

### 8.3.2 Condições climatéricas

Os frangos foram criados no período que vai de Novembro de 2009 a Maio de 2010. Neste período, foram criados cinco lotes com a duração de 35 dias cada. A temperatura média ambiente dentro do pavilhão em cada lote está apresentada na Fig. 4.



**Figura 4-Temperatura nos ciclos**

### 8.3.3 Manuseio da Cama

Após a criação do primeiro lote de frangos, a superfície da cama usada nos três compartimentos experimentais foi varrida com flamejador para queimar as penas e outros detritos. As crostas (parte superficial dura) foram separadas e a parte restante foi amontoada em outro compartimento, tapada com lona e deixada fermentar anaerobicamente durante 12 dias. No final do tratamento, foi arejada durante uma semana e de novo colocada nos três compartimentos experimentais. Este processo foi repetido para os lotes 2 a 4.

Em cada lote, os pintos foram colocados em cama nova durante os primeiros 14 dias, para evitar doenças, sendo depois esta cama misturada com a reusada. No final de cada ciclo foram colhidas pelos técnicos da Faculdade de Veterinária uma amostra por compartimento e

desta foram tomadas três réplicas para as análises químicas e para as outras análises de interesse veterinário. Assim foram colhidas 28 amostras, das quais para o presente estudo foram validadas 11 amostras.

#### 8.4 Solubilização das Amostras

As amostras foram solubilizadas aplicando o método de Adler e Wilcox Tedesco *et al.* (1985) citado por Vaccaro *et al.* (2004):

1. Pesou-se cerca de meio grama (0.5 g) de amostra moída (os pesos reais podem ser encontrados no anexo I);
2. Adicionou-se 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
3. Adicionou-se lentamente 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
4. Aqueceu-se no banho de areia durante 1 hora e meia;
5. Deixou-se arrefecer durante 10 minutos;
6. Adicionou-se 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
7. Aqueceu-se durante 1 hora e meia;
8. Deixou-se arrefecer e adicionou-se um pouco de água destilada;
9. Passou-se as soluções obtidas para balões volumétricos de 100 mL, adicionou-se 1 mL de HNO<sub>3</sub> e completou-se o volume com água destilada até a marca de aferição.

#### 8.5 Condições Instrumentais Para Determinação de Ca, Fe, K, Mg, Na e Zn

As condições instrumentais para a determinação dos elementos em estudo estão resumidas na Tabela 5:

**Tabela 5-Parâmetros instrumentais para determinação de Ca, Fe, Mg, Zn, (Na e K)**

| Parâmetros                 | Curva de calibração normal |         |         |          |       |       |
|----------------------------|----------------------------|---------|---------|----------|-------|-------|
|                            | Ca                         | Mg      | Fe      | Zn       | Na    | K     |
| Comprimento de onda (nm)   | 422.7                      | 285.2   | 248.3   | 213.9    | 589   | 765.5 |
| Corrente da lâmpada (mA)   | 10/0                       | 8/0     | 12/0    | 8 /0     | -     | -     |
| Largura da fenda (nm)      | 0.5                        | 0.5     | 0.2     | 0.5      | -     | -     |
| Fluxo de acetileno (l/min) | 2.0                        | 1.8     | 2.2     | 2.0      | -     | -     |
| Altura do queimador (mm)   | 7                          | 7       | 7       | 7        | -     | -     |
| Zona de trabalho (ppm)     | 0.01-3                     | 0.1-0.4 | 0.5-2.0 | 0.05-0.4 | 0-100 | 0-100 |

Fonte: (Sherwood,s.a; Shimadzu,s.a)

## 8.6 Preparação de Soluções Operacionais

### 8.6.1 Preparação de Reagentes

#### a) Preparação da solução de $\text{LaCl}_3$ a 50000ppm em 500mL

Pesou-se 67g de  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , dissolveu-se em HCl 1:1 num copo de vidro, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 500mL e fez-se o volume com água destilada, obtendo-se assim uma solução de 50000ppm em La.

Em cada padrão pretendia-se uma concentração final de 5000 ppm de  $\text{La}^{3+}$  em balões volumétricos de 50 mL. Assim, toma-se 5 mL da solução de  $\text{La}^{3+}$  a 50000ppm e adiciona-se a cada padrão.

#### b) Preparação da solução de KCl a 100000ppm em 100mL

Pesou-se 19,07 g de KCl e dissolveu-se num copo de vidro, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL e fez-se o volume com água destilada. Obtém-se assim uma solução com 100000 ppm.

Em cada padrão pretendia-se uma concentração final de 5000 ppm de KCl em balões volumétricos de 50 mL. Assim, toma-se 2,5 mL da solução de KCl a 100000 ppm e adiciona-se a cada padrão.

### 8.6.2 Preparação dos Padrões

As soluções-padrão foram preparadas a partir das soluções-stock de 1000 ppm de Ca, Fe, K, Mg, Na e Zn.

Para o Ca, Mg, Fe preparou-se um intermediário de 50 ppm tomando 2,5 mL da solução stock para um balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume com água destilada até a marca de aferição. Para o Na, K e Zn foi preparado um intermediário de 100 ppm tomando 5 mL da solução stock de 1000 ppm para um balão de 50 mL e completou-se o volume com água destilada até a marca de aferição.

A Tabela nº 6 resume os procedimentos que foram levados á cabo para preparação dos padrões para Ca, Fe, K, Mg, Na e Zn, respectivamente.

Tabela 6-Resumo de preparação de padrões de Ca, Mg, Na, K, Fe e Zn

| Solução  | Concentração ppm | V. tomado de int. de 50 ppm (mL) | V <sub>La<sup>3+</sup></sub> (mL)<br>50000ppm | Vol. de HNO <sub>3</sub> Conc. (mL) | V <sub>final</sub> (mL) |
|--|------------------|----------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------|
| <b>Preparação de padrões de Ca e Fe</b>  |                  |                                  |   |                                     |                         |
| Branco   | 0.0              | 0.0                              | 5.0   | 0.5                                 | 50                      |
| Padrão 1   | 1.0              | 1.0                              | 5.0   | 0.5                                 | 50                      |
| Padrão 2   | 2.0              | 2.0                              | 5.0   | 0.5                                 | 50                      |
| Padrão 3   | 3.0              | 3.0                              | 5.0   | 0.5                                 | 50                      |
| <b>Preparação de padrões de Mg</b>   |                  |                                  |   |                                     |                         |
| Branco   | 0.0              | 0.0                              | 5.0   | 0,5                                 | 50                      |
| Padrão 1   | 0.2              | 0.2                              | 5.0   | 0.5                                 | 50                      |
| Padrão 2   | 0.4              | 0.4                              | 5.0   | 0.5                                 | 50                      |
| Padrão 3   | 0.6              | 0.6                              | 5.0   | 0.5                                 | 50                      |
| <b>Preparação de padrões de Zn</b>   |                  |                                  |   |                                     |                         |
| Branco   | 0.0              | 0.0                              | 5.0   | 0.5                                 | 100                     |
| Padrão 1   | 0.05             | 0.1                              | 5.0   | 0.5                                 | 100                     |
| Padrão 2   | 0.3              | 0.6                              | 5.0   | 0.5                                 | 100                     |
| Padrão 3   | 0.6              | 1.2                              | 5.0   | 0.5                                 | 100                     |
| <b>Preparação de padrões de K</b>  |                  |                                  |   |                                     |                         |
| Solução  | Concentração ppm | V tomado de int. de 100 ppm (mL) | Vol. de HNO <sub>3</sub> Conc. (mL)           | V <sub>final</sub> (mL)             |                         |
| Branco   | 0.0              | 0.0                              | 0.5   | 50                                  |                         |
| Padrão 1   | 5.0              | 2.5                              | 0.5   | 50                                  |                         |
| Padrão 2   | 10.0             | 5.0                              | 0.5   | 50                                  |                         |
| Padrão 3   | 15.0             | 10.0                             | 0.5   | 50                                  |                         |
| Padrão 4   | 30.0             | 15.0                             | 0.5   | 50                                  |                         |
| Padrão 5   | 50.0             | 2.5                              | 0.5   | 50                                  |                         |
| Padrão 6   | 100.0            | 5.0                              | 0.5   | 50                                  |                         |
| NOTA: Para os padrões 5 e 6, os volumes foram tomados da solução stock de 1000 ppm |                  |                                  |   |                                     |                         |
| <b>Preparação de padrões de Na</b>   |                  |                                  |   |                                     |                         |
| Branco   | 0.0              | 0.0                              | 0.5   | 50                                  |                         |
| Padrão 1   | 5.0              | 2.5                              | 0.5   | 50                                  |                         |
| Padrão 2   | 10.0             | 5.0                              | 0.5   | 50                                  |                         |
| Padrão 3   | 20.0             | 10.0                             | 0.5   | 50                                  |                         |
| Padrão 4   | 30.0             | 15.0                             | 0.5   | 50                                  |                         |

### 8.6.3-Preparação das Amostras

Para realizar as leituras no espectrofotômetro de “FAAS” é necessário adequar as concentrações das amostras para que caiam dentro do intervalo de trabalho e para cumprir com isso é necessário fazer diluições.

#### ➤ Determinação de Ca, Mg, Fe e Zn

Foi realizada uma diluição 50/1 e foram adicionados a cada balão 5 mL de cloreto de lantânio para eliminar interferências químicas.

#### ➤ Determinação de Na e K

Não foi realizada nenhuma diluição e não foi adicionado supressor de ionização as amostras.

A Tabela 7 mostra o resumo das diluições realizadas nas amostras.

**Tabela 7- Resumo das diluições realizadas**

|    | V. tomado de amostra | V.de lantânio | V. de KCl | V. de água | V. final | F. de diluição |
|----|----------------------|---------------|-----------|------------|----------|----------------|
| Ca | 1 mL                 | 5 mL          | -         | 44 mL      | 50 mL    | 50             |
| Mg | 1 mL                 | 5 mL          | -         | 44 mL      | 50 mL    | 50             |
| Na | 100 mL               | -             | -         | -          | 100 mL   | 1              |
| K  | 100 mL               | -             | -         | -          | 100 mL   | 1              |
| Fe | 1 mL                 | 5 mL          | -         | 44 mL      | 50 mL    | 50             |
| Zn | 1 mL                 | 5 mL          | -         | 44 mL      | 50 mL    | 50             |

## IX-RESULTADOS

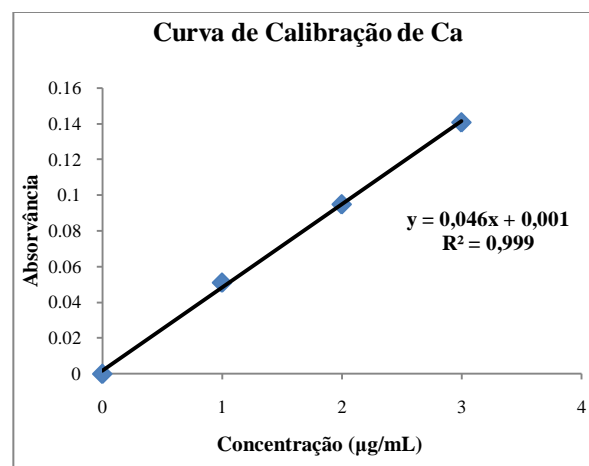
Durante a calibração do aparelho, leu-se o sinal do branco e das soluções – padrão. Com os valores obtidos construiu-se a curva de calibração normal correspondente a cada elemento (figuras 5 a 10). Os valores das concentrações obtidos nas amostras correspondem à interpolação dos valores das absorvâncias dos padrões nas curvas de calibração normal e estão apresentados nas Tabelas 8 a 13.

### 9.1.1 Cálcio

**Tabela 8-Absorvâncias dos padrões de Ca**

| Soluções | Conc. ( $\mu\text{g/mL}$ ) | Abs.* | % RSD |
|----------|----------------------------|-------|-------|
| Branco   | 0.0                        | 0.00  | 2.64  |
| Padrão 1 | 1.0                        | 0.05  | 3.60  |
| Padrão 2 | 2.0                        | 0.09  | 0.67  |
| Padrão 3 | 3.0                        | 0.14  | 0.50  |

\* Valores médios de duas leituras



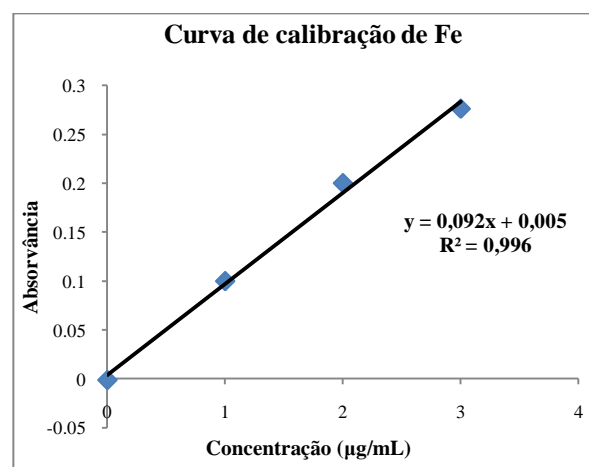
**Figura 5-Curva de Calibração de Ca**

### 9.1.2 Ferro

**Tabela 9-Absorvâncias dos padrões de Fe**

| Soluções | Conc. ( $\mu\text{g/mL}$ ) | Abs.* | % RSD |
|----------|----------------------------|-------|-------|
| Branco   | 0.0                        | 0.0   | 184.2 |
| Padrão 1 | 1.0                        | 0.10  | 0.30  |
| Padrão 2 | 2.0                        | 0.20  | 1.9   |
| Padrão 3 | 3.0                        | 0.28  | 1.2   |

\* Valores médios de duas leituras



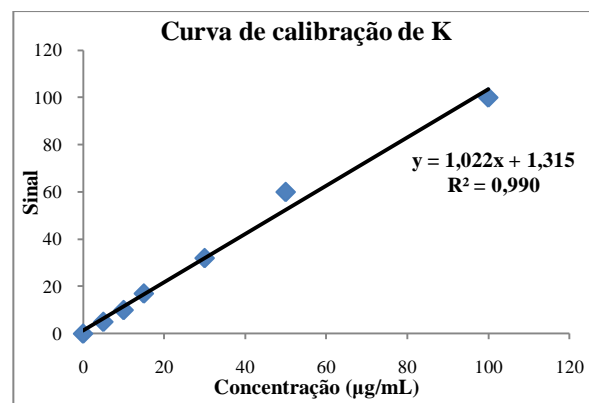
**Figura 6-Curva de calibração de Fe**

### 9.1.3 Potássio

**Tabela 10-Sinal dos padrões de K**

| Soluções | Conc. ( $\mu\text{g/mL}$ )* | Abs.  |
|----------|-----------------------------|-------|
| Branco   | 0.0                         | 0.0   |
| Padrão 1 | 5.0                         | 5.0   |
| Padrão 2 | 10.0                        | 10.0  |
| Padrão 3 | 15.0                        | 17.0  |
| Padrão 4 | 30.0                        | 32.0  |
| Padrão 5 | 50.0                        | 60.0  |
| Padrão 5 | 100.0                       | 100.0 |

\* Valores médios de tres leituras



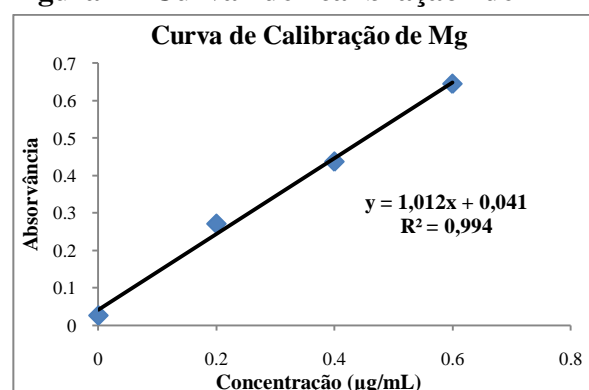
**Figura 7-Curva de calibração de K**

### 9.1.4 Magnésio

**Tabela 11-Absorvancias dos padrões de Mg**

| Soluções | Conc. ( $\mu\text{g/mL}$ ) | Abs.*  | % RSD  |
|----------|----------------------------|--------|--------|
| Branco   | 0.0                        | 0.0260 | 1.9074 |
| Padrão 1 | 0.2                        | 0.2713 | 0.1042 |
| Padrão 2 | 0.4                        | 0.4376 | 0.2424 |
| Padrão 3 | 0.6                        | 0.6458 | 0.1752 |

\* Valores médios de duas leituras



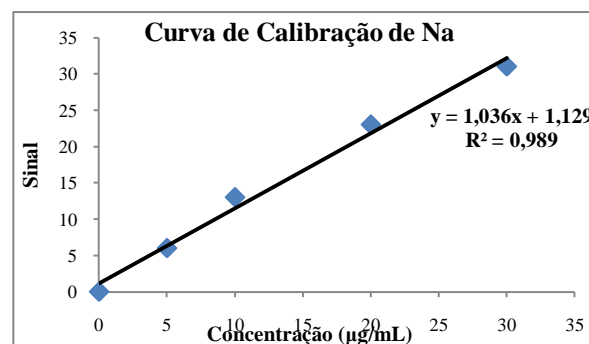
**Figura 8-Curva de calibração de Mg**

### 9.1.5 Sódio

**Tabela 12-Sinal dos padrões de Na**

| Soluções | Conc. ( $\mu\text{g/mL}$ )* | Abs. |
|----------|-----------------------------|------|
| Branco   | 0.0                         | 0.0  |
| Padrão 1 | 5.0                         | 6.0  |
| Padrão 2 | 10.0                        | 13.0 |
| Padrão 3 | 20.0                        | 23.0 |
| Padrão 4 | 30.0                        | 31.0 |

\* Valores médios de tres leituras



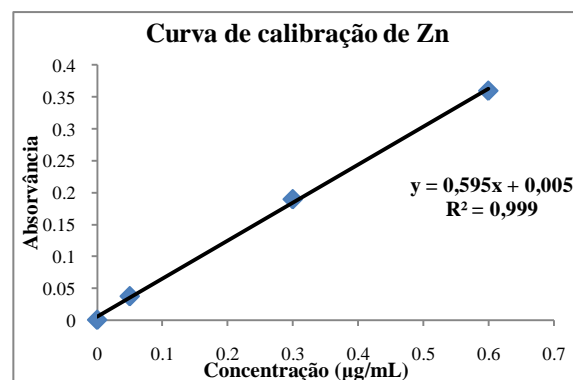
**Figura 9-Curva de calibração de Na**

### 9.1.6 Zinco

**Tabela 13-Absorvâncias dos padrões de Zn**

| Soluções | Conc. ( $\mu\text{g/mL}$ ) | Abs.* | % RSD |
|----------|----------------------------|-------|-------|
| Branco   | 0.0                        | 0.001 | 12.8  |
| Padrão 1 | 0.05                       | 0.038 | 0.3   |
| Padrão 2 | 0.3                        | 0.190 | 2.0   |
| Padrão 3 | 0.6                        | 0.360 | 0.1   |

\* Valores médios de duas leituras



**Figura 10-curva de calibração de Zn**



## 9.2 Absorvâncias e Concentrações das Amostras

As tabelas 14-24 mostram as absorvâncias e concentrações das amostras para os casos de Ca, Mg, concentrações para Fe e Zn e sinal e concentração para Na e K.

Os elementos Ca e Mg foram analisados usando espectrofotômetro de absorção atômica Shimadzu, Fe e Zn usando espectrofotômetro Perkin Elmer, Na e K usando fotômetro de chama Sherwood.

O teor dos elementos nas amostras foi calculado em  $\mu\text{g/g}$ :  $\text{teor} (\mu\text{g/g}) = \frac{\text{Conc.}(\mu\text{g/mL}) \times f \text{ dil} \times V \text{ amostra (mL)}}{m(\text{g})}$

onde: Conc.-concentração do elemento,  $f \text{ dil}$ -factor de diluição, V-volume da solução preparada, m-massa da amostra

**Tabela 14-Absorvâncias e Concentrações de Ca nas amostras<sup>1</sup>**

| Ciclo     | Amostra | Réplicas | Massa pesada | Volume final | Factor de diluição | Absorvância | Concentração $\mu\text{g/mL}$ | Teor ( $\mu\text{g/g}$ ) | Teor (ng/g) | % RSD |
|-----------|---------|----------|--------------|--------------|--------------------|-------------|-------------------------------|--------------------------|-------------|-------|
| Cama nova |         | 1        | 0.5434       | 100          | 50                 | 0.04        | 0.91                          | 8381.5                   | 8.38        | 0.33  |
|           |         | 2        | 0.5044       | 100          | 50                 | 0.03        | 0.56                          | <b>5531.3</b>            | 5.53        | 2.94  |
|           |         | 3        | 0.5193       | 100          | 50                 | 0.04        | 0.77                          | 7366.6                   | 7.37        | 3.72  |
| Ciclo 1   | C1      | 1        | 0.5648       | 100          | 50                 | 0.05        | 1.01                          | 8925.3                   | 8.93        | 0.30  |
|           |         | 2        | 0.5600       | 100          | 50                 | 0.05        | 1.05                          | 9397.3                   | 9.40        | 1.70  |
|           |         | 3        | 0.5035       | 100          | 50                 | 0.06        | 1.22                          | <b>12068.5</b>           | 12.07       | 0.0   |
|           | C2      | 1        | 0.5078       | 100          | 50                 | 0.05        | 1.01                          | 10114.2                  | 10.11       | 2.77  |
|           |         | 2        | 0.4997       | 100          | 50                 | 0.05        | 1.15                          | 11504.9                  | 11.50       | 2.21  |
|           |         | 3        | 0.5024       | 100          | 50                 | 0.06        | 1.29                          | 12831.4                  | 12.83       | 0.12  |
| Ciclo 2   | C1      | 1        | 0.4979       | 100          | 50                 | 0.14        | 2.90                          | 29120.3                  | 29.12       | 0.46  |
|           |         | 2        | 0.4996       | 100          | 50                 | 0.09        | 1.89                          | <b>18910.1</b>           | 18.91       | 0.16  |
|           |         | 3        | 0.5080       | 100          | 50                 | 0.15        | 3.07                          | 30247.0                  | 30.25       | 1.60  |
|           | C2      | 1        | 0.5561       | 100          | 50                 | 0.12        | 2.47                          | 22195.6                  | 22.20       | 0.12  |
|           |         | 2        | 0.4992       | 100          | 50                 | 0.08        | 1.64                          | <b>16427.3</b>           | 16.43       | 0.64  |
|           |         | 3        | 0.5451       | 100          | 50                 | 0.12        | 2.46                          | 22605.0                  | 22.61       | 1.52  |

<sup>1</sup> C1,C2,C3-correspondem aos compartimentos experimentais

|         |    |   |        |     |    |      |      |                |       |      |
|---------|----|---|--------|-----|----|------|------|----------------|-------|------|
|         | C3 | 1 | 0.5165 | 100 | 50 | 0.08 | 1.74 | 16858.7        | 16.86 | 0.51 |
|         |    | 2 | 0.5442 | 100 | 50 | 0.09 | 1.95 | 17942.9        | 17.94 | 2.60 |
|         |    | 3 | 0.4995 | 100 | 50 | 0.06 | 1.31 | <b>13096.1</b> | 13.10 | 2.51 |
| Ciclo 3 | C1 | 1 | 0.5044 | 100 | 50 | 0.08 | 1.60 | <b>15838.6</b> | 15.84 | 1.87 |
|         |    | 2 | 0.5125 | 100 | 50 | 0.05 | 1.15 | 11196.1        | 11.20 | 0.52 |
|         |    | 3 | 0.5115 | 100 | 50 | 0.06 | 1.33 | 12974.6        | 12.97 | 0.79 |
|         | C2 | 1 | 0.4980 | 100 | 50 | 0.08 | 1.67 | 16764.1        | 16.76 | 1.61 |
|         |    | 2 | 0.4999 | 100 | 50 | 0.94 | 1.99 | 19871.0        | 19.87 | 1.65 |
|         |    | 3 | 0.5154 | 100 | 50 | 0.13 | 2.69 | <b>26121.5</b> | 26.12 | 0.06 |
| Ciclo 4 | C1 | 1 | 0.4957 | 100 | 50 | 0.15 | 3.09 | 31168.0        | 31.17 | 0.34 |
|         |    | 2 | 0.5221 | 100 | 50 | 0.14 | 2.98 | 28498.4        | 28.50 | 0.90 |
|         |    | 3 | 0.5059 | 100 | 50 | 0.13 | 2.66 | 26298.7        | 26.30 | 1.68 |
|         | C2 | 1 | 0.5009 | 100 | 50 | 0.08 | 1.69 | 16835.7        | 16.84 | 1.60 |
|         |    | 2 | 0.5070 | 100 | 50 | 0.12 | 2.49 | <b>24553.3</b> | 24.55 | 0.36 |
|         |    | 3 | 0.5135 | 100 | 50 | 0.07 | 1.54 | 14981.5        | 14.98 | 0.68 |
|         | C3 | 1 | 0.5043 | 100 | 50 | 0.08 | 1.60 | 15884.4        | 15.88 | 1.96 |
|         |    | 2 | 0.5004 | 100 | 50 | 0.07 | 1.55 | 15437.6        | 15.44 | 2.90 |
|         |    | 3 | 0.5103 | 100 | 50 | 0.08 | 1.61 | 15779.9        | 15.78 | 1.48 |

Tabela 15-Concentração de Mg nas amostras

| Ciclo     | Amostra | Réplicas | Massa pesada | Volume final | Factor de diluição | Absorvância | Concentração µg/mL | Teor (µg/g)   | Teor (ng/g) | % RSD |
|-----------|---------|----------|--------------|--------------|--------------------|-------------|--------------------|---------------|-------------|-------|
| Cama nova |         | 1        | 0.5434       | 100          | 50                 | 0.06        | 0.05               | 481.2         | 0.48        | 2.60  |
|           |         | 2        | 0.5044       | 100          | 50                 | 0.04        | 0.03               | 345.0         | 0.35        | 0.89  |
|           |         | 3        | 0.5193       | 100          | 50                 | 0.05        | 0.04               | 387.1         | 0.39        | 0.92  |
| Ciclo 1   | C1      | 1        | 0.5648       | 100          | 50                 | 0.16        | 0.14               | 1240.3        | 1.24        | 0.97  |
|           |         | 2        | 0.5600       | 100          | 50                 | 0.16        | 0.14               | 1229.5        | 1.23        | 0.54  |
|           |         | 3        | 0.5035       | 100          | 50                 | 0.19        | 0.17               | <b>1681.2</b> | 1.68        | 0.33  |
|           | C2      | 1        | 0.5078       | 100          | 50                 | 0.13        | 0.12               | 1146.1        | 1.15        | 0.21  |
|           |         | 2        | 0.4997       | 100          | 50                 | 0.13        | 0.11               | 1100.7        | 1.10        | 0.39  |
|           |         | 3        | 0.5024       | 100          | 50                 | 0.22        | 0.19               | <b>1881.0</b> | 1.88        | 0.16  |
| Ciclo 2   | C1      | 1        | 0.4979       | 100          | 50                 | 0.28        | 0.25               | 2462.3        | 2.46        | 0.13  |
|           |         | 2        | 0.4996       | 100          | 50                 | 0.30        | 0.26               | <b>2646.1</b> | 2.65        | 0.09  |
|           |         | 3        | 0.5080       | 100          | 50                 | 0.29        | 0.25               | 2483.3        | 2.48        | 0.25  |
|           | C2      | 1        | 0.5561       | 100          | 50                 | 0.28        | 0.25               | 2221.7        | 2.22        | 0.30  |

|         |    |   |        |     |    |      |      |               |      |      |
|---------|----|---|--------|-----|----|------|------|---------------|------|------|
|         |    | 2 | 0.4992 | 100 | 50 | 0.25 | 0.22 | 2192.5        | 2.19 | 0.23 |
|         |    | 3 | 0.5451 | 100 | 50 | 0.26 | 0.23 | 2117.0        | 2.12 | 0.19 |
|         | C3 | 1 | 0.5165 | 100 | 50 | 0.21 | 0.19 | 1807.4        | 1.81 | 0.50 |
|         |    | 2 | 0.5442 | 100 | 50 | 0.23 | 0.20 | 1817.3        | 1.82 | 0.13 |
|         |    | 3 | 0.4995 | 100 | 50 | 0.24 | 0.21 | <b>2081.1</b> | 2.08 | 0.39 |
| Ciclo 3 | C1 | 1 | 0.5044 | 100 | 50 | 0.22 | 0.19 | 1878.5        | 1.88 | 0.10 |
|         |    | 2 | 0.5125 | 100 | 50 | 0.22 | 0.19 | 1886.8        | 1.89 | 0.10 |
|         |    | 3 | 0.5115 | 100 | 50 | 0.25 | 0.21 | 2099.7        | 2.10 | 0.12 |
|         | C2 | 1 | 0.4980 | 100 | 50 | 0.48 | 0.42 | <b>4240.0</b> | 4.24 | 0.35 |
|         |    | 2 | 0.4999 | 100 | 50 | 0.14 | 0.13 | 1263.3        | 1.26 | 0.10 |
|         |    | 3 | 0.5154 | 100 | 50 | 0.15 | 0.13 | 1298.0        | 1.30 | 0.69 |
| Ciclo 4 | C1 | 1 | 0.4957 | 100 | 50 | 0.30 | 0.26 | 2645.8        | 2.65 | 0.14 |
|         |    | 2 | 0.5221 | 100 | 50 | 0.32 | 0.25 | 2384.6        | 2.38 | 0.16 |
|         |    | 3 | 0.5059 | 100 | 50 | 0.28 | 0.25 | 2461.0        | 2.46 | 0.07 |
|         | C2 | 1 | 0.5009 | 100 | 50 | 0.27 | 0.24 | 2396.7        | 2.40 | 0.10 |
|         |    | 2 | 0.5070 | 100 | 50 | 0.27 | 0.23 | 2287.0        | 2.29 | 0.08 |
|         |    | 3 | 0.5135 | 100 | 50 | 0.23 | 0.20 | 1978.6        | 1.98 | 0.33 |
|         | C3 | 1 | 0.5043 | 100 | 50 | 0.26 | 0.23 | 2269.5        | 2.27 | 0.24 |
|         |    | 2 | 0.5004 | 100 | 50 | 0.27 | 0.24 | 2354.1        | 2.35 | 0.52 |
|         |    | 3 | 0.5103 | 100 | 50 | 0.25 | 0.22 | 2176.2        | 2.18 | 0.25 |

Tabela 16-Concentrações de Fe nas amostras

| Ciclo     | Amostra | Réplicas | Massa pesada | Volume final | F. de diluição | Concentração µg/mL | Teor (µg/g)  | Teor (ng/g) | % RSD |
|-----------|---------|----------|--------------|--------------|----------------|--------------------|--------------|-------------|-------|
| Cama nova |         | 1        | 0.5434       | 100          | 1              | 1.12               | 205.4        | 0.21        | 1.40  |
|           |         | 2        | 0.5044       | 100          | 1              | 1.17               | 231.2        | 0.23        | 4.10  |
|           |         | 3        | 0.5193       | 100          | 1              | 1.10               | 212.5        | 0.21        | 1.90  |
| Ciclo 1   | C1      | 1        | 0.5648       | 100          | 1              | 3.38               | 599.1        | 0.60        | 0.40  |
|           |         | 2        | 0.5600       | 100          | 1              | 2.58               | 461.1        | 0.46        | 0.50  |
|           |         | 3        | 0.5035       | 100          | 1              | 1.85               | 367.2        | 0.37        | 1.20  |
|           | C2      | 1        | 0.5078       | 100          | 1              | 1.78               | 350.1        | 0.35        | 0.40  |
|           |         | 2        | 0.4997       | 100          | 1              | <b>3.04</b>        | <b>608.9</b> | 0.61        | 0.40  |
|           |         | 3        | 0.5024       | 100          | 1              | 1.37               | 273.4        | 0.27        | 2.10  |
| Ciclo 2   | C1      | 1        | 0.4979       | 100          | 1              | 5.80               | 1164.0       | 1.16        | 0.60  |
|           |         | 2        | 0.4996       | 100          | 1              | 6.57               | 1314.9       | 1.31        | 1.60  |
|           |         | 3        | 0.5080       | 100          | 1              | 4.88               | 960.1        | 0.96        | 0.50  |

|         |    |   |        |     |   |      |              |      |      |
|---------|----|---|--------|-----|---|------|--------------|------|------|
|         | C2 | 1 | 0.5561 | 100 | 1 | 5.79 | 1040.7       | 1.04 | 0.60 |
|         |    | 2 | 0.4992 | 100 | 1 | 4.69 | 938.5        | 0.94 | 0.20 |
|         |    | 3 | 0.5451 | 100 | 1 | 4.64 | 850.4        | 0.85 | 0.50 |
|         | C3 | 1 | 0.5165 | 100 | 1 | 3.87 | 749.8        | 0.75 | 0.80 |
|         |    | 2 | 0.5442 | 100 | 1 | 4.08 | 750.4        | 0.75 | 0.90 |
|         |    | 3 | 0.4995 | 100 | 1 | 4.04 | 809.3        | 0.81 | 1.10 |
| Ciclo 3 | C1 | 1 | 0.5044 | 100 | 1 | 3.56 | <b>704.9</b> | 0.70 | 1.20 |
|         |    | 2 | 0.5125 | 100 | 1 | 1.87 | 364.3        | 0.36 | 0.70 |
|         |    | 3 | 0.5115 | 100 | 1 | 1.59 | 311.4        | 0.31 | 0.70 |
|         | C2 | 1 | 0.4980 | 100 | 1 | 3.12 | <b>627.2</b> | 0.63 | 1.80 |
|         |    | 2 | 0.4999 | 100 | 1 | 2.32 | 464.1        | 0.46 | 1.10 |
|         |    | 3 | 0.5154 | 100 | 1 | 2.10 | 406.7        | 0.41 | 0.20 |
| Ciclo 4 | C1 | 1 | 0.4957 | 100 | 1 | 3.56 | 718.6        | 0.72 | 0.80 |
|         |    | 2 | 0.5221 | 100 | 1 | 3.07 | 588.9        | 0.59 | 0.40 |
|         |    | 3 | 0.5059 | 100 | 1 | 4.07 | 804.7        | 0.80 | 0.90 |
|         | C2 | 1 | 0.5009 | 100 | 1 | 3.25 | <b>649.2</b> | 0.65 | 0.90 |
|         |    | 2 | 0.5070 | 100 | 1 | 2.05 | 404.0        | 0.40 | 1.00 |
|         |    | 3 | 0.5135 | 100 | 1 | 2.33 | 454.3        | 0.45 | 1.60 |
|         | C3 | 1 | 0.5043 | 100 | 1 | 1.87 | 371.6        | 0.37 | 0.80 |
|         |    | 2 | 0.5004 | 100 | 1 | 2.40 | 480.1        | 0.48 | 0.80 |
|         |    | 3 | 0.5103 | 100 | 1 | 3.56 | 697.3        | 0.70 | 0.90 |

Tabela 17-Concentração de Zn nas amostras

| Ciclo     | Amostra | Réplicas | Massa pesada | Volume final | F. de diluição | Concentração µg/mL | Teor (µg/g)  | Teor (ng/g) | % RSD |
|-----------|---------|----------|--------------|--------------|----------------|--------------------|--------------|-------------|-------|
| Cama nova |         | 1        | 0.5434       | 100          | 1              | 0.40               | 73.4         | 0.07        | 1.00  |
|           |         | 2        | 0.5044       | 100          | 1              | 0.37               | 74.1         | 0.07        | 1.20  |
|           |         | 3        | 0.5193       | 100          | 1              | 0.33               | 63.7         | 0.06        | 1.00  |
| Ciclo 1   | C1      | 1        | 0.5648       | 100          | 10             | 0.16               | 283.1        | 0.28        | 5.60  |
|           |         | 2        | 0.5600       | 100          | 10             | 0.15               | 263.4        | 0.26        | 2.80  |
|           |         | 3        | 0.5035       | 100          | 10             | 0.18               | <b>359.1</b> | 0.36        | 0.40  |
|           | C2      | 1        | 0.5078       | 100          | 10             | 0.15               | 290.3        | 0.29        | 1.10  |
|           |         | 2        | 0.4997       | 100          | 10             | 0.15               | 298.0        | 0.30        | 2.50  |
|           |         | 3        | 0.5024       | 100          | 10             | 0.19               | <b>383.8</b> | 0.38        | 2.70  |
| Ciclo 2   | C1      | 1        | 0.4979       | 100          | 50             | 0.03               | 305.3        | 0.31        | 7.90  |

|         |    |   |        |     |    |      |              |      |       |
|---------|----|---|--------|-----|----|------|--------------|------|-------|
|         |    | 2 | 0.4996 | 100 | 50 | 0.04 | <b>370.3</b> | 0.37 | 8.60  |
|         |    | 3 | 0.5080 | 100 | 50 | 0.03 | 336.6        | 0.34 | 10.70 |
|         |    | 1 | 0.5561 | 100 | 50 | 0.04 | 375.8        | 0.38 | 7.60  |
|         | C2 | 2 | 0.4992 | 100 | 50 | 0.03 | 329.5        | 0.33 | 9.80  |
|         |    | 3 | 0.5451 | 100 | 50 | 0.03 | 317.4        | 0.32 | 2.70  |
|         |    | 1 | 0.5165 | 100 | 50 | 0.03 | <b>327.2</b> | 0.33 | 2.40  |
|         | C3 | 2 | 0.5442 | 100 | 50 | 0.02 | 157.1        | 0.16 | 14.40 |
|         |    | 3 | 0.4995 | 100 | 50 | 0.02 | 216.2        | 0.22 | 14.00 |
|         |    | 1 | 0.5044 | 100 | 10 | 0.19 | 375.5        | 0.38 | 4.40  |
| Ciclo 3 | C1 | 2 | 0.5125 | 100 | 10 | 0.22 | <b>438.6</b> | 0.44 | 2.90  |
|         |    | 3 | 0.5115 | 100 | 10 | 0.20 | 393.9        | 0.39 | 3.10  |
|         |    | 1 | 0.4980 | 100 | 10 | 0.14 | <b>273.9</b> | 0.27 | 3.20  |
|         | C2 | 2 | 0.4999 | 100 | 10 | 0.09 | 176.4        | 0.18 | 2.00  |
|         |    | 3 | 0.5154 | 100 | 10 | 0.11 | 219.2        | 0.22 | 1.90  |
|         |    | 1 | 0.4957 | 100 | 10 | 0.21 | 420.0        | 0.42 | 1.10  |
| Ciclo 4 | C1 | 2 | 0.5221 | 100 | 10 | 0.24 | 453.7        | 0.45 | 1.00  |
|         |    | 3 | 0.5059 | 100 | 10 | 0.19 | <b>370.8</b> | 0.37 | 1.10  |
|         |    | 1 | 0.5009 | 100 | 10 | 0.20 | 392.7        | 0.39 | 3.10  |
|         | C2 | 2 | 0.5070 | 100 | 10 | 0.20 | 387.0        | 0.39 | 2.70  |
|         |    | 3 | 0.5135 | 100 | 10 | 0.20 | 382.3        | 0.38 | 2.50  |
|         |    | 1 | 0.5043 | 100 | 10 | 0.23 | 457.9        | 0.46 | 1.20  |
|         | C3 | 2 | 0.5004 | 100 | 10 | 0.23 | 449.8        | 0.45 | 2.40  |
|         |    | 3 | 0.5103 | 100 | 10 | 0.22 | 424.3        | 0.42 | 2.40  |

Tabela 18-Sinal e concentração de sódio

| Ciclo     | Amostra | Réplicas | Massa pesada | Volume final | Factor de diluição | Emissão | Concentração µg/mL | Teor (µg/g) | Teor (ng/g) |
|-----------|---------|----------|--------------|--------------|--------------------|---------|--------------------|-------------|-------------|
| Cama nova |         | 1        | 0.5434       | 100          | 1                  | 6.80    | 19.2600            | 3544.4      | 3.54        |
|           |         | 2        | 0.5044       | 100          | 1                  | 3.00    | 5.13               | 1017.8      | 1.02        |
|           |         | 3        | 0.5193       | 100          | 1                  | 3.20    | 5.88               | 1131.7      | 1.13        |
| Ciclo 1   | C1      | 1        | 0.5648       | 100          | 1                  | 6.80    | 19.26              | 3410.1      | 3.41        |
|           |         | 2        | 0.5600       | 100          | 1                  | 7.20    | 20.75              | 3704.8      | 3.70        |
|           |         | 3        | 0.5035       | 100          | 1                  | 6.70    | 18.89              | 3751.3      | 3.75        |

|         |    |   |        |     |   |       |       |        |      |
|---------|----|---|--------|-----|---|-------|-------|--------|------|
|         | C2 | 1 | 0.5078 | 100 | 1 | 6.70  | 18.89 | 3719.6 | 3.72 |
|         |    | 2 | 0.4997 | 100 | 1 | 6.30  | 17.40 | 3482.3 | 3.48 |
|         |    | 3 | 0.5024 | 100 | 1 | 6.90  | 19.63 | 3907.6 | 3.91 |
| Ciclo 2 | C1 | 1 | 0.4979 | 100 | 1 | 8.20  | 24.47 | 4913.6 | 4.91 |
|         |    | 2 | 0.4996 | 100 | 1 | 8.00  | 23.72 | 4748.0 | 4.75 |
|         |    | 3 | 0.5080 | 100 | 1 | 10.10 | 22.98 | 4523.2 | 4.52 |
|         | C2 | 1 | 0.5561 | 100 | 1 | 10.00 | 34.13 | 6137.4 | 6.14 |
|         |    | 2 | 0.4992 | 100 | 1 | 8.80  | 26.70 | 5347.6 | 5.35 |
|         |    | 3 | 0.5451 | 100 | 1 | 8.70  | 26.32 | 4829.0 | 4.83 |
|         | C3 | 1 | 0.5165 | 100 | 1 | 8.00  | 23.72 | 4592.6 | 4.59 |
|         |    | 2 | 0.5442 | 100 | 1 | 8.00  | 23.72 | 4358.9 | 4.36 |
|         |    | 3 | 0.4995 | 100 | 1 | 9.30  | 28.55 | 5716.5 | 5.72 |
| Ciclo 3 | C1 | 1 | 0.5044 | 100 | 1 | 8.80  | 26.70 | 5292.4 | 5.29 |
|         |    | 2 | 0.5125 | 100 | 1 | 8.60  | 25.95 | 5063.8 | 5.06 |
|         |    | 3 | 0.5115 | 100 | 1 | 7.80  | 22.98 | 4492.3 | 4.49 |
|         | C2 | 1 | 0.4980 | 100 | 1 | 6.10  | 16.39 | 3292.0 | 3.29 |
|         |    | 2 | 0.4999 | 100 | 1 | 6.80  | 19.26 | 3852.8 | 3.85 |
|         |    | 3 | 0.5154 | 100 | 1 | 7.40  | 21.49 | 4169.8 | 4.17 |
| Ciclo 4 | C1 | 1 | 0.4957 | 100 | 1 | 8.10  | 24.09 | 4860.4 | 4.86 |
|         |    | 2 | 0.5221 | 100 | 1 | 9.30  | 28.55 | 5469.1 | 5.47 |
|         |    | 3 | 0.5059 | 100 | 1 | 9.50  | 29.30 | 5791.1 | 5.79 |
|         | C2 | 1 | 0.5009 | 100 | 1 | 6.90  | 19.63 | 3919.3 | 3.92 |
|         |    | 2 | 0.5070 | 100 | 1 | 8.70  | 26.32 | 5191.9 | 5.19 |
|         |    | 3 | 0.5135 | 100 | 1 | 7.80  | 22.98 | 4474.8 | 4.47 |
|         | C3 | 1 | 0.5043 | 100 | 1 | 8.40  | 25.21 | 4998.6 | 5.00 |
|         |    | 2 | 0.5004 | 100 | 1 | 8.70  | 26.32 | 5260.4 | 5.26 |
|         |    | 3 | 0.5103 | 100 | 1 | 9.50  | 29.30 | 5741.1 | 5.74 |

Tabela 19-Concentrações de K nas amostras

| Ciclo     | Amostra | Réplicas | Massa pesada | Factor de diluição | Volume final | Emissão | Concentração µg/mL | Teor (µg/g) | Teor (ng/g) |
|-----------|---------|----------|--------------|--------------------|--------------|---------|--------------------|-------------|-------------|
| Cama nova |         | 1        | 0.5434       | 1                  | 100          | 42      | 33.01              | 6074.8      | 6.07        |
|           |         | 2        | 0.5044       | 1                  | 100          | 34      | 25.40              | 5035.4      | 5.04        |
|           |         | 3        | 0.5193       | 1                  | 100          | 41      | 32.06              | 6173.5      | 6.17        |
| Ciclo 1   | C1      | 1        | 0.5648       | 1                  | 100          | 73      | 62.51              | 11067.0     | 11.07       |

|         |    |   |        |   |     |     |       |         |       |
|---------|----|---|--------|---|-----|-----|-------|---------|-------|
|         |    | 2 | 0.5600 | 1 | 100 | 76  | 65.36 | 11671.5 | 11.67 |
|         |    | 3 | 0.5035 | 1 | 100 | 74  | 63.46 | 12603.3 | 12.60 |
|         | C2 | 1 | 0.5078 | 1 | 100 | 64  | 53.94 | 10622.9 | 10.62 |
|         |    | 2 | 0.4997 | 1 | 100 | 63  | 52.99 | 10604.7 | 10.60 |
|         |    | 3 | 0.5024 | 1 | 100 | 75  | 64.41 | 12820.3 | 12.82 |
| Ciclo 2 | C1 | 1 | 0.4979 | 1 | 100 | 93  | 81.54 | 16375.9 | 16.38 |
|         |    | 2 | 0.4996 | 1 | 100 | 93  | 81.54 | 16320.2 | 16.32 |
|         |    | 3 | 0.5080 | 1 | 100 | 94  | 82.49 | 16237.6 | 16.24 |
|         | C2 | 1 | 0.5561 | 1 | 100 | 100 | 88.20 | 15859.7 | 15.86 |
|         |    | 2 | 0.4992 | 1 | 100 | 100 | 88.20 | 17667.5 | 17.67 |
|         |    | 3 | 0.5451 | 1 | 100 | 100 | 88.20 | 16179.8 | 16.18 |
|         | C3 | 1 | 0.5165 | 1 | 100 | 90  | 78.68 | 15233.5 | 15.23 |
|         |    | 2 | 0.5442 | 1 | 100 | 92  | 80.58 | 14807.8 | 14.81 |
|         |    | 3 | 0.4995 | 1 | 100 | 90  | 78.68 | 15752.0 | 15.75 |
| Ciclo 3 | C1 | 1 | 0.5044 | 1 | 100 | 82  | 71.07 | 14089.9 | 14.09 |
|         |    | 2 | 0.5125 | 1 | 100 | 97  | 85.34 | 16652.0 | 16.65 |
|         |    | 3 | 0.5115 | 1 | 100 | 100 | 88.20 | 17242.6 | 17.24 |
|         | C2 | 1 | 0.4980 | 1 | 100 | 67  | 56.80 | 11405.1 | 11.41 |
|         |    | 2 | 0.4999 | 1 | 100 | 72  | 61.55 | 12313.4 | 12.31 |
|         |    | 3 | 0.5154 | 1 | 100 | 77  | 66.31 | 12866.1 | 12.87 |
| Ciclo 4 | C1 | 1 | 0.4957 | 1 | 100 | 93  | 81.54 | 16448.6 | 16.45 |
|         |    | 2 | 0.5221 | 1 | 100 | 98  | 86.29 | 16528.1 | 16.53 |
|         |    | 3 | 0.5059 | 1 | 100 | 98  | 86.29 | 17057.3 | 17.06 |
|         | C2 | 1 | 0.5009 | 1 | 100 | 77  | 66.31 | 13238.6 | 13.24 |
|         |    | 2 | 0.5070 | 1 | 100 | 89  | 77.73 | 15331.3 | 15.33 |
|         |    | 3 | 0.5135 | 1 | 100 | 93  | 81.54 | 15878.4 | 15.88 |
|         | C3 | 1 | 0.5043 | 1 | 100 | 83  | 72.02 | 14281.4 | 14.28 |
|         |    | 2 | 0.5004 | 1 | 100 | 89  | 77.73 | 15533.5 | 15.53 |
|         |    | 3 | 0.5103 | 1 | 100 | 94  | 82.49 | 16164.4 | 16.16 |

## X-TRATAMENTO ESTATÍSTICO

### 10.1 Regressão Linear

Os valores dos parâmetros estatísticos: intersecção  $a$ , declive  $b$ , coeficiente de correlação  $r$ , desvio padrão da intersecção  $s_a$ , desvio padrão do declive  $s_b$ , e desvio padrão dos resíduos  $s_{y/x}$ , apresentados na tabela 20 correspondem às curvas dos gráficos de regressão linear de cada elemento e foram determinados usando a função estatística “LINEST” no pacote informático “Microsoft Excel 2007” da Microsoft corporation. Estes valores permitiram calcular o limite de detecção e limite de quantificação das análises, estes valores permitem perceber quais valores podem ser quantificados com boa precisão

**Tabela 20-dados estatísticos das curvas de calibração normal dos elementos analisados e seus respectivos limites de detecção e quantificação**

|                        | Ca    | Mg     | Na     | K     | Fe    | Zn    |
|------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| <b>a</b>               | 0.001 | 0.041  | 1.13   | 1.32  | 0.004 | 0.006 |
| <b>b</b>               | 0.046 | 1.01   | 1.04   | 1.02  | 0.094 | 0.595 |
| <b>s<sub>a</sub></b>   | 0.003 | 0.019  | 1.03   | 2.00  | 0.007 | 0.004 |
| <b>s<sub>b</sub></b>   | 0.001 | 0.052  | 0.061  | 0.045 | 0.004 | 0.012 |
| <b>s<sub>y/x</sub></b> | 0.003 | 0.023  | 1.47   | 3.90  | 0.008 | 0.006 |
| <b>r<sup>2</sup></b>   | 0.998 | 0.995  | 0.9898 | 0.990 | 0.997 | 0.999 |
| <b>LD</b>              | 0.206 | 0.069  | 4.24   | 11.44 | 0.247 | 0.03  |
| <b>LQ</b>              | 0.688 | 0.2289 | 14.14  | 38.15 | 0.824 | 0.099 |

### 10.2-Cálculo de Médias, Intervalos de Confiança e Coeficientes de Variação

Os resultados obtidos foram analisados pelo software XLSTAT (Addinsoft) e as médias foram comparadas pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

**Tabela 21-Médias e desvios-padrão dos teores dos elementos**

| Ciclo     |           | Ca    | Mg   | Na   | K     | Fe   | Zn    |
|-----------|-----------|-------|------|------|-------|------|-------|
| <b>C1</b> | $\bar{x}$ | 10.81 | 1.18 | 3.66 | 11.57 | 0.92 | 0.31  |
|           | s         | 0.68  | 0.06 | 0.04 | 0.22  | 0.04 | 0.01  |
| <b>C2</b> | $\bar{x}$ | 19.66 | 2.04 | 4.73 | 16.44 | 1.05 | 0.34  |
|           | s         | 0.75  | 0.14 | 0.32 | 0.13  | 0.10 | 0.002 |
| <b>C3</b> | $\bar{x}$ | 18.32 | 1.96 | 4.95 | 12.20 | 0.44 | 0.40  |
|           | s         | 1.55  | 0.13 | 0.41 | 0.74  | 0.03 | 0.03  |
| <b>C4</b> | $\bar{x}$ | 17.25 | 2.33 | 5.08 | 15.07 | 0.51 | 0.42  |
|           | s         | 1.55  | 0.15 | 0.48 | 0.26  | 0.01 | 0.03  |



**Tabela 22-Médias, intervalos de confiança e %RSD dos teores dos elementos**

| Ciclos |                                    | C1         | C2         | C3         | C4         |
|--------|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Ca     | $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{n}}$ | 10.81±1.68 | 19.66±1.86 | 18.32±3.86 | 17.25±3.84 |
| Mg     | $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{n}}$ | 1.18±0.14  | 2.04±0.34  | 1.96±0.31  | 2.33±0.37  |
| Na     | $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{n}}$ | 3.66±0.10  | 4.73±0.79  | 4.95±1.02  | 5.08±1.18  |
|        | % RSD                              | 1.11       | 6.71       | 8.33       | 9.38       |
| K      | $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{n}}$ | 11.57±0.54 | 16.44±0.32 | 12.20±1.83 | 15.07±0.63 |
|        | % RSD                              | 1.87       | 0.78       | 6.05       | 1.69       |
| Fe     | $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{n}}$ | 0.92±0.10  | 1.05±0.25  | 0.44±0.07  | 0.51±0.02  |
| Zn     | $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{n}}$ | 0.31±0.03  | 0.34±0.01  | 0.40±0.08  | 0.42±0.07  |

As % RSD foram calculadas pela fórmula:  $\% RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100$  (13)

## 10.2 Tendência dos Elementos em Função da Reutilização

A tabela 23 mostra os teores dos elementos em estudo em ng/g e é usada para a geração das equações de regressão linear simples. Nesta tabela para os ciclos 3 e 1 a terceira réplica foi obtida fazendo a média dos valores existentes, tal resultado é dado pelo computador como forma de uniformizar a análise e gerar a tendência. Dos resultados obtidos os outliers foram eliminados e substituídos por valores obtidos da forma descrita anteriormente.

**Tabela 23-Teores (ng/g) de Ca, Mg, Na, K, Fe e Zn nos ciclos de Reutilização**

| Ciclo | Réplica | Ca            | Mg           | Na    | K      | Fe           | Zn    |
|-------|---------|---------------|--------------|-------|--------|--------------|-------|
| 1     | 1       | 10.130        | 1.235        | 3.622 | 11.781 | 0.877        | 0.302 |
| 1     | 2       | 11.484        | 1.123        | 3.703 | 11.349 | 0.960        | 0.324 |
| 1     | 3       | 10.807        | 1.179        | 3.663 | 11.565 | 0.925        | 0.313 |
| 2     | 1       | 18.910        | <b>2.040</b> | 4.636 | 16.311 | 1.146        | 0.337 |
| 2     | 2       | 20.409        | 2.177        | 5.088 | 16.569 | 0.943        | 0.341 |
| 2     | 3       | <b>19.660</b> | 1.902        | 4.476 | 16.440 | 1.045        | 0.339 |
| 3     | 1       | 16.764        | 1.879        | 5.292 | 11.405 | <b>0.435</b> | 0.376 |
| 3     | 2       | 19.871        | 1.887        | 5.064 | 12.313 | 0.464        | 0.439 |
| 3     | 3       | <b>18.318</b> | 2.100        | 4.492 | 12.866 | 0.407        | 0.394 |
| 4     | 1       | <b>17.245</b> | 2.497        | 5.374 | 15.071 | 0.509        | 0.415 |
| 4     | 2       | 18.790        | 2.221        | 4.529 | 14.816 | 0.503        | 0.387 |
| 4     | 3       | 15.701        | 2.267        | 5.333 | 15.326 | 0.516        | 0.444 |

As tendências de acumulação são obtidas pela regressão linear múltipla, onde se testa a dependência de uma variável dependente (teor de cada elemento) em relação a variáveis diversas variáveis independentes (ciclos de reutilização).

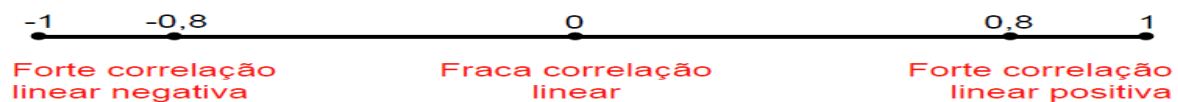
A tendência de regressão linear é dado por:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{i1} + \beta_2 X_{i2} + \dots + \beta_{p-1} X_{i,p-1} + \varepsilon_i \quad (14)$$

Onde  $Y_i$  é a resposta,  $X_{i1}$  e  $X_{i2}$  são os valores das variáveis independentes no ensaio. Os parâmetros da tendência são  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e o termo do erro é  $\varepsilon_i$ . (Santos, s.a)

Os parâmetros da tendência mostram a influência que estes tem na variável resposta e a significância pode ser estimada pela análise de variância.

A avaliação da tendência é uma ferramenta que ajuda a avaliar a eficácia e adequação da tendência, para efectuar a avaliação são usados a análise dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), coeficiente de determinação ( $R^2$  ajustado) e análise de resíduos, deste o coeficiente de correlação ( $R^2$ ), coeficiente de determinação ( $R^2$  ajustado) são os parâmetros mais utilizados para fazer a avaliação.



**Figura 11-escala de avaliação de correlação**

A determinação da “melhor” tendência, ou da tendência que melhor se ajusta aos dados, está relacionada com a estimativa dos parâmetros que tornem os resíduos tão próximos de zero quanto possível. Para isso deve-se testar a significância estatística dos parâmetros da tendência.

### Hipóteses:

$$H_0 : \beta_k = 0$$

$$H_a : \beta_k \neq 0$$

### Estatística do teste

$$t^* = \frac{b_k}{s(b_k)}$$

### Critério do teste:

Se  $|t^*| \leq t(1-\alpha/2; n-p)$ , aceita-se a hipótese nula, caso contrário rejeita-se a mesma.

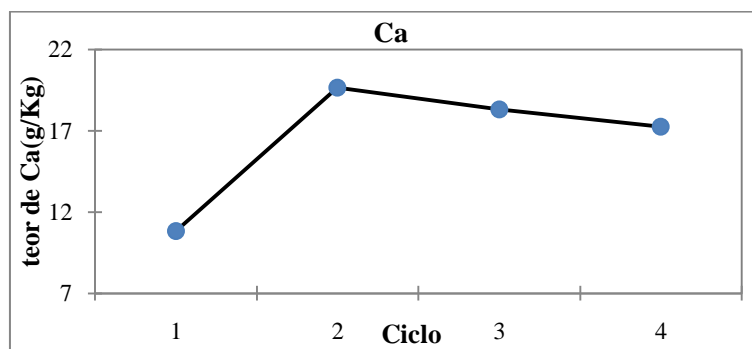
Para fazer a estatística pode-se usar o valor da probabilidade dado por diversos programas estatísticos, assim se o p-valor for menor que o nível de significância, rejeitamos  $H_0$ .

A tabela 24 mostra os parâmetros das tendências de acumulação dos elementos em estudo, esta tabela permite avaliar a significância de cada uma das variáveis da tendência.

**Tabela 24-Parâmetros das equações de regressão dos elementos**

| Ca         |        |             |         |              |                       |                       |
|------------|--------|-------------|---------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| Fonte      | Valor  | Erro padrão | t       | Pr >  t      | Limite inferior (95%) | Limite superior (95%) |
| Intercepto | 17.245 | 0.696       | 24.765  | < 0.0001     | 15.640                | 18.851                |
| Ciclo-1    | -6.438 | 0.985       | -6.538  | 0.000        | -8.709                | -4.168                |
| Ciclo-2    | 2.414  | 0.985       | 2.452   | 0.040        | 0.143                 | 4.685                 |
| Ciclo-3    | 1.072  | 0.985       | 1.089   | <b>0.308</b> | -1.199                | 3.343                 |
| Ciclo-4    | 0.000  | 0.000       |         |              |                       |                       |
| Mg         |        |             |         |              |                       |                       |
| Intercepto | 2.328  | 0.071       | 33.007  | < 0.0001     | 2.165                 | 2.491                 |
| Ciclo-1    | -1.149 | 0.100       | -11.519 | < 0.0001     | -1.379                | -0.919                |
| Ciclo-2    | -0.289 | 0.100       | -2.894  | 0.020        | -0.519                | -0.059                |
| Ciclo-3    | -0.373 | 0.100       | -3.741  | 0.006        | -0.603                | -0.143                |
| Ciclo-4    | 0.000  | 0.000       |         |              |                       |                       |
| Na         |        |             |         |              |                       |                       |
| Intercepto | 5.079  | 0.204       | 24.891  | < 0.0001     | 4.608                 | 5.549                 |
| Ciclo-1    | -1.416 | 0.289       | -4.907  | 0.001        | -2.081                | -0.751                |
| Ciclo-2    | -0.345 | 0.289       | -1.197  | <b>0.266</b> | -1.011                | 0.320                 |
| Ciclo-3    | -0.129 | 0.289       | -0.447  | <b>0.667</b> | -0.794                | 0.536                 |
| Ciclo-4    | 0.000  | 0.000       |         |              |                       |                       |
| K          |        |             |         |              |                       |                       |
| Fonte      | Valor  | Erro padrão | t       | Pr >  t      | Limite inferior (95%) | Limite superior (95%) |
| Intercepto | 15.071 | 0.237       | 63.669  | < 0.0001     | 14.525                | 15.617                |
| Ciclo-1    | -3.506 | 0.335       | -10.474 | < 0.0001     | -4.278                | -2.734                |
| Ciclo-2    | 1.369  | 0.335       | 4.089   | 0.003        | 0.597                 | 2.141                 |
| Ciclo-3    | -2.876 | 0.335       | -8.592  | < 0.0001     | -3.648                | -2.104                |
| Ciclo-4    | 0.000  | 0.000       |         |              |                       |                       |
| Fe         |        |             |         |              |                       |                       |
| Fonte      | Valor  | Erro padrão | t       | Pr >  t      | Limite inferior (95%) | Limite superior (95%) |
| Intercepto | 0.509  | 0.033       | 15.521  | < 0.0001     | 0.434                 | 0.585                 |
| Ciclo-1    | 0.411  | 0.046       | 8.864   | < 0.0001     | 0.304                 | 0.518                 |
| Ciclo-2    | 0.535  | 0.046       | 11.533  | < 0.0001     | 0.428                 | 0.642                 |
| Ciclo-3    | -0.074 | 0.046       | -1.595  | <b>0.149</b> | -0.181                | 0.033                 |
| Ciclo-4    | 0.000  | 0.000       |         |              |                       |                       |
| Zn         |        |             |         |              |                       |                       |
| Fonte      | Valor  | Erro padrão | t       | Pr >  t      | Limite inferior (95%) | Limite superior (95%) |
| Intercepto | 0.415  | 0.013       | 32.322  | < 0.0001     | 0.386                 | 0.445                 |
| Ciclo-1    | -0.102 | 0.018       | -5.638  | 0.000        | -0.144                | -0.061                |
| Ciclo-2    | -0.076 | 0.018       | -4.194  | 0.003        | -0.118                | -0.034                |
| Ciclo-3    | -0.013 | 0.018       | -0.701  | <b>0.503</b> | -0.055                | 0.029                 |
| Ciclo-4    | 0.000  | 0.000       |         |              |                       |                       |

### a) Tendência de Cálcio



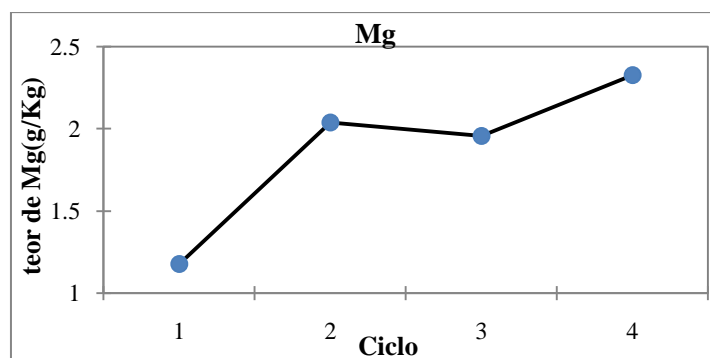
**Figura 12-Teor de Ca em função dos ciclos de reutilização**

A equação da tendência para o Ca é:  $Ca = 17.245 - 6.438 * \text{Ciclo 1} + 2.414 * \text{Ciclo 2} + 1.072 * \text{Ciclo 3}$  Onde  $R^2 = 0.923$  e  $R^2$  ajustado = 0.894

O valor do coeficiente de correlação mostra que existe uma forte correlação linear positiva entre o teor de Ca e os ciclos e o coeficiente de determinação mostra que a qualidade da tendência é boa na qual 89.4% de variância dos teores é explicada pela tendência.

Observando a tabela 24 apenas o ciclo 3 não é estatisticamente significativo, considerando um nível de significância de 5%.

### b) Tendência de Magnésio



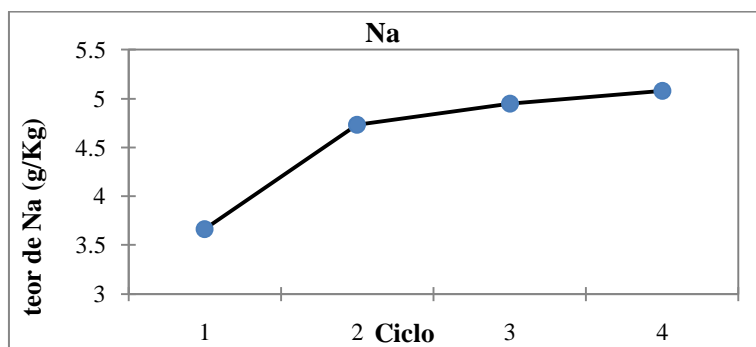
**Figura 13-Teor de Mg em função dos ciclos de reutilização**

A equação da tendência para o Mg é:  $Mg = 2.328 - 1.149 * \text{Ciclo 1} - 0.289 * \text{Ciclo 2} - 0.373 * \text{Ciclo 3}$  Onde  $R^2 = 0.948$  e  $R^2$  ajustado é 0.928.

O valor do coeficiente de correlação mostra que existe uma forte correlação linear positiva entre o teor de Mg e os ciclos (0.948) e o coeficiente de determinação mostra que a qualidade da tendência é muito boa na qual 92.8% de variância dos teores é explicada pela tendência.

Observando a tabela 24, todos os ciclos são estatisticamente significativos, considerando um nível de significância de 5%.

### c) Tendência de Sódio



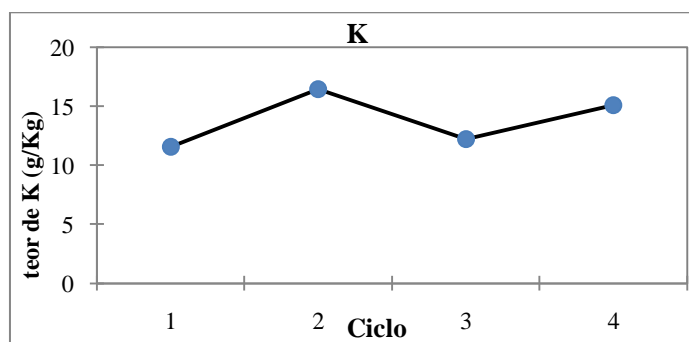
**Figura 14-Teor de Na em função dos ciclos de reutilização**

A equação da tendência para o Na é:  $Na = 5.078 - 1.416 * Ciclo1 - 0.345 * Ciclo2 - 0.129 * Ciclo3$   
Onde  $R^2 = 0.789$  e  $R^2$  ajustado é 0.710

O valor do coeficiente de correlação mostra que existe uma fraca correlação linear positiva entre o teor de Na e os ciclos (0.789) e o coeficiente de determinação mostra que a qualidade da tendência é fraca na qual somente 71% de variância dos teores é explicada pela tendência.

Observando a tabela 24, os ciclos 2 e 3 não são estatisticamente significativos, considerando um nível de significância de 5%.

### d) Tendência de Potássio



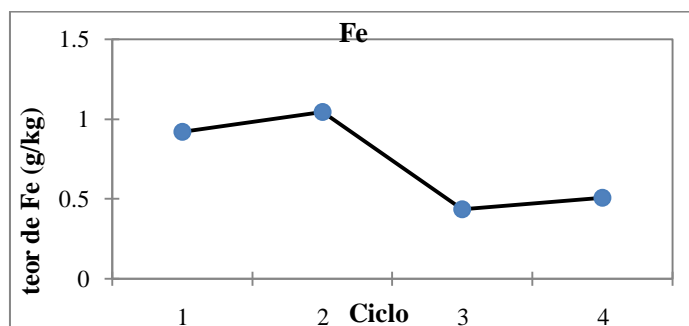
**Figura 15-Teor de K em função dos ciclos**

A equação da tendência para o K é:  $K = 15.071 - 3.506 * Ciclo1 + 1.369 * Ciclo2 - 2.876 * Ciclo3$   
Onde  $R^2 = 0.973$  e  $R^2$  ajustado = 0.970

O valor do coeficiente de correlação mostra que existe uma boa correlação linear positiva entre o teor de K e os ciclos (0.973) e o coeficiente de determinação mostra que a qualidade da tendência é muito boa na qual 97.0% de variância dos teores é explicada pela tendência.

Observando a tabela 24, todos os ciclos são estatisticamente significativos, considerando um nível de significância de 5%.

### e) Tendência de Ferro



**Figura 16-Teor de Fe em função da reutilização**

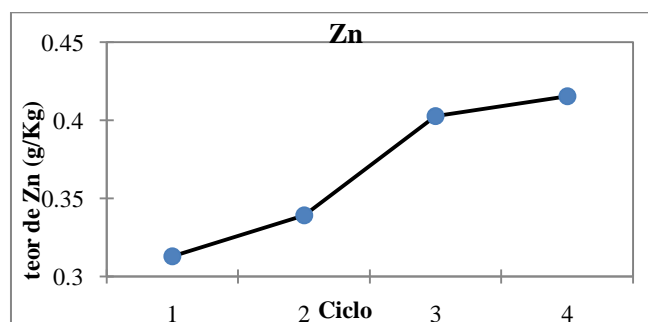
A equação da tendência é  $Fe=0.509+0.411*Ciclo1+0.535*Ciclo2-7.403E-02*Ciclo-3$

Onde  $R^2=0.969$  e  $R^2_{ajustado}=0.958$

O valor do coeficiente de correlação mostra que existe uma boa correlação linear positiva entre o teor de Fe e os ciclos (0.969) e o coeficiente de determinação mostra que a qualidade da tendência é boa na qual 95.8% de variância dos teores é explicada pela tendência.

Observando a tabela 24, o ciclo 3 não é estatisticamente significativo, considerando um nível de significância de 5%.

### a) Tendência de Zinco



**Figura 17-Teor de Zn em função da reutilização**

A equação da tendência é:

$$Zn=0.4154-0.102*Ciclo1-7.623E-02*Ciclo2-1.273E-02*Ciclo3$$

onde  $R^2=0.847$  e  $R^2_{ajustado}=0.790$

O valor do coeficiente de correlação mostra que existe uma boa correlação linear positiva entre o teor de Zn e os ciclos (0.847) e o coeficiente de determinação mostra que a qualidade da tendência é fraca na qual 79.0% de variância dos teores é explicada pela tendência.

Observando a tabela 24, o ciclo 3 não é estatisticamente significativo, considerando um nível de significância de 5%.

### 10.2-Análise de Variância e Testes de Múltiplas Comparações

Assumindo que no processo de reutilização da cama de frango os elementos são acumulados de forma desigual entre os ciclos, recomenda-se a aplicação do teste de análise de variância (ANOVA) unimodal para saber se existem ou não diferenças significativas entre os ciclos. A tabela 25 mostra a tabela ANOVA para os elementos em estudo.

Quando o  $F_{cal} > F_{crit}$  existe diferença significativa entre a concentração dos elementos durante a reciclagem e se  $F_{cal} < F_{crit}$  não existe diferença significativa entre a concentração dos elementos.

Feita a análise de variância e havendo diferenças significativas entre os ciclos é necessário explicar com maior detalhe como estas diferenças se processam. O melhor mecanismo para explicar estas diferenças é aplicar testes de múltiplas comparações e no presente trabalho foi aplicado o teste de Duncan. O teste de Duncan procura as diferenças mínimas significativas (DMS) impostas pelas comparações de médias mais afastadas.

Após a ordenação das médias, qualquer diferença entre pares maior do que a respectiva diferença mínima significativa ( $DMS_{(Duncan)}$ ) resultará em um valor significativo no nível de significância  $\alpha$ .

**Tabela 25-Anova para Ca, Mg, Na, K, Fe, Zn**

| Elemento | Fonte           | GL | Soma dos quadrados | Quadrados médios | Fcal   | Pr > F   |
|----------|-----------------|----|--------------------|------------------|--------|----------|
| Ca       | Tendência       | 3  | 138.761            | 46.254           | 31.795 | < 0.0001 |
|          | Erro            | 8  | 11.638             | 1.455            |        |          |
|          | Total corrigido | 11 | 150.399            |                  |        |          |
| Mg       | Tendência       | 3  | 2.169              | 0.723            | 48.442 | < 0.0001 |
|          | Erro            | 8  | 0.119              | 0.015            |        |          |
|          | Total corrigido | 11 | 2.288              |                  |        |          |
| Na       | Tendência       | 3  | 3.742              | 1.247            | 9.988  | 0.004    |
|          | Erro            | 8  | 0.999              | 0.125            |        |          |
|          | Total corrigido | 11 | 4.741              |                  |        |          |
| K        | Tendência       | 3  | 48.471             | 16.157           | 96.117 | < 0.0001 |
|          | Erro            | 8  | 1.345              | 0.168            |        |          |
|          | Total corrigido | 11 | 49.816             |                  |        |          |
| Fe       | Tendência       | 3  | 0.813              | 0.271            | 83.827 | < 0.0001 |
|          | Erro            | 8  | 0.026              | 0.003            |        |          |
|          | Total corrigido | 11 | 0.839              |                  |        |          |

|    |                 |    |       |       |        |       |
|----|-----------------|----|-------|-------|--------|-------|
|    | Tendência       | 3  | 0.022 | 0.007 | 14.755 | 0.001 |
| Zn | Erro            | 8  | 0.004 | 0.000 |        |       |
|    | Total corrigido | 11 | 0.026 |       |        |       |

Fcrit ( $v_1 = 8; v_2 = 3; 1T$ )=4.06

A tabela 25 mostra a análise de variância dos elementos em estudo nas quais se pode observar que existem diferenças significativas. Fazendo o teste de Duncan para comparação das diferenças encontram-se os resultados mostrados no Anexo II (Tabela A2).

**Tabela 26-Médias dos teores com os testes de comparação de diferenças entre tratamentos**

| Ciclo | Ca       | Mg    | Na    | K       | Fe    | Zn    |
|-------|----------|-------|-------|---------|-------|-------|
| C1    | 10.81c   | 1.18c | 3.66b | 11.57c  | 0.92a | 0.31b |
| C2    | 19.66a   | 2.04b | 4.73a | 16.44a  | 1.05a | 0.34b |
| C3    | 18.32a,b | 1.96b | 4.95a | 12.20c  | 0.44b | 0.40a |
| C4    | 17.25b   | 2.33a | 5.08a | 15.071b | 0.51b | 0.42a |

Médias seguidas de letras diferentes (a, b, c), nas colunas, diferem entre si pelo teste de Duncan a  $P < 0.05$ .

## XI-INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As curvas de calibração obtidas de Ca, Mg, Na, K, Fe e Zn cobrem o intervalo de concentrações dos elementos nas amostras. As curvas de calibração apresentam uma fortíssima correlação (segundo classificação de Brito *et al.*, 2003) onde o  $R^2$  varia de 0.960 a 0.999.

Os limites de detecção e quantificação de Ca, Mg, Na, K, Fe e Zn são 0.206, 0.688; 0.069, 0.229; 4.24, 14.14; 11.44, 38.15; 0.247, 0.824; 0.03, 0.10 respectivamente. Maior parte das amostras tem concentrações quantificáveis com boa precisão pois as suas concentrações estão acima do limite de quantificação.

Não foi possível verificar a exactidão do método pelo facto de não se ter materiais de referência disponíveis, contudo os resultados podem ser aceites visto que o principal objectivo do trabalho era visualizar as tendências de acumulação dos elementos em estudos e investigar as metodologias de determinação dos seus teores na cama de frango.

A disponibilidade dos metais na cama de frango é melhor explicada por dois factores-chave: a alimentação e a temperatura ambiental. Porém pode também ser influenciada pelo manuseio, período de fermentação e outros factores em menor escala.



As tendências dos elementos não são suficientes para aferir o comportamento destes durante a reutilização, sendo por isso necessário realizar um estudo aprofundado de diversos aspectos do metabolismo dos animais, as condições climática, origem do material da cama, tempo de fermentação, e outros que possam ajudar na definição de um modelo que explique o comportamento de todos elementos.

Neste estudo pode-se observar que com a reutilização houve um aumento significativo ( $P < 0.05$ ) no teor dos elementos Ca, Mg, Na, K e Zn e um decréscimo do teor de Fe durante os 4 ciclos de reutilização como é mostrado na Tabela 24 e nas Figuras 12-17.

Este comportamento é concordante com os estudos realizados por outros autores exceptuando o caso do ferro em que ocorre uma diminuição do teor do ciclo 2 ao ciclo 3 ao invés de uma tendência crescente como mostram estudos similar, embora o ciclo 3 não seja estatisticamente significativo na tendência este diminui o coeficiente de correlação.

Durante a determinação da concentração dos elementos, verifica-se que algumas réplicas apresentaram valores muito discordantes com os outros isto pode resultar de variações na eficiência de solubilização das amostras e a falta de reprodutibilidade dos equipamentos usados.

Da modelação dos dados observa-se que o ciclo 3 não é estatisticamente significativo para as tendências de acumulação de Ca, Fe, Na e Zn, isto mostra que as temperaturas altas verificadas neste ciclo de criação de frangos não têm influência significativa nos teores destes elementos; diferentemente do que seria de esperar aliado ao facto de quanto maior a temperatura maior é a excreção porque as galinhas bebem mais água.

Podemos constatar que para o:

#### ➤ **Cálcio**

A precisão na determinação de cálcio foi boa com as %RSD a variarem de 0 a 3.72%. Os teores de Ca mostram um máximo no 2º ciclo de reutilização o que diverge com as temperaturas dos ciclos (Fig. 4), da qual se pressupõe que o teor máximo de Ca devia ser encontrado no ciclo 3 (temperatura=33°C), pois quanto maior a temperatura maior é a excreção porque as galinhas bebem mais água. Esta diferença pode ser explicada pelo facto de que as amostras da cama do ciclo 2 foram recolhidas após a fermentação enquanto que as do ciclo 3 foram recolhidas antes da fermentação. O processo de fermentação para além de

servir para a diminuição da carga microbiana na cama pode promover uma acumulação do mineral em estudo.

A análise de variância mostra que existem diferenças significativas entre os ciclos pelo facto de à probabilidade ser menor que 0.05 e pelo facto de  $F_{cal} > F_{crit}$ . Após a confirmação das diferenças entre os ciclos foi realizado o teste de comparações múltiplas de Duncan. Este teste mostra que o ciclo 1 difere dos outros três e não existem diferenças entre os ciclos 2 e 3 e entre os ciclos 4 e 3 (Tabela A2), o que faz diferir o ciclo 1 dos outros é o facto de as amostras terem sido colhidas no tempo de inverno onde as galinhas excretam menos e assim a disponibilidade de Ca na cama é menor.

#### ➤ **Magnésio**

A precisão na determinação de magnésio foi boa com as %RSD a variarem de 4.728 a 6.747%. Os teores de Mg mostram um máximo no 4º ciclo de reutilização o que diverge com as temperaturas dos ciclos (Fig. 4), das quais se pressupõe que o teor máximo de Mg devia ser encontrado no ciclo 3 (temperatura=33°C).

A análise de variância mostra que existem diferenças significativas entre os ciclos pelo facto de a  $P < 0.05$  e pelo facto de  $F_{cal} > F_{crit}$ . O teste de comparações múltiplas de Duncan mostra que o ciclo 1 e ciclo 4 diferem dos outros dois e diferem entre si e que não existem diferenças entre os ciclos 2 e 3 (Tabela A2). O que faz diferir o ciclo 1 e o ciclo 4 dos outros é o facto de as amostras terem sido colhidas no tempo de inverno e no tempo de fim do verão onde as galinhas apresentam excreção distinta dos outros ciclos devido à influência da temperatura na disponibilidade de metais na cama.

#### ➤ **Sódio**

A precisão na determinação de sódio foi boa com as %RSD a variarem de 1.107 a 9.384%. Os teores de Na mostram um máximo no 4º ciclo de reutilização, mas não há uma diferença acentuada com o ciclo 3, isto mostra que no verão a excreção dos minerais pelas galinhas aumenta sendo que a maior parte é excretada na urina.

A análise de variância mostra que existem diferenças significativas entre os ciclos pelo facto de  $P < 0.05$  e pelo facto de  $F_{cal} > F_{crit}$ . O teste de Duncan mostra que o ciclo 1 difere de todos os outros 4 e não existem diferenças entre os outros ciclos (Tabela A2); o que difere o ciclo 1

e os outros é o facto de as amostras terem sido colhidas no tempo de inverno e não terem sido fermentadas.

#### ➤ **Potássio**

A precisão na determinação de potássio foi muito boa a boa com as %RSD a variarem de 0.784 a 6.049%. Os teores de K mostram um máximo no 2º ciclo de reutilização o que diverge com as temperaturas dos ciclos (Fig. 4), das quais se pressupõe que o teor máximo de K devia ser encontrado no ciclo 3 (temperatura=33°C), pois quanto maior a temperatura, menor é a retenção dos minerais e maior é a excreção pois as galinhas bebem mais água.

A análise de variância mostra que existem diferenças significativas entre os ciclos pelo facto de  $P < 0.05$  e pelo facto de  $F_{cal} > F_{crit}$ . O teste de Duncan mostrou que o ciclo 1 e o ciclo 3 não diferem significativamente entre si mas são diferentes dos outros dois (Tabela A2).

#### ➤ **Ferro**

A precisão na determinação de ferro foi boa com as %RSD a variarem de 1.364 a 9.720%. Os teores de Fe mostram um máximo no 2º ciclo de reutilização o que diverge com as temperaturas dos ciclos (Fig. 4), das quais se pressupõe que o teor máximo de Fe devia ser encontrado no ciclo 3 (temperatura=33°C). O teor de Fe no processo de reutilização diminui, este comportamento é difícil de explicar pois contrária os resultados de outros estudos similares e pelo facto de que quanto maior a temperatura, menor é a retenção dos minerais e maior é a excreção pois as galinhas bebem mais água.

A análise de variância mostra que existem diferenças significativas entre os ciclos pelo facto de  $P < 0.05$  e pelo facto de  $F_{cal} > F_{crit}$ . O teste de comparações múltiplas de Duncan mostra que não existem diferenças significativas entre os ciclos 1 e 2 e entre os ciclos 3 e 4 (Tabela A2).

#### ➤ **Zinco**

A precisão na determinação de zinco foi boa com %RSD a variarem 0.516 a 8.059%. Os teores de Zn mostram um máximo no 4º ciclo de reutilização o que diverge com as temperaturas dos ciclos (Fig. 4), das quais se pressupõe que o teor máximo de Zn devia ser encontrado no ciclo 3 (temperatura=33°C), pois quanto maior a temperatura, menor é a retenção dos minerais pois as galinhas excretam mais.

A análise de variância mostra que existem diferenças significativas entre os ciclos pelo facto de  $P < 0.05$  e pelo facto de  $F_{cal} > F_{crit}$ . O teste de Duncan mostra que não existem diferenças significativas entre o ciclo 1 e 2 e entre o ciclo 3 e 4 (Tabela A2).

Partindo-se do princípio de que as exigências em nutrientes pelas plantas variam de acordo com os tipos de solo de plantio, níveis de produtividade esperados, entre outros, e que as quantidades fornecidas para além destas exigências ficam depositadas no solo, conseqüentemente, estarão susceptíveis a processos de lixiviação e percolação.

A desconsideração destas medidas e das condições ambientais de cada área de plantio promove um impacto ambiental que inclui a poluição do ar, do solo, das águas, a fitotoxicidade e a deterioração da qualidade dos produtos agrícolas produzidos.

Fazendo uma análise do comportamento dos elementos pode-se dizer que a reutilização favorece a fertilidade dos solos na medida em que contribui para o enriquecimento do Ca, Mg, Na, K e Zn na cama e diminuição do Fe.

Este aumento pressupõe uma preocupação com alguns elementos problemáticos para o solo como o Zn e o Na que podem criar alterações no solo, Ca, Mg que a sua acumulação aumenta o pH do solo e desta aumenta a disponibilidade de outros contaminantes como Al e Pb se a cama for utilizada como fertilizante. Para validar esta premissa é necessário que se faça a comparação dos valores encontrados com padrões destes elementos no solo.

## **XII-CONCLUSÕES**

Com a realização deste trabalho no qual foi avaliada a acumulação de dois elementos-traço (Fe e Zn) e quatro elementos maiores (Ca, Mg, Na, K) durante quatro ciclos de reutilização, foi possível tirar as seguintes conclusões:

- A cama de frango é solúvel em ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) segundo método proposto por Adler e Wilcox;
- É possível determinar o Ca, Mg, Fe e Zn por FAAS com boa precisão obedecendo às condições mencionadas ao longo do relatório;
- Na determinação do elemento Ca, a precisão dos resultados foi boa com valores da %RSD variando de 0 a 3.72% para as amostras;

- Na determinação do elemento Mg, a precisão dos resultados foi boa com valores da %RSD variando de 0.075 a 2.60% para as amostras;
- Na determinação do elemento Fe, a precisão dos resultados foi muito boa a boa com valores da %RSD variando de 0.20 a 4.10% para as amostras;
- Na determinação do elemento Zn, a precisão dos resultados foi muito boa a boa com valores da %RSD variando de 0.40 a 14.40% para as amostras;
- É possível determinar o Na e K por fotometria de chama com boa precisão;
- Na determinação do elemento Na, a precisão dos resultados foi boa com valores da %RSD variando de 1.107 a 9.384% para as amostras;
- Na determinação do elemento K, a precisão dos resultados foi muito boa a boa com valores da %RSD variando de 0.784 a 6.049% para as amostras;
- As tendências de teores de Ca, Mg, Na, K, Fe e Zn mostram boa correlação com os coeficiente de correlação acima de 0.8 e dos parâmetros avaliados o ciclo 3 não é estatisticamente significativo para as tendências.
- Os teores de Ca, Mg, Na, K e Zn aumentam e o teor de Fe diminui no processo de reutilização da cama;
- O aumento do teor de Zn e Na implica maiores preocupações na aplicação da cama de frango como fertilizante devido ao facto do Zn e Na alterarem as propriedades naturais do solo, o Ca e Mg aumentam o pH dos solos e desta forma favorecem a libertação de outros contaminantes dos complexos existentes no solo como o caso do Al.

### **XIII-RECOMENDAÇÕES**

Para estudos posteriores e para completar o presente estudo recomenda-se:

- A inclusão de variáveis que podem auxiliar na definição do grau de aplicabilidade da cama de frango como fertilizante, tais como, matéria orgânica, grau de retenção deste material no solo, quantidade total que não cria impacto ambiental.
- A avaliação da influência do uso de outros tipos de cama no conteúdo mineralógico do fertilizante.

- A determinação e modelação de Al e Pb pois estes são ambientalmente importantes devido a sua persistência e efeitos nocivos no solo e no homem.
- A determinação de chumbo (Pb) usando o espectrofotómetro de absorção atómica com atomização por forno de grafite (GFAAS) que tem maior sensibilidade que o FAAS;
- Comparação dos teores obtidos dos elementos com valores limites desses elementos no solo para avaliar até que ponto a reutilização da cama pode criar impacto negativo no solo quando a cama é usada como adubo orgânico;
- Aplicação da cama reutilizada como fertilizante, e determinação do incremento dos elementos analisados no solo e comparação com padrões de elementos no solo.
- Avaliar a influência do tipo de ração para a acumulação dos metais na cama de frango

**BIBLIOGRAFIA**

1. ARAÚJO, F. A. de; NETO, P. N. J.; SUNDFELD, M. A. G. (2007) *Cama de Frango na Alimentação Animal*. Disponível em [http://pt.engormix.com/MA-pecuaria-corte/nutricao/artigos/cama-frango-alimentacao-animal\\_86.htm](http://pt.engormix.com/MA-pecuaria-corte/nutricao/artigos/cama-frango-alimentacao-animal_86.htm) acessado em 18-05-10.
2. AVILA, V. S. de et al. (2007) *Valor Agrônômico da Cama de Frangos após Reutilização por Vários Lotes Consecutivos*. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves. 4p. (Embrapa Suínos e Aves. Comunicado Técnico 466)
3. BENEDETTI, M. P.; FACTORI, M. A.; DARIOLLI, L.; BALDINI, B. R. (s.d) *Utilização da Cama de Frango como Adubo Orgânico de Pastagens*. Disponível em [http://www.milkpoint.com.br/utilizacao-da-cama-de-frango-como-adubo-organico-de-pastagens\\_noticia\\_56121\\_61\\_178.aspx](http://www.milkpoint.com.br/utilizacao-da-cama-de-frango-como-adubo-organico-de-pastagens_noticia_56121_61_178.aspx) acessado em 06/06/10
4. BARROS, C. B. de. (2002) *Validação de Métodos Analíticos*. Palestra *Biológico*, São Paulo, v.64, n.2, p.175-177, jul./dez., 2002
5. BRITO, N. M.; JÚNIOR, O. P. de A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. (2003) *Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão*. Pesticidas: R. Ecotoxicol e Meio ambiente, Curitiba, v.13, p. 129-146, jan./dez.
6. CAMPOS, M. J. (2007). *Metais Pesados e Seus Efeitos*. pp. 41-58 obtido em <http://www.mundodoquimico.hpg.com.br>, acessado em Julho de 2010
7. CARLOS, A. B. (2010) *Vantagens da Fotometria de Chama*. Disponível em <http://www.abcartigos.com/ciencia/vantagens-da-fotometria-de-chama.html> acessado em 9/09/2010
8. DAGNAL, (1992): In OGUNLEYE, R. F., EDWARD, J. B. (2005). *Roasted Maggots (Dipteran Larvae) As a Dietary Protein Source for Laboratory Animals*. African Journal of Applied Zoology & Environmental Biology. Vol. 7, pp. 140-143.
9. EWING, G. W. (1989) *Métodos Instrumentais de Análise Química*. Vol.1. Editora Blucher Ltda. São Paulo. pp. 160-182
10. FUKAYAMA, E. H. (2008) *Características quantitativas e qualitativas da cama de frango sob diferentes reutilizações: efeito na produção de biogás e biofertilizante*. 121pp Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho”. Jabocatibal-São Paulo.
11. GONÇALVES, M. de L. S. S. (1996) *Métodos Instrumentais Para Análise de Soluções. Análise Quantitativa*. 2ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

12. GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. *Elementos pesados no Solo*. disponível em <http://www.anda.org.br/artigos/MetaisPesados.pdf> acessado em 11/10/10.
13. HARRIS, D. C. (2003) *Quantitative Chemical Analysis*. Sixth edition. W. H. Freeman and Company. New York
14. HOLLERMAN, (2004): In OGUNLEYE, R. F., EDWARD, J. B. (2005). *Roasted Maggots (Dipteran Larvae) As a Dietary Protein Source for Laboratory Animals*. African Journal of Applied Zoology & Environmental Biology. Vol. 7, pp. 140-143.
15. IJOYAH, M. O. (2007). *Effects Of Different Levels Of Decomposed Poultry Manure On Yield Of Muskmelon At Anse Boileau, Seychelles*. African Journal of Biotechnology Vol. 6 (16), pp. 1882-1884
16. KELLEY, T. R.; PANCORBO, O. C.; MERKA, W. C.; THOMPSON, S. A.; CABRERA, M. L.; BARNHART, H. M. (1996) *Elemental Concentrations of Stored Whole and Fractionated Broiler Litter*. J. Appl. Poultry Res. 5:276-281
17. KELLEY, T. R.; PANCORBO, O. C.; MERKA, W. C.; THOMPSON, S. A.; CABRERA, M. L.; BARNHART, H. M. (1998) *Accumulation of Elements in Fractionated Broiler Litter during Re-Utilization*. J. Appl. Poultry Res. 7:27-34
18. KIN, F. D. (1996) *Manual de Estatística Aplicada à Química Analítica*. Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, 76pp.
19. KIN, F. D. (2005) *Manual de Química Analítica Para O Curso de Geologia*. Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, pp. 65-69.
20. KPOMBLEKOU-A, K.; ANKUMAH, R. O.; AJWA, H. A. (2002) *Trace And Non-trace Element Contents Of Broiler Litter*, Communications in Soil Science and Plant Analysis, 33:11, 1799-1811
21. KUNKLE, W. E.; CARR, L. E.; CARTER, T.A; BOSSARD, E. H. (1981) *Effect Of Flock And Floor Type On The Levels Of Nutrients And Heavy Metals In Broiler Litter*. Poultry Sci. 60:1160-1164
22. MANDLATE, Jaime Silvestre. (2007) *Metais Pesados (Cr, Ni, Pb e Zn) em Sedimentos da Barragem de Massingir e seus Impactos Ambientais*. Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade Eduardo Mondlane, Maputo.
23. MILLER, J. C. MILLER, J. N. (2005) *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 4<sup>th</sup> edition, Pearson Prentice Hall. Harlow, England 271 pp.



24. PAGANINI, F. J.; Manejo da Cama. In: MENDES, A. A.; NÄÄS, I. de A.; MACARI, M. (ed.). (2004) *Produção de Frangos de Corte*. Campinas: FACTA, Cap. 7.
25. PALHARES, J. C. P. (2004) *Uso Da Cama de Frango Na Produção de Biogás*. Disponível em <http://www.cnpsa.embrapa.br/palhares.Pdf> acessado em 2 de Julho de 2010.
26. RONDÓN, E. O. O. (2008). *Tecnologias Para Mitigar O Impacto Ambiental Da Produção De Frangos De Corte*. Revista Brasileira de Zootecnia, v.37, pp.239-252.
27. ROTHERY, E. (1998). *Analytical Methods For Graphite Tube Atomizers*, Varian Australia Pty Ltd, pp.193
28. SANTOS, A. M. dos. (s.a). *Análise de Regressão*. Notas de aula. Departamento de Saúde Publica. UFMA disponível em [www.scribd.com/analise de regressão](http://www.scribd.com/analise-de-regressao)
29. SHIMADZU Corporation. *Atomic Absorption Spectrophotometry Cookbook. Measuring Conditions by Element of Flame Atomic Absorption Spectrophotometry*.
30. SKOOG, D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. (2004). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks/Cole, 8<sup>th</sup> Edition, USA, PP.275
31. SUMBURANE, E. I. (1996) *Determinação de Elementos Maiores em Rochas Graníticas*. 64pp. Trabalho de Licenciatura, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade Eduardo Mondlane, Maputo.
32. VACCARRO, S.; BRUN, E. J.; SCHUMACHER, M. V.; KONIG, F. G.; KLEINPAUL, I. S.; CECONI, D. E. (2004) *Comparação Entre Três Diferentes Métodos De Análise De Tecido Vegetal*. Bol. Pesq. Fl. Colombo, n.48, p. 15-28
33. VOGEL, A. (2002). *Análise Química Quantitativa*. 5ª Edição. Editora LTC. Rio de Janeiro. pp. 325-336.



# ANEXOS



**ANEXO 1-Massas tomadas para a dissolução das amostras**

Na preparação das amostras foram pesadas as seguintes massas apresentadas na Tabela nº 1

**Tabela A 1-Massas pesadas das amostras**

| <b>Ciclo</b>     | <b>Amostra</b> | <b>Massa 1</b> | <b>Massa 2</b> | <b>Massa 3</b> |
|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Cama nova</b> | A              | 0.5434         | 0.5044         | 0.5193         |
| <b>Ciclo 1</b>   | C1             | 0.5648         | 0.56           | 0.5035         |
|                  | C2             | 0.5078         | 0.4997         | 0.5024         |
| <b>Ciclo 2</b>   | C1             | 0.4979         | 0.4996         | 0.508          |
|                  | C2             | 0.5561         | 0.4992         | 0.5451         |
|                  | C3             | 0.5165         | 0.5442         | 0.4995         |
| <b>Ciclo 3</b>   | C1             | 0.5044         | 0.5125         | 0.5115         |
|                  | C2             | 0.498          | 0.4999         | 0.5154         |
| <b>Ciclo 4</b>   | C1             | 0.4957         | 0.5221         | 0.5059         |
|                  | C2             | 0.5009         | 0.507          | 0.5135         |
|                  | C3             | 0.5043         | 0.5004         | 0.5103         |

Onde massa 1, 2 e 3-representam réplicas

**ANEXO 2-Análise das Diferenças entre os ciclos com um intervalo de confiança de 95%****Tabela A 2-teste de Duncan para Ca, Mg, Na, K**

| Ca        |                |                       |               |          |                   |              |
|-----------|----------------|-----------------------|---------------|----------|-------------------|--------------|
| Contraste | Diferença      | Diferença padronizada | Valor crítico | Pr > Dif | alfa (Modificado) | Significante |
| 2 vs 1    | 8.853          | 8.989                 | 2.457         | < 0.0001 | 0.143             | Sim          |
| 2 vs 4    | 2.414          | 2.452                 | 2.403         | 0.091    | 0.098             | Sim          |
| 2 vs 3    | 1.342          | 1.363                 | 2.306         | 0.210    | 0.050             | Não          |
| 3 vs 1    | 7.511          | 7.627                 | 2.403         | 0.000    | 0.098             | Sim          |
| 3 vs 4    | 1.072          | 1.089                 | 2.306         | 0.308    | 0.050             | Não          |
| 4 vs 1    | 6.438          | 6.538                 | 2.306         | 0.000    | 0.050             | Sim          |
| Categoria | Média estimada | Grupos                |               |          |                   |              |
| 2         | 19.660         | A                     |               |          |                   |              |
| 3         | 18.318         | A                     | B             |          |                   |              |
| 4         | 17.245         | B                     |               |          |                   |              |
| 1         | 10.807         | C                     |               |          |                   |              |
| Mg        |                |                       |               |          |                   |              |
| Contraste | Diferença      | Diferença padronizada | Valor crítico | Pr > Dif | Alfa (Modificado) | Significante |
| 4 vs 1    | 1.149          | 11.519                | 2.457         | <0.0001  | 0.143             | Sim          |
| 4 vs 3    | 0.373          | 3.741                 | 2.403         | 0.014    | 0.098             | Sim          |
| 4 vs 2    | 0.289          | 2.894                 | 2.306         | 0.020    | 0.050             | Sim          |
| 2 vs 1    | 0.860          | 8.625                 | 2.403         | <0.0001  | 0.098             | Sim          |
| 2 vs 3    | 0.084          | 0.847                 | 2.306         | 0.422    | 0.050             | Não          |
| 3 vs 1    | 0.776          | 7.778                 | 2.306         | <0.0001  | 0.050             | Sim          |
| Categoria | Média estimada | Grupos                |               |          |                   |              |
| 4         | 2.328          | A                     |               |          |                   |              |
| 2         | 2.040          | B                     |               |          |                   |              |
| 3         | 1.955          | B                     |               |          |                   |              |
| 1         | 1.179          | C                     |               |          |                   |              |
| Na        |                |                       |               |          |                   |              |
| Contraste | Diferença      | Diferença padronizada | Valor crítico | Pr > Dif | alfa (Modificado) | Significante |
| 4 vs 1    | 1.416          | 4.907                 | 2.457         | 0.005    | 0.143             | Sim          |
| 4 vs 2    | 0.345          | 1.197                 | 2.403         | 0.487    | 0.098             | Não          |
| 4 vs 3    | 0.129          | 0.447                 |               |          |                   | Não          |
| 3 vs 1    | 1.287          | 4.460                 | 2.403         | 0.005    | 0.098             | Sim          |
| 3 vs 2    | 0.216          | 0.749                 | 2.306         | 0.475    | 0.050             | Não          |
| 2 vs 1    | 1.071          | 3.710                 | 2.306         | 0.006    | 0.050             | Sim          |
| Categoria | Média estimada | Grupos                |               |          |                   |              |
| 4         | 5.079          | A                     |               |          |                   |              |
| 3         | 4.950          | A                     |               |          |                   |              |
| 2         | 4.733          | A                     |               |          |                   |              |
| 1         | 3.663          | B                     |               |          |                   |              |
| K         |                |                       |               |          |                   |              |
| Contraste | Diferença      | Diferença padronizada | Valor crítico | Pr > Dif | alfa (Modificado) | Significante |
| 2 vs 1    | 4.875          | 14.563                | 2.457         | <0.0001  | 0.143             | Sim          |
| 2 vs 3    | 4.245          | 12.681                | 2.403         | <0.0001  | 0.098             | Sim          |
| 2 vs 4    | 1.369          | 4.089                 | 2.306         | 0.003    | 0.050             | Sim          |
| 4 vs 1    | 3.506          | 10.474                | 2.403         | <0.0001  | 0.098             | Sim          |
| 4 vs 3    | 2.876          | 8.592                 | 2.306         | <0.0001  | 0.050             | Sim          |
| 3 vs 1    | 0.630          | 1.882                 | 2.306         | 0.097    | 0.050             | Não          |
| Categoria | Média estimada | Grupos                |               |          |                   |              |
| 2         | 16.440         | A                     |               |          |                   |              |
| 4         | 15.071         | B                     |               |          |                   |              |
| 3         | 12.195         | C                     |               |          |                   |              |
| 1         | 11.565         | C                     |               |          |                   |              |

| Fe        |                |                       |               |          |                   |               |
|-----------|----------------|-----------------------|---------------|----------|-------------------|---------------|
| Contraste | Diferença      | Diferença padronizada | Valor crítico | Pr > Dif | alfa (Modificado) | Significante  |
| 2 vs 3    | 0.609          | 13.128                | 2.457         | <0.0001  | 0.143             | Sim           |
| 2 vs 4    | 0.535          | 11.533                | 2.403         | <0.0001  | 0.098             | Sim           |
| 2 vs 1    | 0.124          | 2.669                 | 2.306         | 0.028    | 0.050             | Sim           |
| 1 vs 3    | 0.485          | 10.459                | 2.403         | <0.0001  | 0.098             | Sim           |
| 1 vs 4    | 0.411          | 8.864                 | 2.306         | <0.0001  | 0.050             | Sim           |
| 4 vs 3    | 0.074          | 1.595                 | 2.306         | 0.149    | 0.050             | Não           |
| Categoria | Média estimada | Grupos                |               |          |                   |               |
| 2         | 1.045          | A                     |               |          |                   |               |
| 1         | 0.921          |                       | B             |          |                   |               |
| 4         | 0.509          |                       |               | C        |                   |               |
| 3         | 0.435          |                       |               | C        |                   |               |
| Zn        |                |                       |               |          |                   |               |
| Contraste | Diferença      | Diferença padronizada | Valor crítico | Pr > Dif | alfa (Modificado) | Significant e |
| 4 vs 1    | 0.102          | 5.638                 | 2.457         | 0.002    | 0.143             | Sim           |
| 4 vs 2    | 0.076          | 4.194                 | 2.403         | 0.008    | 0.098             | Sim           |
| 4 vs 3    | 0.013          | 0.701                 | 2.306         | 0.503    | 0.050             | Não           |
| 3 vs 1    | 0.090          | 4.937                 | 2.403         | 0.003    | 0.098             | Sim           |
| 3 vs 2    | 0.064          | 3.494                 | 2.306         | 0.008    | 0.050             | Sim           |
| 2 vs 1    | 0.026          | 1.443                 | 2.306         | 0.187    | 0.050             | Não           |
| Categoria | Média estimada | Grupos                |               |          |                   |               |
| 4         | 0.415          | A                     |               |          |                   |               |
| 3         | 0.403          | A                     |               |          |                   |               |
| 2         | 0.339          |                       | B             |          |                   |               |
| 1         | 0.313          |                       | B             |          |                   |               |