

Planejamento da caracterização de materiais de referência de agrominerais: rochas basálticas e diabásicas

Planning for characterization of agrominerals reference materials: basalt and diabase rocks

Carla de Matos Ribeiro

Bolsista PCI, Química, M.Sc.

Maria Alice Cabral de Goes

Supervisora, Eng. Metalúrgica, D. Sc.

Resumo

A abordagem do CETEM para a caracterização de materiais de referência de rochas basálticas e diabásicas consiste na realização de medições usando dois ou mais procedimentos de medição, de exatidão demonstrável, realizados por uma rede de laboratórios competentes. O planejamento envolve a identificação das propriedades de interesse, obtenção de informação sobre métodos analíticos, obtenção de informação sobre a disponibilidade no mercado de MRC de basalto e diabásio, e a identificação de laboratórios, nacionais e internacionais, com competência na análise de rochas. As informações obtidas irão subsidiar a coordenação do programa interlaboratorial de medição, no que se refere a: i) seleção de laboratórios que evidenciem conformidade com a ISO/IEC 17025; ii) estímulo da participação dos laboratórios com a realização de análises das propriedades de interesse por diferentes métodos válidos; iii) previsão do número de grupos de resultados método/laboratório para cada propriedade de interesse; e iv) inclusão de amostras controle e/ou MRC para demonstração de calibração suficiente de todos fatores de "input" relevantes e de rastreabilidade dos resultados das medições.

Palavras chave: material de referência, remineralizadores, basalto, diabásio.

Abstract

CETEM's approach for characterization of basalt and diabase rock reference materials includes carrying out measurements using two or more measurement procedures of demonstrable accuracy, performed by a network of competent laboratories. Planning involves identifying the properties of interest, obtaining information on analytical methods, obtaining information on the availability of basalt and diabase MRC in the market, and identifying national and international laboratories with expertise in rock analysis. The information obtained will subsidize the coordination of the interlaboratory measurement program, with regard to: i) selection of laboratories that demonstrate compliance with ISO/IEC 17025; ii) stimulating the participation of laboratories with the analysis of properties of interest by different valid methods; iii) forecasting the number of groups of method / laboratory results for each property of interest; and iv) inclusion of control and / or MRC samples to demonstrate sufficient calibration of all relevant input factors and traceability of the measurement results.

Key words: reference materials, remineralizers, basalt, diabase.

1. Introdução

Agrominerais são recursos minerais utilizados na fabricação de fertilizantes, considerados estratégicos para o país. Os solos brasileiros precisam de nutrientes para manter a produtividade do setor agrícola, e a geodiversidade nacional permite aproveitar diversas rochas como fontes alternativas e condicionadores de solo para alcançar padrões de fertilidade compatíveis com as necessidades regionais, promovendo mecanismos sustentáveis de desenvolvimento econômico e ambiental (CETEM, 2015).

Os remineralizadores de solos foram incluídos como uma categoria de insumo agrícola no Brasil, segundo a Lei Nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013. O termo remineralizador foi definido como “material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo” (BRASIL, 2013). Os remineralizadores devem apresentar especificações e garantias mínimas em relação à especificação de natureza física, à soma de bases (CaO, MgO, K₂O), ao teor de óxido de potássio, aos teores do macronutriente fósforo e micronutrientes, aos teores de SiO₂ livre e elementos potencialmente tóxicos presentes no produto (BRASIL, 2016a).

O registro do remineralizador no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) é uma forma de garantir o controle do produto e fornecer mais segurança e confiança ao consumidor. Para aquisição do registro, um dos itens essenciais é o controle do processo produtivo, incluindo metodologias eficientes, validadas ou normalizadas. Para fins de controle de qualidade dos estabelecimentos registrados no MAPA, o prestador de serviço de análise laboratorial deve ser pessoa jurídica possuidora de estrutura física e equipamentos adequados e pessoal habilitado e capacitado, para realizar análises físicas, químicas e ou biológicas, confiáveis e rastreáveis (BRASIL, 2016b).

Material de referência certificado (MRC) é um material suficientemente homogêneo e estável, caracterizado por uma abordagem metrologicamente válida, para uma ou mais propriedades de interesse especificadas, acompanhado por um certificado que fornece os valores dessas propriedades, incertezas associadas e declarações de rastreabilidade metrológica (International Organization for Standardization, 2015). Os MRC desempenham um papel importante na garantia de resultados analíticos de alta qualidade uma vez que podem ser utilizados na calibração de um sistema de medição, avaliação de um procedimento de medição, atribuição de valores a outros materiais e controle de qualidade. Os MRC também podem ser usados em comparações interlaboratoriais para validação de métodos analíticos e avaliação de proficiência de laboratórios (Goes et al., 2019).

O Centro de Tecnologia Mineral – CETEM é acreditado como produtor de material de referência certificado de minérios e minerais, em conformidade com a norma ISO 17034 (International Organization for Standardization, 2016), pela American Association for Laboratory Accreditation - A2LA, tendo mantido sua acreditação desde

junho de 2011 (CETEM, 2020a). A produção de material de referência certificado de rochas basálticas e diabásicas, fornecidas pelo Grupo Siqueira, é um dos projetos do Subprograma II – Agrominerais, do Programa Minerais Estratégicos do Plano Diretor do CETEM 2017-2022 (CETEM, 2020b).

No desenvolvimento de um material de referência, a etapa de caracterização tem por objetivo atribuir valores às propriedades de interesse. A abordagem adotada pelo CETEM para a caracterização de materiais de referência de minérios e minerais consiste na realização de medições usando dois ou mais procedimentos de medição, de exatidão demonstrável, realizados por uma rede de laboratórios competentes. Os laboratórios são selecionados com base em sua competência demonstrada para a propriedade / matriz em questão. As formas apropriadas de demonstração de competência incluem: i) resultados de testes de proficiência anteriores; ii) resultados em materiais de referência certificados independentes distribuídos como materiais de controle de qualidade junto com os materiais de referência candidatos; iii) participação anterior em outras campanhas de certificação de materiais de referência para a mesma propriedade; iv) avaliação de terceiros da conformidade com a ISO/IEC 17025 (International Organization for Standardization, 2017) ou outras normas relevantes para a determinação da propriedade em questão. Na ausência de uma avaliação independente, informações adicionais sobre a extensão dos sistemas de qualidade e experiência do laboratório também são consideradas. Em estudos de caracterização envolvendo vários laboratórios, a rastreabilidade dos resultados das medições é verificada por materiais de controle de qualidade ou materiais de referência certificados. A concordância dos resultados em materiais de controle de qualidade medidos junto com o material de referência candidato é usada como demonstração de calibração suficiente de todos os fatores de entrada relevantes da ISO/IEC 17025 para o ensaio (CETEM, 2020).

2. Objetivos

Objetivo Geral:

Planejar o estudo de caracterização de materiais de referência de rochas basálticas e diabásicas, em desenvolvimento no CETEM.

Objetivos Específicos:

- Identificar as propriedades de interesse.
- Obter informações sobre os métodos adequados para a realização de análises das propriedades de interesse.
- Obter informações sobre materiais de referência certificados de rochas basálticas e diabásicas disponíveis no mercado.
- Identificar laboratórios nacionais e internacionais, governamentais e privados, que realizam análises minerais de rochas basálticas e diabásicas.

3. Material e Métodos

As propriedades de interesse foram identificadas tendo como base: i) as especificações da Instrução Normativa Nº 5 do MAPA, em relação aos teores de óxidos e elementos presentes em um remineralizador; ii) os resultados de análises químicas preliminares das amostras de basalto e diabásio, fornecidas pelo Grupo Siqueira; e iii) os valores certificados dos constituintes, expressos em certificados de materiais de referência de rochas basálticas e diabásicas, disponibilizados nos *websites* de produtores de materiais de referência certificados de amostras minerais.

As informações sobre os métodos adequados para análise das propriedades de interesse foram obtidas na literatura, nos certificados de materiais de referência de rochas basálticas e diabásicas disponíveis no mercado, nos catálogos de serviços de análises minerais e geoquímicas de laboratórios comerciais, nacionais e internacionais, e escopos de acreditação, em conformidade com a ISO/IEC 17025, de laboratórios de análises minerais.

O relatório do Projeto “Rede de Ensaio e Análises Minerais” (CETEM, 2018) foi utilizado como fonte de informação sobre os laboratórios nacionais, governamentais e privados, que realizam ensaios e análises minerais. Para a identificação de laboratórios de análises minerais, com capacitação técnica, de gestão e infraestrutura para análises de rochas, foram avaliados os escopos de acreditação ISO/IEC 17025, disponíveis nos *websites* dos organismos de acreditação de vários países.

4. Resultados e Discussão

As propriedades de interesse inicialmente selecionadas são aquelas especificadas na Instrução Normativa Nº 5 do MAPA: teores de CaO, MgO e K₂O (bases), P₂O₅ (macronutriente), B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si e Zn (micronutrientes), As, Cd, Hg e Pb (elementos potencialmente tóxicos). Entretanto, outros constituintes poderão ser incluídos na caracterização uma vez que técnicas analíticas como INAA, EDXRF, WDXRF, ICP-AES e ICP-MS são capazes de determinar vários elementos simultaneamente, sendo amplamente utilizadas pelos laboratórios de análises minerais.

Os métodos utilizados para a análise dos elementos químicos que compõem os minerais formadores de rochas, em sua maioria, consistem em uma etapa de pré-tratamento da amostra, seguida de uma etapa de determinação para uma faixa de trabalho específica. A digestão com dois ácidos / água régia (HNO₃:HCl) é a mais fraca das digestões, podendo ser usada no caso de elementos formadores de hidretos. A digestão multiácidos (HNO₃:HCl:HClO₄:HF) é um procedimento bastante eficaz para um grande número de espécies minerais e adequada para uma ampla gama de elementos. No entanto, minerais refratários apresentam solubilidade limitada uma vez que durante a digestão, alguns elementos podem precipitar ou volatilizar. A fusão com LiBO₂ / Li₂B₄O₇ é um procedimento de alta temperatura que dissolve os minerais formadores de rochas, minerais traços e minerais refratários. A fusão com Na₂O₂, fluxo de natureza básica, fortemente oxidante, é realizada em temperatura menor, o que evita a volatilização de elementos formadores de hidretos. A Tabela 1 mostra exemplos de métodos analíticos para diferentes tipos de constituintes.

Tabela 1. Métodos analíticos para caracterização de rochas.

Constituintes	Métodos analíticos
Óxidos dos elementos principais: Al ₂ O ₃ , BaO, CaO, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, MgO, MnO, Na ₂ O, P ₂ O ₅ , SiO ₂ , SrO, TiO ₂	Fusão borato lítio / XRF Fusão seguida de dissolução ácida / ICP-AES, ICP-MS Digestão 4 ácidos / ICP-AES, ICP-MS, GRV, TIT, FES, IDMS, UV- Vis, FAAS INAA
Elementos traços: Ba, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Ge, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Rb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zr	Fusão seguida de dissolução ácida / ICP-AES, ICP-MS Digestão 4 ácidos / ICP-MS, ICP-AES INAA, SSMS
Elementos traços voláteis: As, B, Bi, Hg, In, Re, Sb, Se, Te, Tl	Fusão borato lítio seguida de dissolução ácida / ICP-MS, SPh Fusão peróxido de sódio seguida de dissolução ácida / ICP-MS Digestão água régia / ICP-MS, ICP-AES, FAAS, GFAAS, HGAAS Digestão 4 ácidos / ICP-AES, ICP-MS, GFAAS, CVAAS, FAAS Laser ablation / ICP-MS INAA, AC arc AES
Metais básicos: Ag, Cd, Co, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Sc, Zn	Fusão borato lítio / XRF Fusão borato lítio seguida de dissolução ácida / ICP-MS Digestão 4-ácidos / ICP-AES, ICP-MS, IDMS, FAAS Digestão água régia / ICP-MS Laser ablation / ICP-MS INAA, DC-arc AES

Os produtores e respectivos MRC de rochas basálticas e diabásicas, disponíveis no mercado, são mostrados na Tabela 2. Os certificados da maioria dos MRC expressam valores certificados para CaO, MgO, K₂O, P₂O₅, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn e Pb. Para os teores de As, Cd, B, Cl, Se e Si são expressos valores informativos. Não foram informados valores para os teores de Hg e SiO₂ livre.

Tabela 2. Materiais de referência certificados disponíveis no mercado.

Produtor	Rocha basáltica	Rocha diabásica
Central Geological Laboratory - CGL	CGL 007 e CGL 014	
Geological Survey of Japan - GSJ	JB-2a e JB-3a	
Natural Resources Canada - NRC		TDB-1
National Institute of Standards and Technology - NIST	SRM 688	
Ore Research & Exploration Pty Ltd - OREAS	OREAS 24c e 26b	
United States Geological Survey - USGS	BCR-2, BIR-1 e BHVO-2	W-2

Foram identificados 26 laboratórios nacionais, com escopo em análises de rochas. Entretanto, dentre eles, apenas seis possuem ensaios químicos acreditados em conformidade com a ABNT NBR ISO/IEC 17025. Por outro lado, foram identificados 25 laboratórios de análises minerais e geoquímicas, no exterior, com escopo em rochas, acreditados ISO/IEC 17025.

5. Conclusão

O planejamento da caracterização de materiais de referência é uma ação de mitigação do risco da ausência da demonstração da calibração apropriada de todo e qualquer equipamento utilizado na caracterização, envolvendo vários laboratórios, e conseqüente rastreabilidade dos resultados das medições. As informações obtidas irão subsidiar a coordenação do programa interlaboratorial de medição, no que se refere a: i) seleção de laboratórios que evidenciem conformidade com a ISO/IEC 17025; ii) estímulo da participação dos laboratórios com a realização de análises das propriedades de interesse por diferentes métodos válidos; iii) previsão do número de grupos de resultados método/laboratório para cada propriedade de interesse; iv) inclusão de amostras controle e/ou MRC para demonstração de calibração suficiente de todos fatores de "input" relevantes e de rastreabilidade dos resultados das medições.

6. Agradecimentos

Sou grata à equipe do Programa Material de Referência Certificado do CETEM, pelo apoio ao desenvolvimento deste projeto. Ao suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao CETEM, pela bolsa concedida através do Programa de Capacitação Institucional (PCI).

7. Referências Bibliográficas

BRASIL. Lei 12890 de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. Brasília, 2013. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2013/lei/l12890.htm> Acesso em: out. 2020.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 5, de 10 de março de 2016. Brasília, 2016a. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-5-de-10-3-16-remineralizadores-e-substratos-para-plantas.pdf>>. Acesso em: out. 2020.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 6, 10 de março de 2016. Brasília, 2016b. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/21393222/do1-2016-03-14-instrucao-normativa-n-6-de-10-de-marco-de-2016-21393092>. Acesso em: out. 2020.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. CETEM. **Agrominerais**. Rio de Janeiro: CETEM, 2015. Disponível em: <<https://www.cetem.gov.br/acoese-programas/projetos-estruturantes/item/1333-agrominerais>> Acesso em: 16 abr. 2020.

_____. Relatório de Cumprimento de Objeto do Termo de Execução Descentralização No. 17/2016. **Projeto “Rede de Ensaios e Análises Mineraiis”** RT 0013-00-18. Processo SEI 01200.001405/2016-47. Rio de Janeiro: CETEM, 2018.

_____. **Programa Material de Referência Certificado. Procedimento Específico PE 01 rev. 17.** Produção de Material de Referência. Rio de Janeiro: CETEM, 2020.

_____. **Programa Material de Referência Certificado.** Rio de Janeiro. CETEM, 2020a. Disponível em <<https://www.cetem.gov.br/mrc>> Acesso em: out 2020.

_____. **Plano Diretor da Unidade – PDU 2017 – 2022.** Rio de Janeiro. CETEM, 2020b. Disponível em: <<https://www.cetem.gov.br/images/gestao/pdu-2017-2022-maio-2020-14maio-consolidado.pdf>> Acesso em: out 2020.

GOES, M. A. C., SCHNEIDER, C. L. ARAUJO, P. C. **Protocolo de moagem com bolas utilizado no processamento de materiais de referência de rochas.** XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belo Horizonte- MG, Novembro, 2019.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO. **ISO GUIDE 30:2015** Reference materials – Selected terms and definitions. Geneva, 2015.

_____. **ISO 17034:2016.** General requirements for the competence of reference material producers. Geneva, 2016.

_____. **ISO/IEC 17025:2017.** General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Geneva, 2016.