

Comparação de métodos analíticos para a determinação de Ca, Mg, Zn e Al

DOI: 10.5281/zenodo.17014074

Catarina Sampaio Lins de Albuquerque^{a*}

The aim of this current study is to critically analyze different acid digestion methods used to determine Ca, Mg, Zn and Al in geological and environmental samples. In this way, protocols using microwave and hotplate digestion are compared, as well as different combinations of reagents, in order to evaluate the efficiency of solubilization and the proximity of the results in relation to certified reference materials, also considering the particularities of the ICPOES and ICP-MS techniques.

O presente trabalho tem como objetivo realizar uma análise crítica de diferentes métodos de digestão ácida aplicados à determinação de Ca, Mg, Zn e Al em amostras geológicas e ambientais. Dessa forma, são comparados protocolos que utilizam digestão por micro-ondas e por placa de aquecimento, bem como diferentes combinações de reagentes, a fim de avaliar a eficiência da solubilização e a proximidade dos resultados em relação a materiais de referência certificados, considerando também as particularidades das técnicas ICP OES e ICP-MS.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: catarinasampaio2003@gmail.com

Palavras-chave: Digestão ácida; elementos traço; ICP-MS; ICP OES.

Recebido em 16 de julho de 2025,

Aprovado em 15 de agosto de 2025,

Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

A determinação precisa de elementos como cálcio (Ca), magnésio (Mg), zinco (Zn) e alumínio (Al), em matrizes geológicas é essencial para aplicações que vão desde estudos pedológicos até o monitoramento ambiental. Esses elementos desempenham funções distintas nos sistemas naturais. Por um lado, Ca e Mg atuam como importantes corretivos da acidez do solo, sendo seus carbonatos, óxidos e silicatos amplamente utilizados na agricultura devido à sua capacidade de neutralização.¹ Por outro lado, o Zn, embora seja um micronutriente essencial, torna-se fitotóxico em concentrações elevadas, podendo inibir o crescimento vegetal e causar necrose radicular.² Já o Al, é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre e está amplamente presente na forma de minerais silicatados. Porém, em solos ácidos, pode se tornar solúvel e tóxico, afetando o crescimento radicular e representando um dos principais fatores limitantes ao desenvolvimento das plantas.³

Contudo, a análise quantitativa desses elementos em materiais geológicos enfrenta desafios significativos, principalmente durante a etapa de preparação da amostra. A digestão ácida, que se trata de um processo em que as amostras são tratadas com soluções ácidas para promover a

dissolução dos componentes minerais, é fundamental para liberar os elementos de interesse para análise. No entanto, a presença de minerais refratários como zircão ($ZrSiO_4$), cromita ($FeCr_2O_4$) e rutilo (TiO_2), torna a digestão completa em uma tarefa complexa, pois essas fases cristalinas apresentam altíssima estabilidade química e baixa solubilidade em soluções ácidas padrão, exigindo métodos robustos que combinem eficiência de dissolução com minimização de contaminação e perdas. Com isso, duas abordagens principais têm sido empregadas: a digestão em placas de aquecimento e a digestão assistida por micro-ondas. Dessa forma, enquanto a digestão em placa de aquecimento é mais acessível financeiramente, a digestão assistida por micro-ondas oferece vantagens em termos de velocidade e recuperação de elementos, particularmente para matrizes complexas.^{4,5}

Na etapa de quantificação, técnicas espectrométricas como *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP OES) e *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS) destacam-se pela sua versatilidade e sensibilidade. O ICP-MS oferece limites de detecção excepcionalmente baixos, na faixa de partes por trilhão (ppt), tornando-o ideal para a análise de elementos-traço. No entanto, essa técnica apresenta limitações em matrizes ricas em elementos leves como Ca e Al, devido a interferências

poliatómicas. Em contraste, o ICP OES, com limites de detecção na faixa de partes por bilhão (ppb), mostra-se mais robusto para a análise de elementos majoritários e em matrizes complexas.⁶

Considerando a variabilidade de desempenho entre esses métodos, torna-se recomendável uma avaliação crítica que considere não apenas a sensibilidade analítica, mas também fatores práticos como custo, soluções utilizadas para a digestão, eficácia a diferentes matrizes geológicas.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo comparar diferentes métodos analíticos para a determinação de Al, Ca, Mg e Zn em amostras geológicas, considerando os protocolos de digestão ácida utilizados, as soluções aplicadas no processo de digestão e as técnicas de quantificação empregadas.

Metodologia

Para este estudo, foi realizada uma revisão crítica da literatura científica com o propósito de avaliar e comparar os diferentes métodos de digestão ácida empregados na determinação de elementos traço (Al, Ca, Mg e Zn) em matrizes ambientais e geológicas. A estratégia de busca bibliográfica adotada envolveu uma abordagem abrangente não sistematizada, utilizando as principais bases de dados científicas de acesso acadêmico, como *Web of Science*, Portal de Periódicos CAPES, Google Acadêmico, SciELO e PubMed.

De tal forma, os termos de busca selecionados para incluir os principais aspectos metodológicos do estudo, foram descritores como: "microwave digestion", "acid digestion methods", "trace elements analysis", "environmental samples", "ICP-MS", e "ICP OES". A seleção dos artigos foi guiada por critérios de relevância temática, incluindo estudos que apresentassem: (I) Protocolos detalhados de preparo de amostras, com ênfase nos reagentes de digestão utilizados (HNO_3 , HCl, HF, água régia convencional e modificada); (II) Diferentes matrizes amostrais, com particular atenção para materiais carbonáticos, sedimentos marinhos, solos e rejeitos de mineração; (III) Sistemas comparativos de digestão, micro-ondas e placa de aquecimento, (IV) Métodos analíticos de detecção (ICP-MS e ICP OES) com respectivos parâmetros instrumentais, (V) Dados de validação metodológica, principalmente comparações com materiais de referência certificados.

Além disso, foram excluídos da análise artigos que: (I) não especificavam os reagentes ou os protocolos de digestão utilizados; (II) apresentavam foco exclusivo em alimentos, fluidos biológicos ou materiais orgânicos; (III) não incluíam métodos analíticos quantitativos baseados em espectrometria atômica; e (IV) careciam de informações sobre validação, recuperação de analitos ou comparação com materiais de referência.

O processo de seleção e análise faz com que se tenha uma cobertura representativa das principais metodologias utilizadas atualmente, empregadas na análise elementar de matrizes ambientais complexas. A síntese dos resultados permitiu uma avaliação comparativa abrangente e sólida dos diferentes métodos, destacando suas aplicabilidades e limitações em contextos analíticos específicos.

Resultados e discussão

Diferentes metodologias de digestão ácida aplicadas a diversos tipos de amostras ambientais e geológicas são apresentadas com o objetivo de avaliar a eficiência dos procedimentos na extração de elementos metálicos para análise por ICP-MS ou ICP OES. Os principais resultados e suas implicações são demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação crítica dos métodos de digestão ácida empregados em diferentes estudos para análise de elementos traço (Al, Ca, Mg, Zn). Extraído das referências 5 a 11.

Título (Ref.)	Solução	Conclusão
<i>Improved methodology</i> ⁷	HCl concentrado, HNO_3 , HF	Valores de Ca, Mg, Zn e Al próximos aos certificados
<i>Analytical Method in Ca-rich Materials</i> ⁸	HNO_3 ; $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$; água régia; água régia de Lefort	Água régia de Lefort atingiu valores praticamente idênticos
<i>Tungsten mining wastes</i> ⁹	HNO_3 , HF, HCl/	Próximo para Ca e Mg, mas menos consistente para outros
<i>Digestion Methods in Siliceous</i> ¹⁰	$\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$; $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4+\text{HF}$;	Resultados próximos, porém, com maior dispersão

	água régia + HF	
<i>Microwave-Assisted Digestion¹¹</i>	HNO ₃ e HNO ₃ +HCl/ Micro-onda	Próximo aos certificados
<i>Heavy Metals in Soil Improvers⁵</i>	Água régia	Adequado para Zn; sem evidência para Ca, Mg, Al

Além dessa visão geral, a Tabela 2 apresenta os detalhes experimentais de cada protocolo, incluindo massa de amostra, condições de digestão (tempo e temperatura), materiais de referência certificados (CRMs) utilizados e as recuperações obtidas para os elementos analisados.

Os diferentes métodos de digestão ácida em todos os estudos avaliados demonstraram eficiência variável na decomposição de matrizes ambientais e geológicas, com os resultados analíticos obtidos por ICP-MS e ICP OES apresentando proximidade em relação aos valores de referência certificados. A análise comparativa dos dados permite inferir que a eficácia do procedimento de digestão está diretamente relacionada à natureza da amostra e à combinação de reagentes utilizada.

Para amostras ricas em carbonatos, como sedimentos marinhos e dolomita, os protocolos que empregaram HCl concentrado e HNO₃ em sistemas fechados (micro-ondas) proporcionaram resultados analíticos em estreita concordância com os valores certificados, particularmente para Al, Ca, Mg e Zn. Esse comportamento sugere que a digestão ácida, principalmente quando realizada em sistema fechado, é capaz de solubilizar eficientemente matrizes calcárias, minimizando perdas por volatilização ou formação de precipitados. Além disso, a eficiência observada nesse tipo de matriz reforça que o emprego de sistemas fechados favorece não apenas a completa decomposição da amostra, mas também garante maior controle das condições de pressão e temperatura, resultando em recuperações superiores a 95%.^{7,8}

Tabela 2: Protocolos de digestão ácida detalhados, condições experimentais, CRMs e recuperações. Extraído das referências 5 a 11.

Título (Ref.)	Peso (g)	Local/ Condição	CRM	Recuperação (%)
<i>Improved methodology⁷</i>	0,1–0,2	Micro-ondas 180–200 °C, 20–30 min	IAEA-C O-1	Ca 98–101; Mg 95–100; Zn 96–103; Al 97–101
<i>Analytical Method in Ca-rich Materials⁸</i>	0,25	Micro-ondas, 180 °C, 20 min	NIST SRM 1486	Ca 99–102; Mg 96–101; Zn 95–100; Al 97–100
<i>Tungsten mining wastes⁹</i>	0,5	Placa, 90 °C, 3 h / Micro-ondas, 180 °C, 30 min	GSP-2	Ca 95–99; Mg 93–97; Zn 85–92; Al 88–95
<i>Digestion Methods in Siliceous¹⁰</i>	0,2	Micro-ondas 180 °C, 25 min / Placa 150 °C, 4 h	MESS-3, PACS-2	Ca 97–101; Mg 93–98; Zn 95–100; Al 92–98
<i>Microwave-Assisted Digestion¹¹</i>	0,5	Micro-ondas, 200 °C, 30 min	NIST SRM 2711a	Ca 97–102; Mg 94–100; Zn 96–101; Al 95–99
<i>Heavy Metals in Soil Improvers⁵</i>	1,0	Placa, 95 °C, 2 h	BCR-144 R	Zn 94–99; (Ca, Mg, Al não avaliados)

Os diferentes métodos de digestão ácida em todos os estudos avaliados demonstraram eficiência variável na decomposição de matrizes ambientais e geológicas, com os resultados analíticos obtidos por ICP-MS e ICP OES apresentando proximidade em relação aos valores de referência certificados. A análise comparativa dos dados permite inferir que a eficácia do procedimento de digestão está diretamente relacionada à natureza da amostra e à combinação de reagentes utilizada.

Para amostras ricas em carbonatos, como sedimentos marinhos e dolomita, os protocolos que empregaram HCl

concentrado e HNO_3 em sistemas fechados (micro-ondas) proporcionaram resultados analíticos em estreita concordância com os valores certificados, particularmente para Al, Ca, Mg e Zn. Esse comportamento sugere que a digestão ácida, principalmente quando realizada em sistema fechado, é capaz de solubilizar eficientemente matrizes calcárias, minimizando perdas por volatilização ou formação de precipitados. Além disso, a eficiência observada nesse tipo de matriz reforça que o emprego de sistemas fechados favorece não apenas a completa decomposição da amostra, mas também garante maior controle das condições de pressão e temperatura, resultando em recuperações superiores a 95%.^{7,8}

Destaca-se, nesse contexto, o uso da água régia de Lefort, uma variação modificada da água régia tradicional que emprega proporções ajustadas de HCl e HNO_3 para potencializar o poder oxidante da mistura.⁸ O uso do ácido fluorídrico (HF) é comum e tradicionalmente considerado o método mais eficaz para a digestão de minerais refratários, especialmente silicatos, devido à sua capacidade de romper estruturas cristalinas resistentes. No entanto, o HF é altamente corrosivo, tóxico e exige cuidados especiais no manuseio.¹² A água régia de Lefort mostrou-se uma alternativa eficiente e mais segura em comparação ao uso de HF, apresentando excelente desempenho na digestão de materiais ricos em carbonato e fósforo, como rochas fosfatadas, ossos e fertilizantes, além de reduzir a formação de precipitados insolúveis. Essa abordagem proporciona resultados praticamente idênticos aos valores certificados em materiais de referência e apresenta ótima solubilização de elementos como Al, Ca e Mg.^{8,12}

No caso de rejeitos de mineração de tungstênio, observou-se que a associação de HNO_3 , HF e HCl permitiu decomposição satisfatória para Ca e Mg além de obter uma recuperação acima de 90%, embora com maior variabilidade para outros elementos. Essa discrepância pode estar associada à presença de fases minerais refratárias ou à formação de compostos insolúveis durante o processo. Além disso, o uso de HF em amostras geológicas apresenta sérias limitações, como a formação de precipitados de fluoretos insolúveis como fluoreto de cálcio (CaF_2), que podem reter metais de interesse e levar a resultados subestimados.⁷ O HF também é altamente corrosivo, tóxico e perigoso para o operador, exigindo o uso de recipientes especiais resistentes a fluoretos além de aumentar os custos e riscos do procedimento. Seu uso excessivo também pode causar danos a componentes internos de ambos os espectrômetros e requer etapas adicionais de

neutralização com ácido bórico para evitar interferências analíticas.^{5,7,9}

Para amostras contendo sílica e material orgânico como solos, sedimentos e lodo, a utilização de HF na digestão mostrou-se eficaz na decomposição da fração silicatada, porém envolve todas as problemáticas descritas, o que limita sua aplicação rotineira.¹⁰ Por outro lado, o estudo que utilizou apenas HNO_3 e HCl também obteve boa correspondência para Al e Zn, indicando que, em algumas matrizes, o emprego de HF pode não ser estritamente necessário e que sua utilização deve ser cuidadosamente avaliada conforme a composição da amostra.¹¹

Quanto às técnicas analíticas, ambas técnicas espectrométricas investigadas demonstraram desempenho adequado, desde que associadas a protocolos de digestão eficientes. O ICP-MS destacou-se em estudos que demandavam maior sensibilidade, enquanto o ICP-OES mostrou-se adequado para análises de rotina.^{5,6,8–10}

Conclusões

Os resultados indicaram que a proximidade entre os valores obtidos e os certificados está fortemente influenciada pelo método de digestão empregado. A digestão por micro-ondas com combinações ácidas apropriadas, como solução de HNO_3 em conjunto com HCl para amostras ricas em carbonatos ou água régia de Lefort, mostrou-se ser mais eficaz do que procedimentos em placa de aquecimento, especialmente para matrizes complexas. A utilização de água régia de Lefort destacou-se como uma alternativa segura e eficiente ao uso de HF, permitindo quantificações próximas aos valores certificados em materiais de referência e boa recuperação, sem os riscos associados ao ácido fluorídrico.

Ainda assim, a necessidade do HF deve ser cuidadosamente avaliada, já que seu uso envolve sérios riscos de segurança, formação de precipitados insolúveis, como o CaF_2 , que podem comprometer a medida analítica, além de demandar procedimentos adicionais para neutralização e limpeza. Em algumas amostras, a exclusão do HF não comprometeu a qualidade dos resultados, reforçando a importância de se considerar a composição mineralógica da matriz antes da escolha do procedimento de digestão.^{10,9}

Os resultados também demonstraram que a escolha da técnica analítica não apresenta influência significativa na

determinação das concentrações dos elementos estudados, desde que associada a um protocolo de digestão adequado.

Recomenda-se, portanto, que estudos futuros investiguem estratégias de digestão alternativas para matrizes particularmente resistentes, como rejeitos de mineração, além da aplicação de métodos combinados para melhorar a exatidão analítica em amostras heterogêneas, sempre priorizando técnicas que reduzam riscos à saúde e impactos ambientais.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de algumas observações são de Catarina Sampaio Lins de Albuquerque.

Conflito de interesse

Não há conflitos de interesse.

Agradecimentos

Agradeço ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília, pelo suporte institucional e pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Notas e referências

1. J. R. Alexandre, M. L. F. Oliveira, T.C dos Santos, G. C. Canton, J. M. da Conceição, F. J. Eutrópio, Z. M. A. Cruz, L. B Dobbss and A. C. Ramos, Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes do solo, *Nat On Line*, 2012, **10** (1), 23–28.
2. S. K. Jaiswal, J. Naamala and F. D. Dakora, Nature and mechanisms of aluminium toxicity, tolerance and amelioration in symbiotic legumes and rhizobia, *Biol Fertil Soils*, 2018, **54**, 309–318.
3. T. T. Chao and R. F. Sanzolone, Decomposition techniques, *J Geochem Explor*, 1992, **44**, 65–106.
4. A. G. Correia, R. J. N. B. da Silva, F. Pedra and M. J. Nunes, Assessment of the determination of heavy metals in organic soil improvers by ICP–OES, *Accreditation and Quality Assurance*, 2014, **19**, 87–97.
5. G. Tyler and J. Yvon, ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared, *ICP Optical Emission Spectroscopy*, 2001, **3**, 1–11.
6. A. Durand, Z. Chase, A. T. Townsend, T. Noble, E. Panietz and K. Goemann, Improved methodology for the microwave digestion of carbonate-rich environmental samples, *Int J Environ Anal Chem*, 2016, **96**, 119–136.
7. A. Szymczyska-Madeja, M. Welna, M. Zabłocka-Malicka, P. Pohl and W. Szczepaniak, Development and Validation of an Analytical Method for Determination of Al, Ca, Cd, Fe, Mg and P in Calcium-Rich Materials by ICP OES, *Molecules*, 2021, **26**, 6269.
8. Z. Han, M. Edraki, A. D. Nguyen and M. Mostert, Efficiency of acid digestion procedures for geochemical analysis of tungsten mining wastes, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2021, **21**, 1–12.
9. J.E. Aguiar, R.V. Marins and M.D. Almeida, Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira, *Geochimica Brasiliensis*, 2007, **21**(3), 304–323.
10. N. M. Hassan, P. E. Rasmussen, E. Dabek-Zlotorzynska, V. Celo and H. Chen, Analysis of Environmental Samples Using Microwave-Assisted Acid Digestion and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Maximizing Total Element Recoveries, *Water Air Soil Pollut*, 2007, **178**, 323–334.
11. T. Zimmermann, M. Von Der Au, A. Reese, O. Klein, L. Hildebrandt and D. Pröfrock, Substituting HF by HBF₄-an optimized digestion method for multi-elemental sediment analysis: Via ICP-MS/MS, *Analytical Methods*, 2020, **12**, 3778–3787.