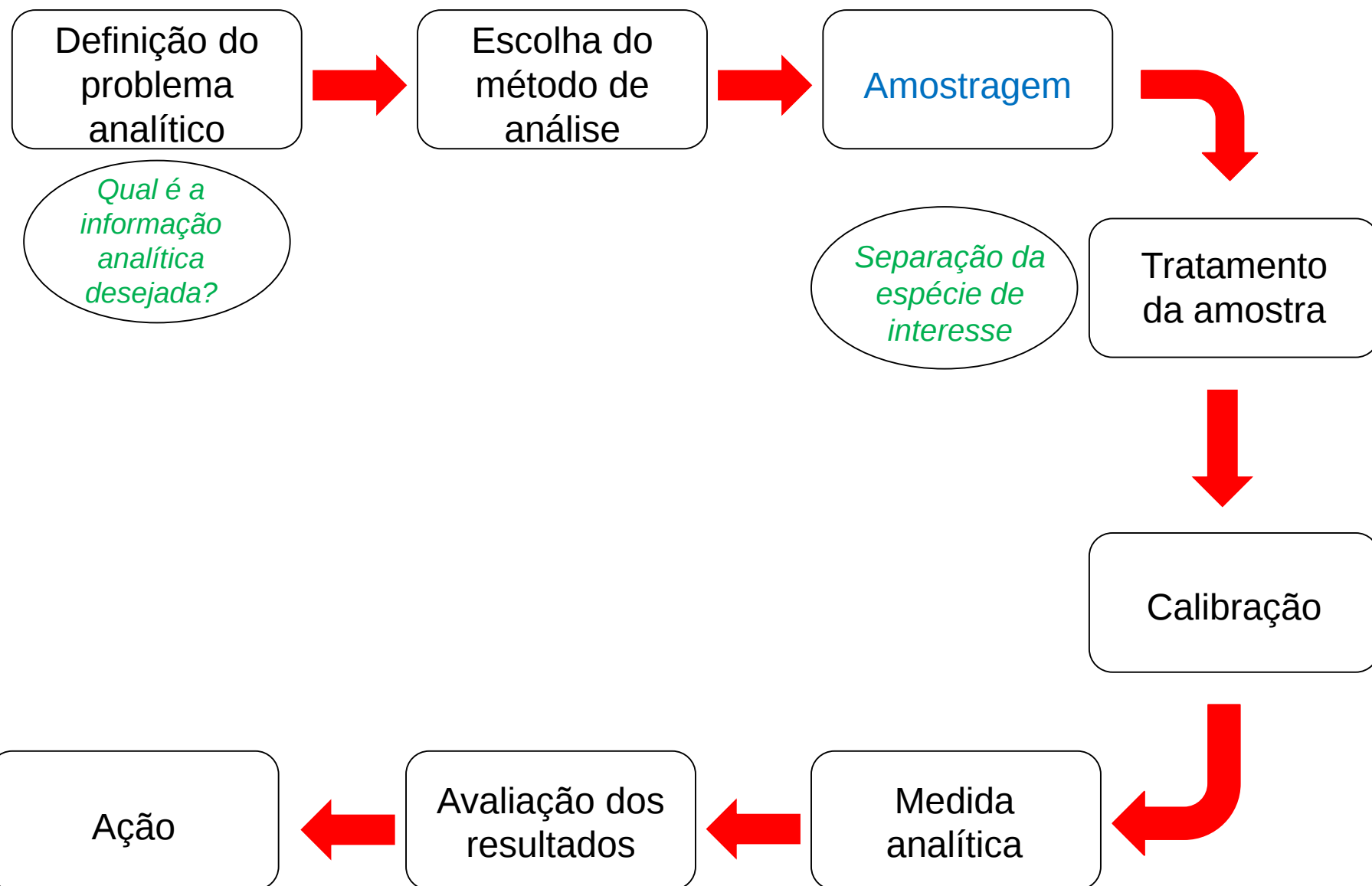


O preparo de amostra em análise química



Amostragem

-É o processo de se selecionar e remover uma pequena, representativa e suficiente parte de um todo, a partir da qual será feita a análise.

-Amostra (sample): porção que representa o todo. A amostra representa toda a população de interesse. Pode ser coletada em um único local ou ser uma amostra composta. A amostra composta é resultante da mistura de várias amostras coletadas em diferentes locais dentro da população de interesse.

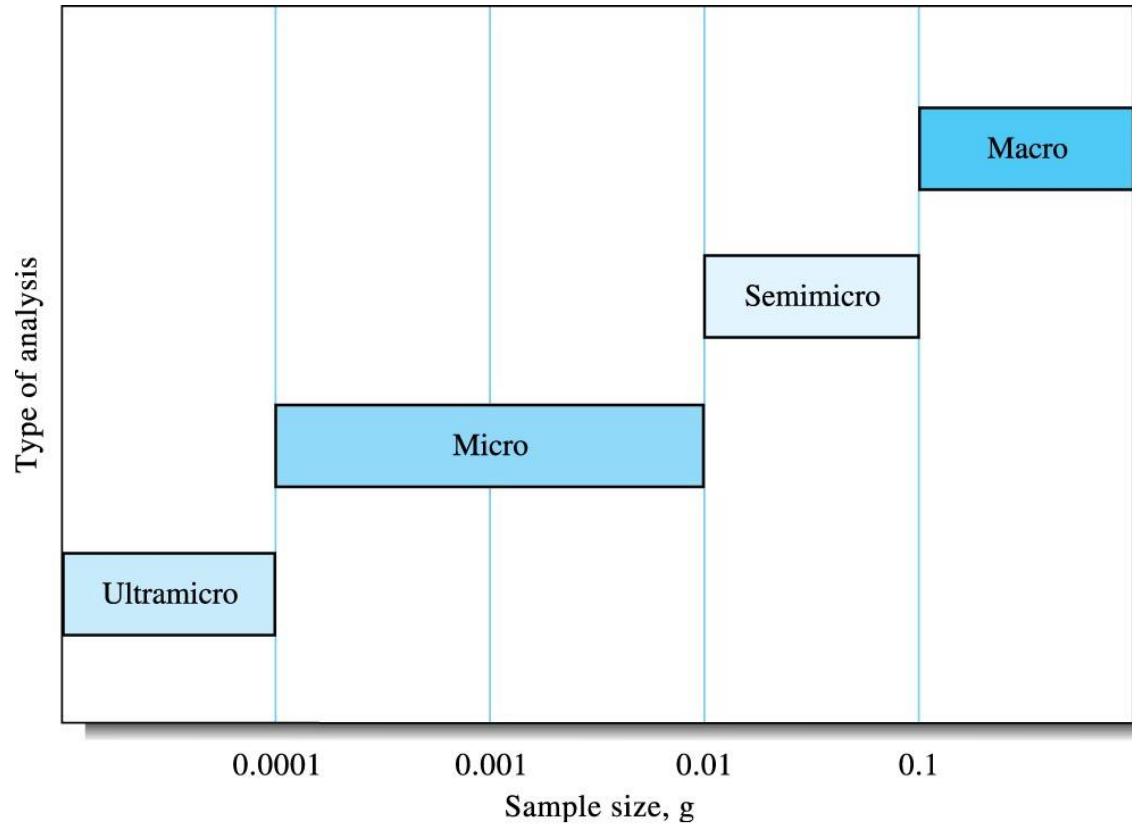
-Sub-amostra (subsample): quando a amostra é homogeneizada e dividida entre diferentes laboratórios, ou quando a amostra é grande e somente uma parte é levada para o laboratório de análise.

-Amostra laboratorial, amostra analítica ou amostra para testes (test sample): amostra preparada no laboratório de análise a partir da amostra ou sub-amostra.

-Alíquota amostrada, alíquota para análise, porção para análise, porção amostrada (test portion): material pesado ou selecionado para análise a partir da amostra laboratorial. Esta alíquota pode ser analisada diretamente ou passar por um pré-tratamento adicional.

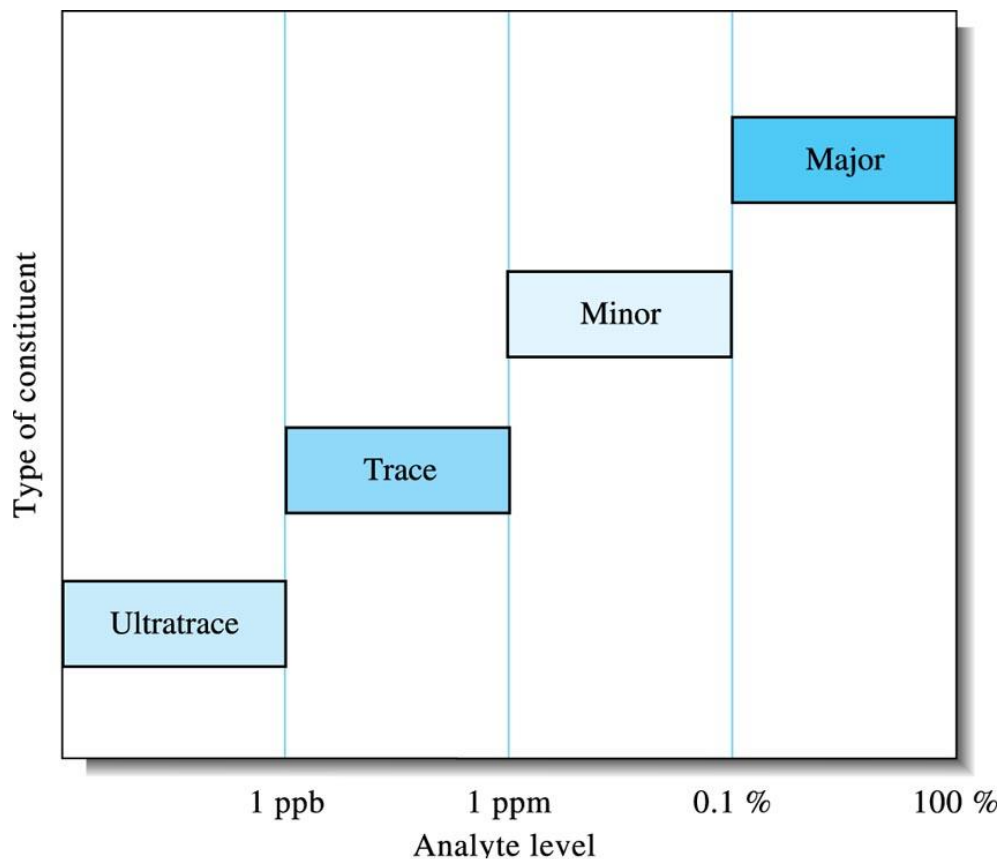
Amostragem

Dimensão da amostra



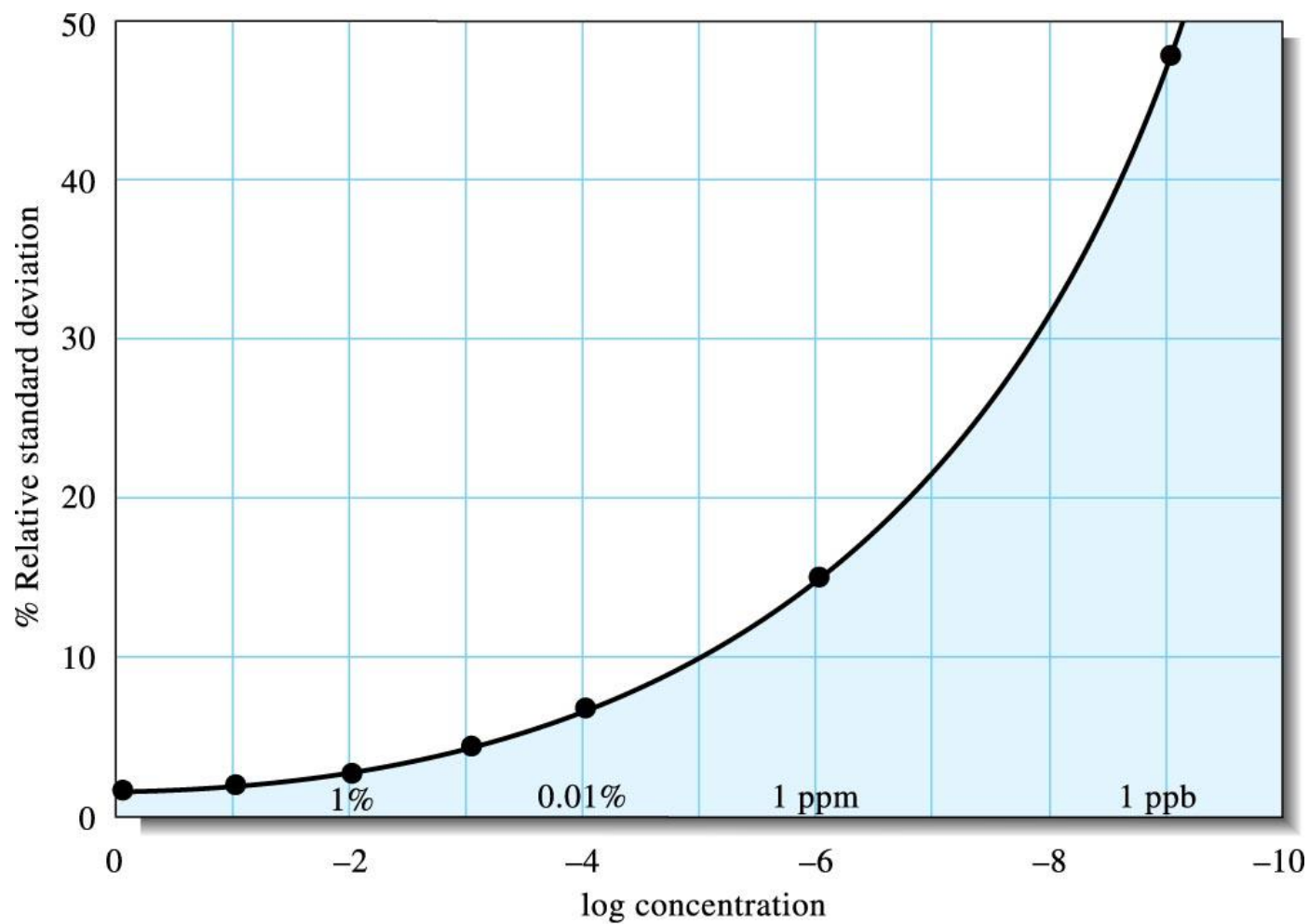
Dimensão da amostra	Tipo de análise
> 0,1 g	Macro
0,01 a 0,1 g	Semimicro
0,0001a 0,01 g	Micro
<10 ⁻⁴ g	Ultramicro

Tipos de constituintes



Nível do analito	Tipo de constituinte
1 a 100%	Majoritário
0,01% (100 ppm) a 1%	Minoritário
1 ppb a 100 ppm	Traço
< 1 ppb	Ultratraço

Erros interlaboratoriais em função da concentração



Etapas envolvidas no processo de amostragem

Identificação da população da qual a amostra vai ser obtida

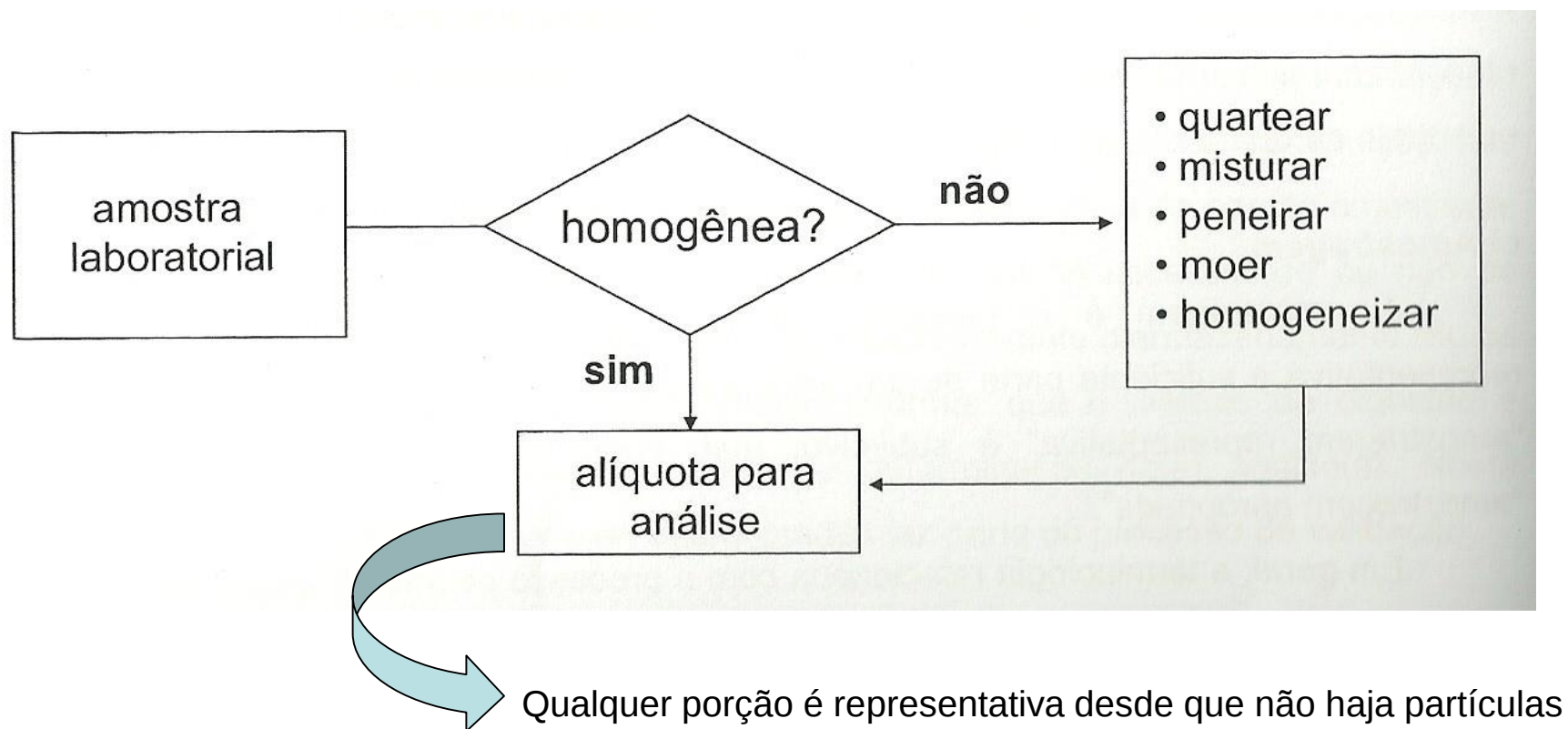
- Amostra líquida grande e heterogênea: água de um lago
- Amostra sólida grande e heterogênea: amostra de solo ou uma amostra de minério
- Amostra de origem biológica: pedaço de tecido animal

Amostragem:

- Pequena fração representativa do material cuja composição se deseja determinar
- Composição deve refletir a composição média do todo

É a etapa mais difícil do processo analítico global e o fator determinante da exatidão da análise

Diagrama de amostragem no laboratório



Exemplos de amostragem

Água superficial

- Quantos pontos serão amostrados e como?
- Cada ponto será amostrado em replicata?
- Qual a quantidade mínima de amostra necessária para a realização das análises no laboratório?



Garrafa de Van Dor



Exemplos de amostragem

Sólidos particulados e gases (emissões atmosféricas)

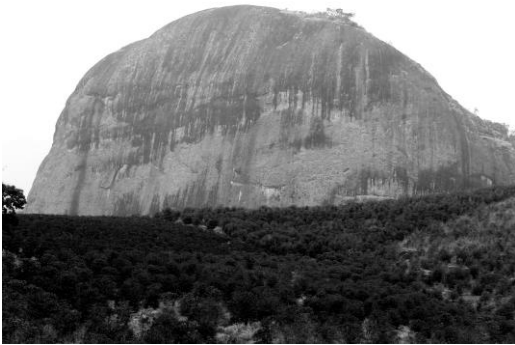
- Adicionar um filtro que adsorva os analitos diretamente na fonte
- Utilizar uma bomba que aspire as emissões no ambiente, de forma que os analitos fiquem retidos em um filtro

Tratar os filtros como se fossem a “própria amostra”, de acordo com o tipo de análise a ser realizada



Exemplos de amostragem

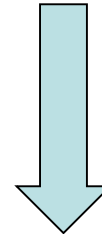
Materiais sólidos não pulverizados



Retirada de uma ou mais porções
representativas



-Processamento
-Homogeneização



Obtenção da amostra laboratorial
(no “tamanho” adequado)

Pré-tratamento da amostra e separação

Em geral, a amostra deve ser convertida em uma forma adequada para que a espécie química de interesse seja determinada.

Medida

Obtenção de dados analíticos a partir de medidas na amostra pré-tratada.

Calibração

Obtenção de dados analíticos a partir de padrões para calibração (soluções ou materiais sólidos) preparados adequadamente.

Avaliação

Interpretação dos resultados obtidos a partir das operações feitas incluindo o controle de qualidade analítica por um procedimento adequado.

Ação

O resultado analítico será usado para uma decisão com respeito ao problema original.

Erros sistemáticos no preparo de amostras

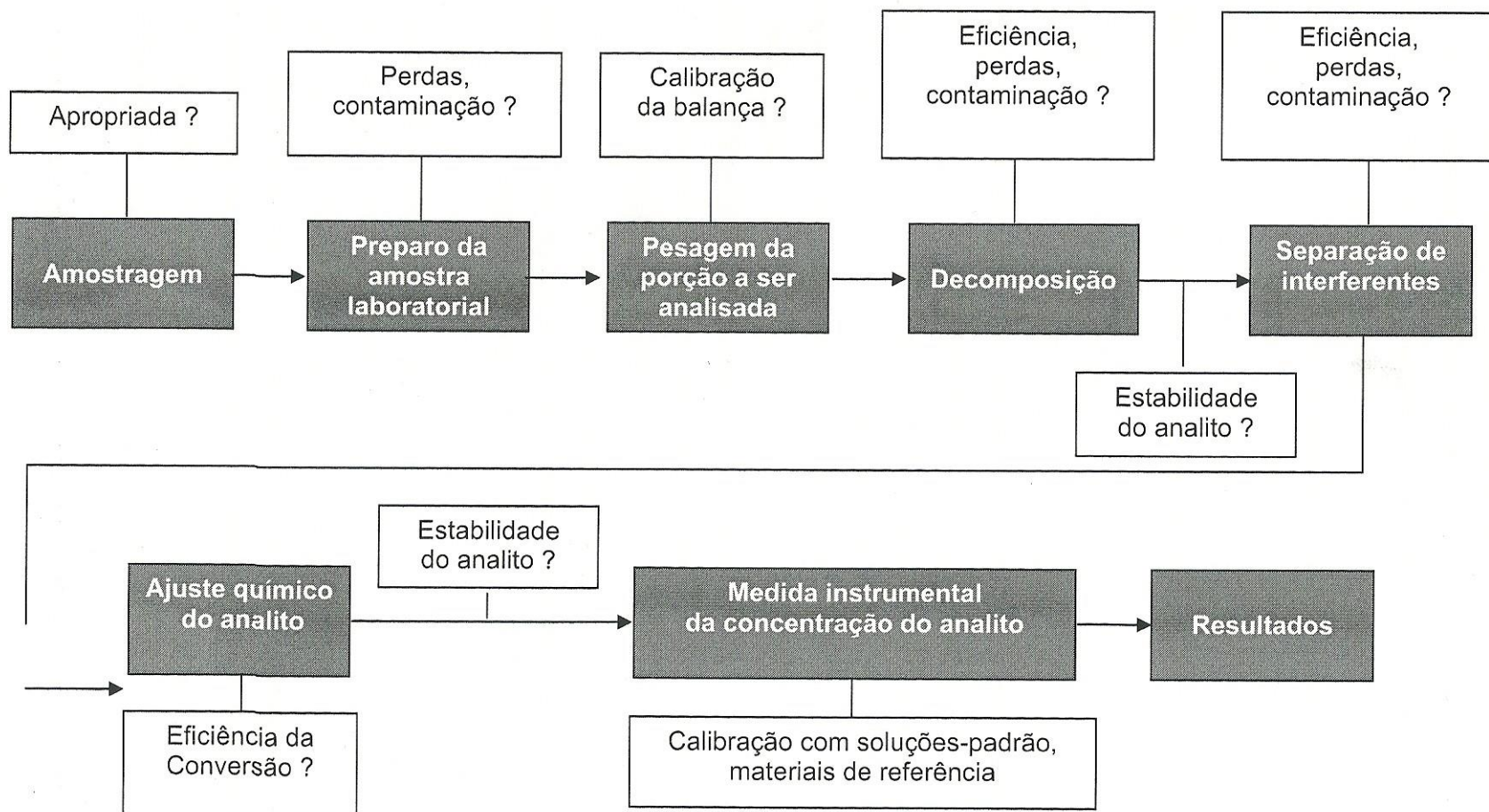
Segundo Tölg e Tschöpel (1994), os erros, denominados sistemáticos, são devidos, principalmente, à **insuficiente qualificação dos analistas** e/ou à **inadequada infraestrutura laboratorial**, tornando impossível o estabelecimento de qualquer estratégia para o ótimo desempenho de um método analítico.

“A confiabilidade de um resultado depende mais de quem o produz do que como é obtido. Não existem maus métodos, mas apenas maus analistas que não atentam para as suas próprias limitações.” (Abbey, 1981)

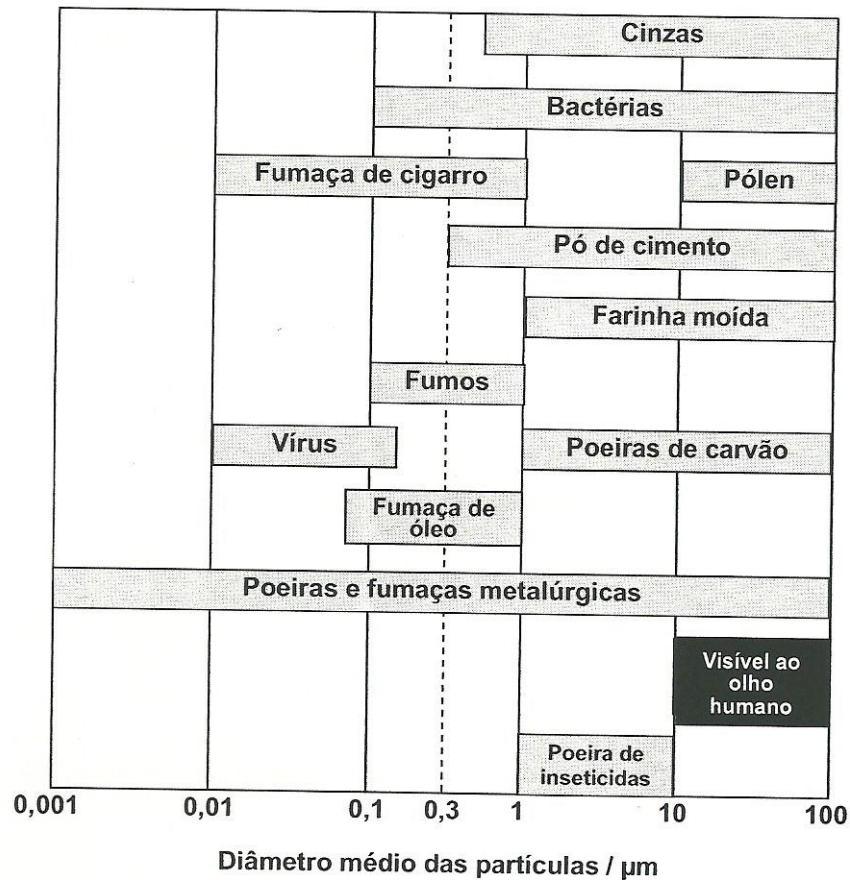
Erros sistemáticos – diferentes etapas da seqüência analítica

- Amostragem inapropriada, manuseio da amostra e armazenamento, homogeneidade inadequada;
- Contaminação da amostra e/ou solução da amostra por ferramentas, aparelhos, frascos, reagentes e poeira durante o procedimento analítico;
- Efeitos de adsorção e dessorção nas paredes internas dos frascos e fases sólidas de diferentes materiais (filtros, colunas, precipitados);
- Perdas de elementos e compostos por volatilização;
- Reações químicas incompletas ou indesejáveis, como mudança do estado de oxidação, precipitação, troca iônica, formação de complexos;
- Influências da matriz na geração do(s) sinal(is) analítico(s);
- Calibração e avaliação incorretas, como resultado do uso de padrões inapropriados, soluções padrão instáveis, funções matemáticas falsas, por exemplo.

Erros e incertezas na seqüência analítica



Erros por contaminação



Contaminantes do ar

Cosmético	Elementos presentes na composição
Baton	Bi, Fe, Mg, Mn, Ti e Zn
Sombra para olhos	Al, Bi, Cr, Fe, Mg, Mn, Si e Ti
Rouge ("Blush")	Ca, Fe, Mg, Si e Ti
Máscara	Al, Cr, Fe, Mg, Na e Ti
Pós faciais	Bi, Ca, Fe, Mg, Si, Ti e Zn
Base	Al, Fe, Mg, Na, Si, Ti e Zn

Contaminantes presentes na pele

Contaminação por reagentes e soluções

Os brancos, devidos aos reagentes, podem ser diminuídos consideravelmente, utilizando-se quantidades mínimas de reagentes de alta pureza, os quais podem ser encontrados no comércio ou purificados no próprio laboratório. A água é, reconhecidamente, o reagente ou o solvente que pode contribuir para a ocorrência de altos valores de brancos.

Água ultra pura é um pré-requisito indispensável para a diminuição dos brancos, podendo ser obtida em volumes razoáveis com a combinação de sistemas de purificação, sendo um para o tratamento primário da água bruta (destilação, osmose reversa ou troca iônica) e outro para o tratamento desta água pré-tratada (sistema fechado com recirculação através de colunas de troca iônica ou destilação abaixo do ponto de ebulição em destiladores de quartzo).

Água - impurezas

Elemento	torneira	desionizada	destilada em quartzo
Al	57	0,10	<0,002
Br	95	0,10	-
Ca	55 000	1	<0,0003
Cd	0,70	<0,10	<0,007
Cl	14 100	1	<0,0004
Co	-	<0,10	0,02
Cr	-	<0,10	0,0002
Cs	0,02	-	<0,00001
Cu	-	0,20	<0,002
F	1,40	-	<0,0002
Fé	-	0,20	<0,0005
Hg	-	<1	-
I	9,40	-	<0,001
K	28 000	0,04	<0,0001
Mg	10 400	0,30	<0,0002
Mn	2,20	0,05	<0,0005
Mo	-	0,02	-
Na	8100	0,03	<0,0002
Ni	30	<0,1	<0,0002
P	43	0,004	<0,0003
Pb	8,50	0,10	<0,003
Rb	10	-	<0,001
S	14100	4	<0,0003
Sb	0,60	<0,50	<0,002
Se	3,30	-	-
Si	4900	0,50	-
Sn	0,60	0,10	<0,004
Sr	11000	0,06	<0,007
Th	-	-	<0,0002
Ti	-	<0,1	-
Tl	-	-	<0,0001
V	18,50	<0,1	0,40
Zn	5,60	<0,1	<0,002

A produção da água deverá sempre ser conduzida em ambiente com Classe de limpeza apropriada.

A qualidade da água, como reagente, é definida pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*), CAP (*College of American Pathologists*) e ISSO® 3696/BS 3997 como Tipo I, Tipo II, Tipo III ou Tipo IV, em função da condutância específica ($\mu\text{mhos.cm}^{-1}$), da resistividade ($\text{M}\Omega.\text{cm}$), do teor de silicato (mg.l^{-1}), contagem de bactérias e pH.

Para fins de tratamento, um sistema que produz água de altíssima pureza deverá atender aos critérios para o Tipo I, com resistividade $\geq 18\text{M}\Omega.\text{cm}$.

A resistividade maior que $18,2\text{M}\Omega.\text{cm}$ é uma indicação da qualidade, mas não é, necessariamente, um atestado de água de altíssima pureza.

Acondicionamento da amostra

Em princípio, nenhum material é absolutamente resistente a uma solução, mesmo que somente água entre em contato com o mesmo.

Cada elemento presente no material será encontrado na solução em maior ou menor quantidade, e esta quantidade dependerá do material, do tempo de contato e da temperatura.

Deve evitar que processos físicos, químicos e biológicos alterem a composição da amostra.

Processos físicos: volatilização, adsorção e dessorção em superfícies

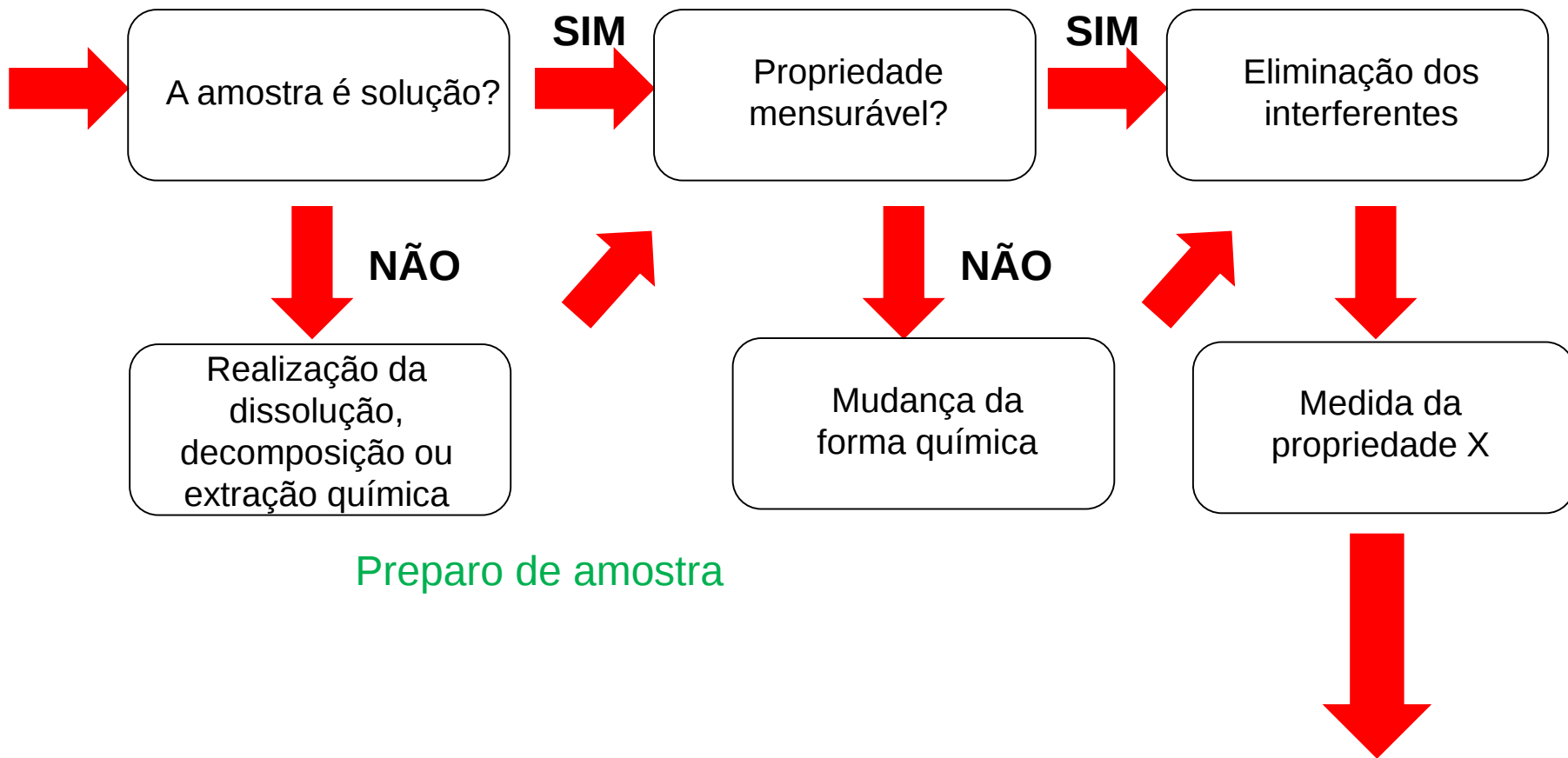
Processos químicos: reações fotoquímicas, oxidações, precipitações

Processos biológicos: reações enzimáticas, biodegradação

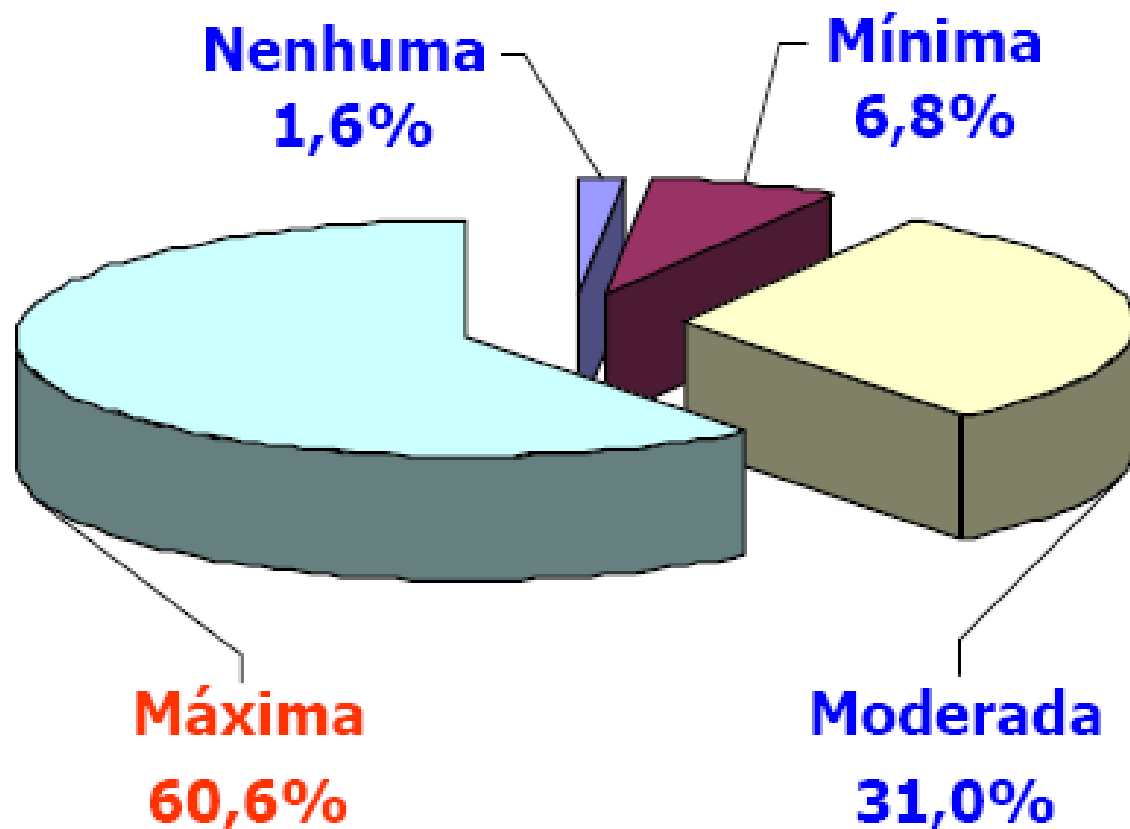
ENTRETANTO não há como manter a integridade de uma amostra indefinidamente.

Parâmetro	Preservação	Frasco	Validade
pH e temperatura	—	—	Imediatamente <i>in situ</i>
Br ⁻ , Cl ⁻ e F ⁻	—	Plástico ou vidro	Até 28 dias
Cl	—	Plástico ou vidro	Imediatamente <i>in situ</i>
I ⁻	Refrigeração em 4 °C	Plástico ou vidro	Até 24 horas
NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	Refrigeração em 4 °C	Plástico ou vidro	Até 48 horas
S ²⁻	Refrigeração em 4 °C, adição de ZnAc ₂ e NaOH até pH 9	Plástico ou vidro	Até 7 dias
Metais dissolvidos	Filtrar <i>in situ</i> , acidificar (pH 2) com HNO ₃	Plástico	6 meses
Metais totais	acidificar (pH 2) com HNO ₃	Plástico	6 meses
Cr(VI)	Refrigeração em 4 °C	Plástico	24 horas
Hg	acidificar (pH 2) com HNO ₃	Plástico	28 dias
Carbono orgânico	Refrigeração em 4 °C, adição de H ₃ PO ₄ até pH 2	Plástico ou vidro âmbar	28 dias
PCBs	Refrigeração em 4°C	Vidro ou teflon	7 dias para extrair, 40 dias depois
DBO e DQO	Refrigeração em 4°C	Plástico ou vidro	48 e 28 h (respectivamente)

Em posse da amostra



A importância do preparo de amostras nos métodos analíticos

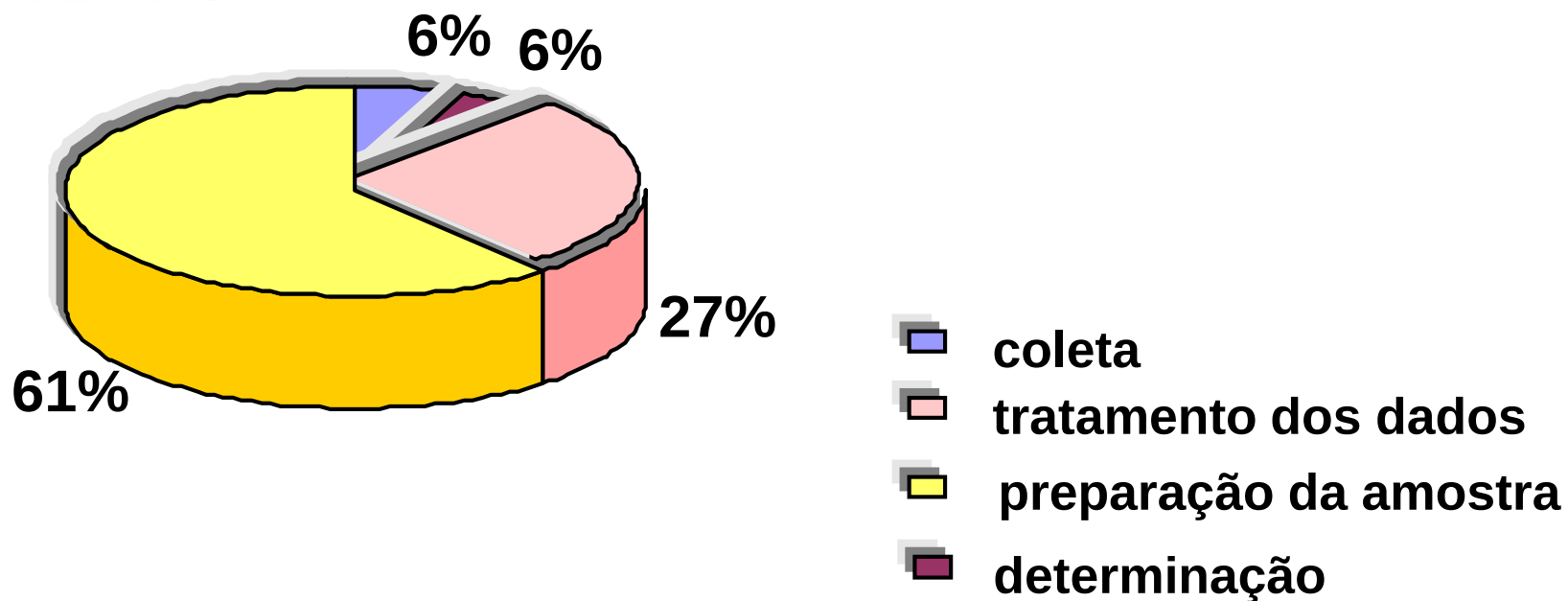


http://www.sampleprep.dug.edu/dir/why_sp_1.html

Adaptado de Ronald E. Major "An overview of sample preparation", LC-GC, v9, n1, 1991
Francisco J. Krug "VI Workshop sobre preparo de amostra, 2004"

Tratamento da amostra

TEMPO



http://www.sampleprep.dug.edu/dir/why_sp_1.html

Adaptado de Ronald E. Major "Na overview of sample preparation", LC-GC, v9, n1, 1991
Elizabeth de Oliveira "Preparação de amostra", IQ/USP, São Paulo

Como escolher o método de tratamento da amostra?

- Elementos ou compostos a serem determinados
- Faixas de concentração
- Tipo, composição e homogeneidade da amostra
- Quantidade de amostra disponível para análise
- Quantidade de amostra necessária para as determinações
- Exatidão, precisão, seletividade e limite de detecção
- Requisitos especiais: local da análise, controle na produção
- Aspectos restritivos, custos, tempo disponível, espaço, analista

Tipos de amostra

- ▶ Estado físico das amostras:
 - ✓ Sólido
 - ✓ Líquido
 - ✓ Gasoso

- ▶ Amostras líquidas para a determinação elementar
 - ✓ Diluição com água ou solvente adequado (depende da técnica)

- ▶ Amostras sólidas
 - ✓ Análise direta
 - ✓ Exigem um pré-tratamento mais elaborado

- ▶ Amostras gasosas
 - ✓ Amostragem é crítica

Tratamentos preliminares

Em geral, a maioria das amostras requer etapas de pré-tratamento preliminares. Estas etapas preliminares são necessárias dependendo do estado em que as amostras são coletadas e, em alguns casos, podendo ser realizadas antes e/ou depois de serem entregues ao laboratório analítico.

A maioria destas operações envolve métodos predominantemente físicos, como lavagem, secagem, moagem, peneiramento, refrigeração, agitação magnética, ou simples polimento, dependendo do tipo de amostra.

SECAGEM: eliminação da umidade

- Aquecimento à 105°C em estufa comum; 60°C em estufa com circulação de ar (materiais biológicos)
- Acondicionamento sob vácuo, em dessecador (garante a conservação da amostra)
- Liofilização: congelamento seguido de vácuo com ou sem temperatura

MOAGEM: fragmentação da amostra com a diminuição do tamanho de partícula conforme conveniência do método.

-Diminuindo o tamanho das partículas aumenta-se a relação entre área superficial e volume de amostra, facilitando processos de dissolução, decomposição e de extração.

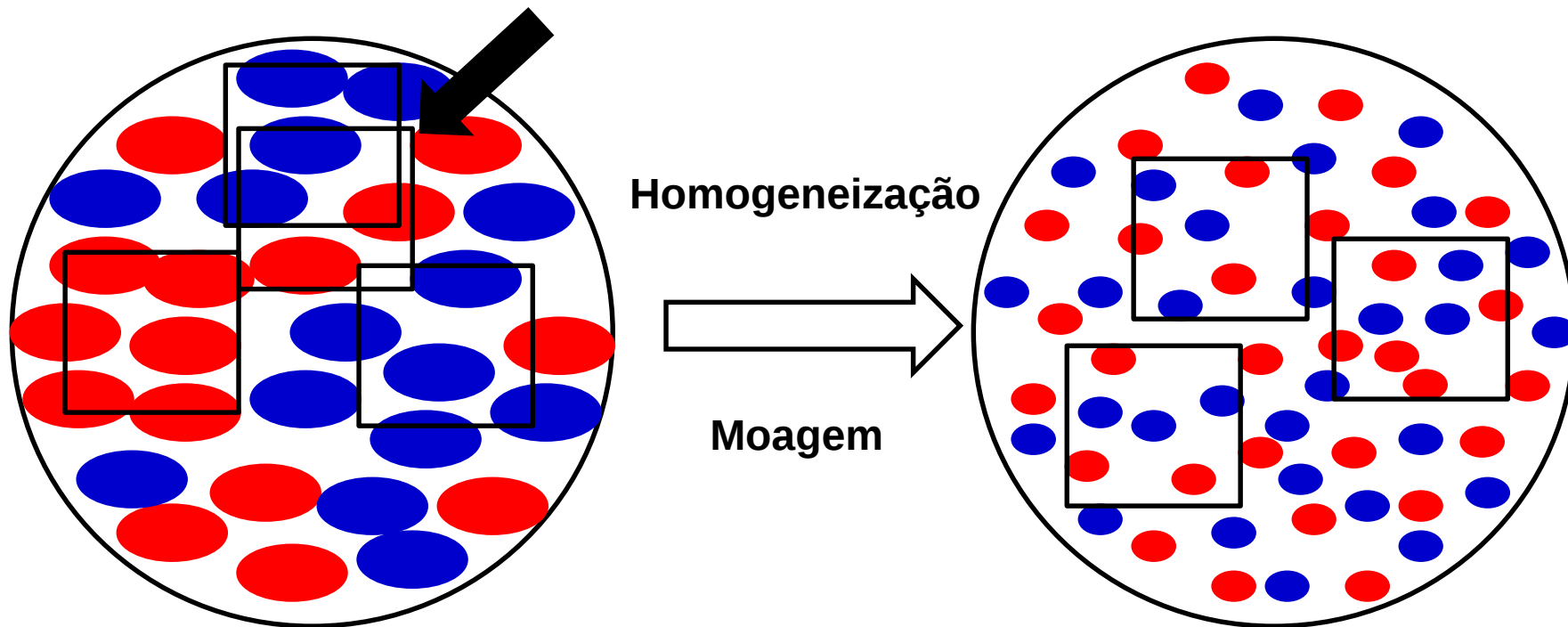
-Dependendo do método ou dos objetivos da preparação o tamanho das partículas deve ser controlado.

-A moagem das amostras pode ser promovida de diversas maneiras, como o esmagamento entre duas superfícies, fricção contra uma superfície, alteração e fragilização da estrutura.

-O tipo de moagem a ser empregado e o equipamento que será utilizado dependem, além do tipo de amostra, do objetivo do analista.

Homogeneização e moagem

Amostragem adequada



Britagem (minerais):

Consiste na primeira etapa da redução do tamanho da amostra, em geral, reduzindo para grãos de aproximadamente 1 a 5 mm.

Pulverização:

- A amostra será colocada na granulometria desejada.
- Manualmente, por meio de um grau com pistilo, construído em ágata, porcelana, quartzo, ferro ou outro material, dependendo do interesse e da análise que será realizada.

Atrito entre as
peças e a
amostra



Com sistemas automatizados....



Moinho de bolas

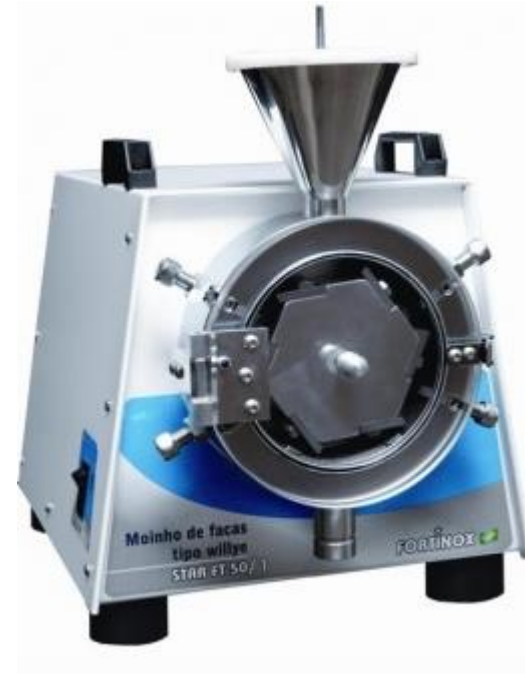


Com sistemas automatizados....



Pulverização de amostras com granulometria 2mm

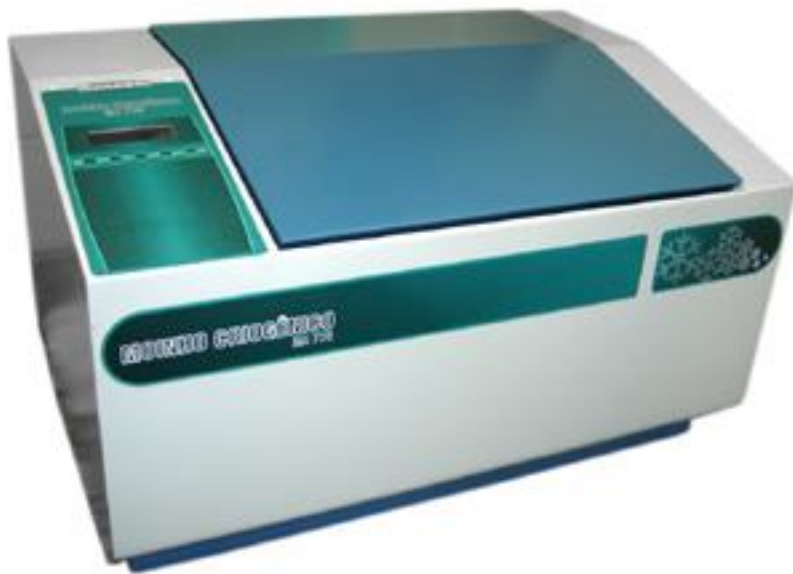
Moinho de facas



Moinho analítico - permite a moagem de materiais secos e com baixo teor de gordura



Com sistemas automatizados....



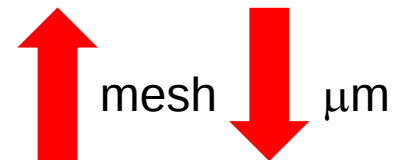
Moinho criogênico:

- operam a baixas temperaturas (nitrogênio líquido)
- exemplos de amostras: alimentação animal, alimentos, amostras de lixo, cabelo, comprimidos, lã, lodo de efluentes, madeira, ossos, papel, partes de plantas, plásticos, produtos químicos, sementes oleaginosas, solos, têxteis, tecidos, entre outros.

PENEIRAMENTO: é um dos métodos mais usados para avaliação e classificação da distribuição do tamanho das partículas.



US std Mesh	Tyler Mesh	ASTM (μm)
30	28	595
50	48	297
70	65	210
100	100	149
140	150	105
200	200	74
230	250	64
325	325	44
400	400	37
550	550	21



Preparo de amostras para determinações inorgânicas e orgânicas

DEPENDE DO TIPO DE TECNICA A SER USADA:

- *Técnicas aplicáveis a amostras sólidas, líquidas e suspensões*

- Análise por ativação neutrônica
- Fluorescência de raios-X
- Absorção atômica com forno de grafite

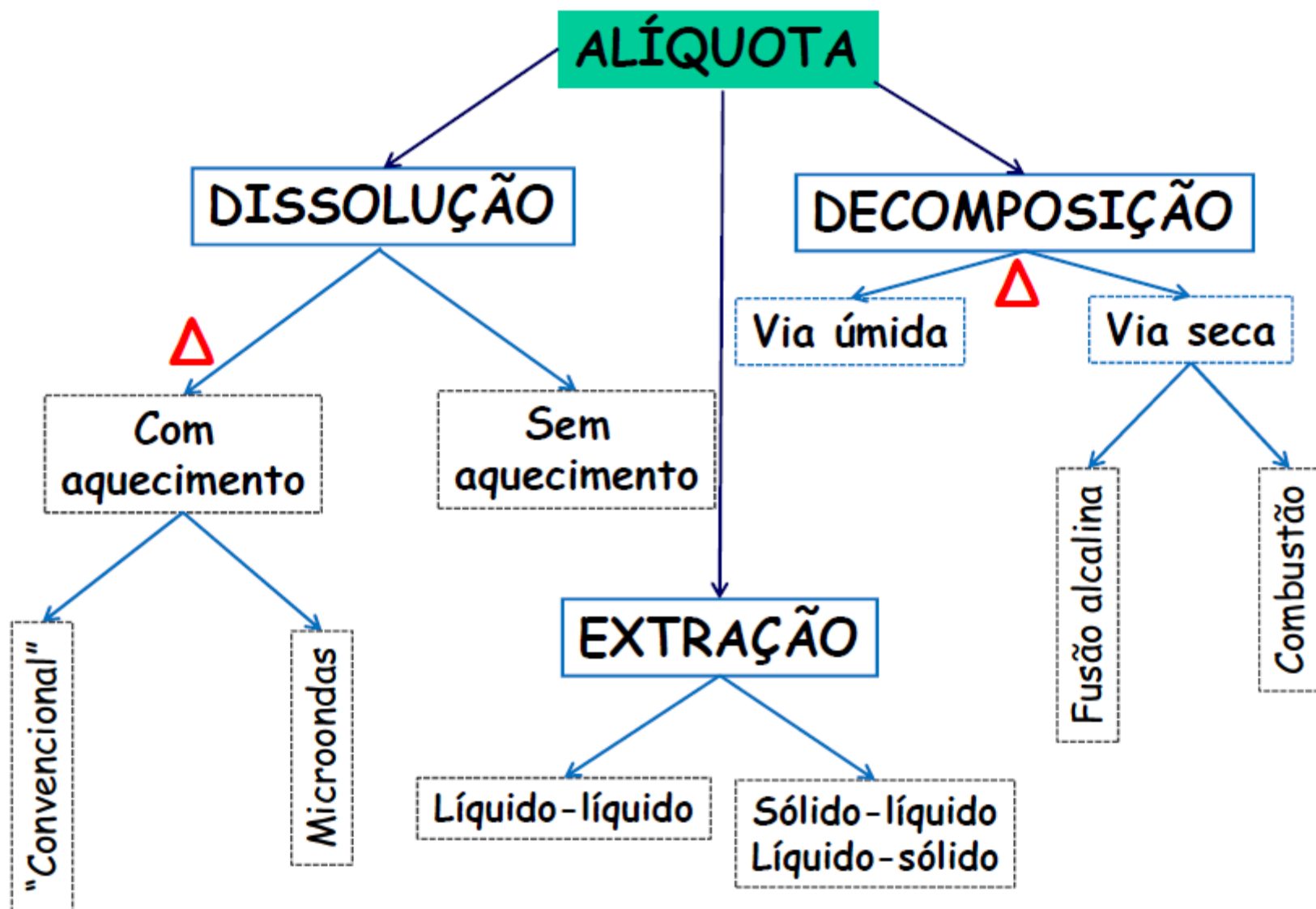
- *Técnicas aplicáveis a amostras sólidas*

- Espectrometria de emissão com arco ou faísca
- Análise elementar, CHN (e S)
- Emissão óptica em plasma induzido por “laser” (LIBS)

- *Técnicas aplicáveis a amostras líquidas (rotinas)*

- Demais técnicas espectrométricas
- Técnicas eletroanalíticas e de separação

O Preparo da Amostra



Definições

Dissolução:

Amostra sólida, líquida ou gasosa é dissolvida em um líquido adequado sob baixas temperaturas, envolvendo ou não reação química.

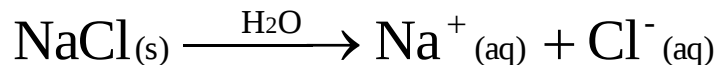
1. Dissolução direta em água ou solução aquosa sem mudança química
2. Dissolução em ácido, ou mistura de ácidos, com mudança química
3. Dissolução após fusão da amostra com fundente apropriado

Digestão, abertura, decomposição:

Conversão dos componentes de uma matriz em uma forma mais simples.

Exemplos - dissolução

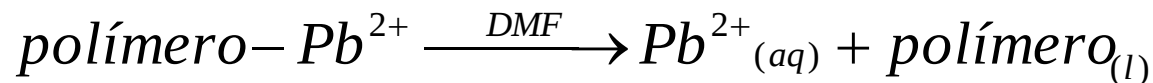
Amostra de sal de cozinha:



Amostra de calcário:

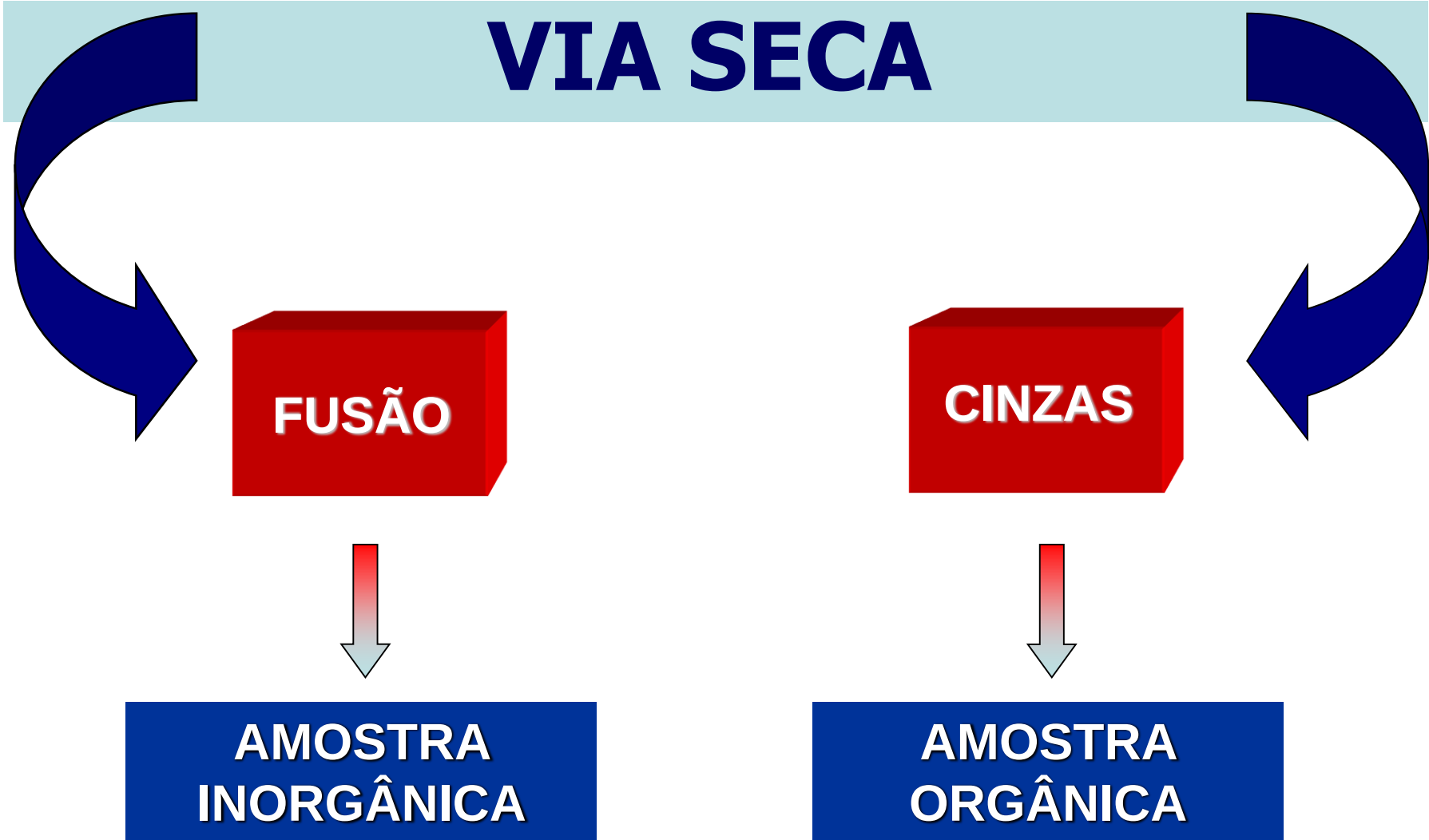


Amostra de plástico:

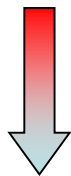


ATIVIDADE: Pesquisar um procedimento para a dissolução de uma LIGA METÁLICA como preparo prévio à análise química de sua composição.

VIA SECA



FUSÃO



**AMOSTRA
INORGÂNICA**

CINZAS



**AMOSTRA
ORGÂNICA**

VIA ÚMIDA

```
graph TD; A[VIA ÚMIDA] --> B[SISTEMA ABERTO]; A --> C[SISTEMA FECHADO]; B --> D[AMOSTRA INORGÂNICA e AMOSTRA ORGÂNICA]; C --> D;
```

**SISTEMA
ABERTO**

**SISTEMA
FECHADO**

**AMOSTRA INORGÂNICA
e
AMOSTRA ORGÂNICA**

Fusão

Aplicação:

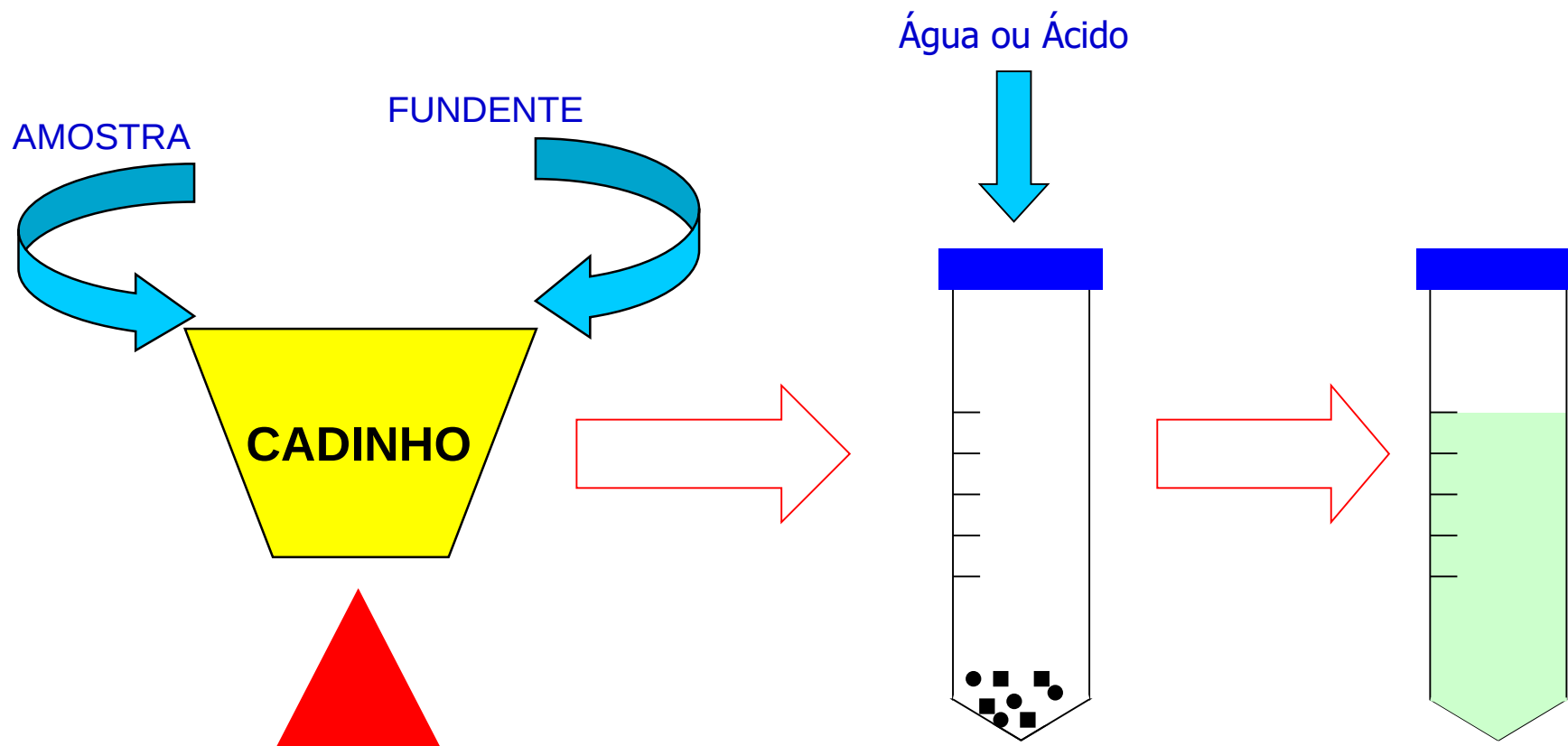
- Materiais que não são dissolvidos em ácidos minerais concentrados à quente, ou que são atacados lentamente ou parcialmente.
- Materiais que formam soluções ácidas instáveis, apresentando componentes com tendência a precipitar.

Amostras:

- Cimentos
- Aluminatos
- Silicatos
- Minérios de Ti e Zr
- Minerais mistos de Be, Si, Al
- Resíduos insolúveis de minérios de ferros
- Óxidos de cromo, silício e ferro
- Óxidos mistos de tungstênio, silício e alumínio

Fusão

Reação heterogênea, realizada em altas temperaturas, entre um fundente e o material da amostra. Como resultado deste procedimento, um mineral original ou fases refratárias são convertidas em formas sólidas diferentes que são facilmente dissolvidas em ácidos, bases ou em água.



Fusão

► Alguns fundentes

- ✓ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (1000°C a 1200°C)
- ✓ Na_2CO_3 (P.F. 851°C)
- ✓ K_2CO_3 (P.F. 891°C)
- ✓ NaKCO_3 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$ 1:1 P.F. 712°C)
- ✓ NaOH (P.F. 318°C)
- ✓ KOH (P.F. 360°C)
- ✓ Na_2O_2

Fusão – característica geral

- ▶ Amostra finamente moída
- ▶ Amostra + Fundente (1:2 até 1:50 em massa)
- ▶ Cadinho Ni, Pt, porcelana, Fe, grafite,....
- ▶ Temperatura de aquecimento (1200°C)
- ▶ Solidificação
- ▶ Solubilização em água ou ácido diluído

Alguns exemplos de fusão

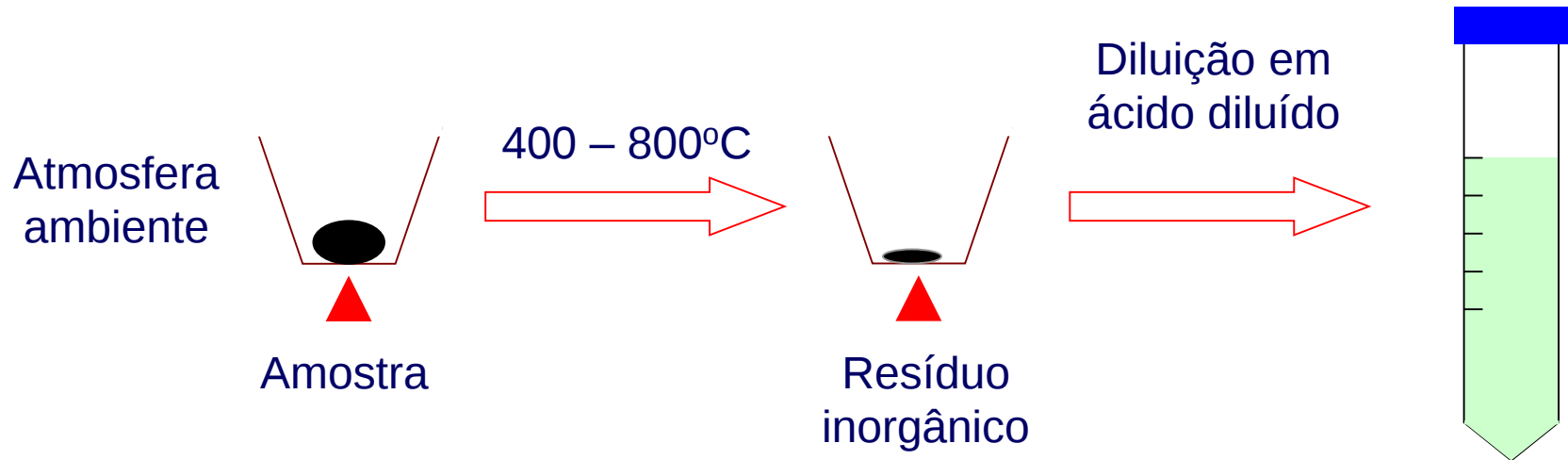
Amostra	Massa fundente	Cadinho	T / °C	Tempo / min
500mg silicatos	3-4g NaOH	Ni	500	30
2g bauxita	5-10g KOH	Ag	400-450	5-10
0,2g escórias	9g LiBO ₂	Pt-Au	900	10
2g Al ₂ O ₃	9g H ₃ BO ₃ + Li ₂ CO ₃	Pt	1000	60
0,5g cromita	7g Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ CO ₃	Pt	1100	20

Decomposição por combustão

- ✓ Natureza orgânica
- ✓ Forma inorgânica simples
- ✓ A amostra original não é adequada para análise direta (formação de complexos, emulsões, precipitados, coloração, heterogeneidade)
- ✓ Métodos de decomposição:
 - Tubo de combustão (C, H, N)
 - Via seca em fornos tipo mufla (geral)
 - Decomposição em baixas temperaturas
 - Frasco de combustão de Schöniger (geral)
 - Bomba de combustão (geral)
 - Combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado

Decomposição em tipo mufla (sistema aberto)

PRINCÍPIO: Queima da fração orgânica da amostra com o oxigênio do ar, obtendo-se um resíduo inorgânico na forma de cinza solúvel em ácido diluído.



☹ $\uparrow T \rightarrow$ Perdas por volatilização

☹ $\downarrow T \rightarrow$ Baixa eficiência na decomposição

Decomposição por via seca

Vantagens	Desvantagens
Relação entre massa de amostra e volume final muito flexível	Perdas de elementos por volatilização
Requer pouca atenção do operador	Perdas de amostra por projeção
Não requer ácidos concentrados	Alto risco de contaminação
Não requer capelas especiais	Fusão alto teor de sólidos
Solução final compatível com o método de detecção	

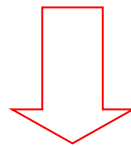
Frasco de combustão com oxigênio (sistema fechado)

Evita perda de espécies voláteis, pois promove a volatilização quantitativa dos elementos de interesse e recuperam-nos como produtos voláteis da fase gasosa

Sistema fechado!

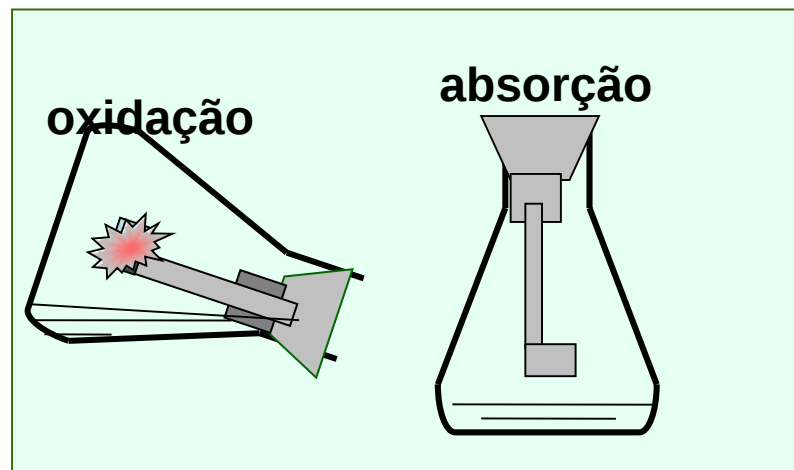
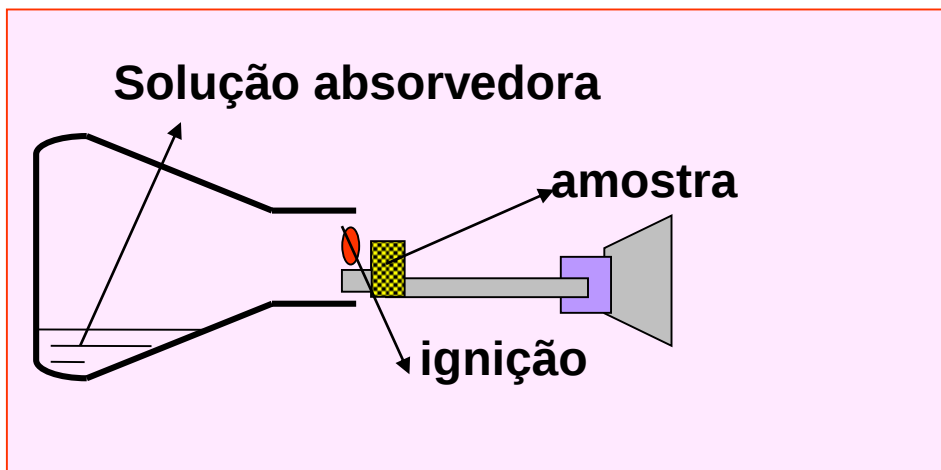
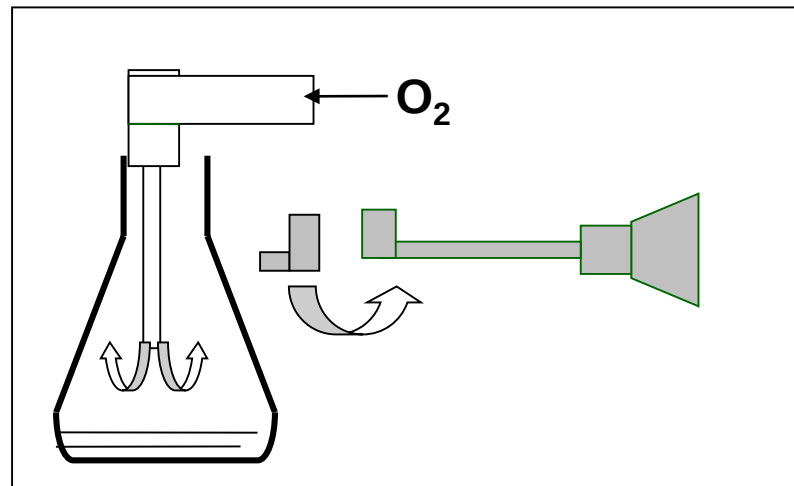
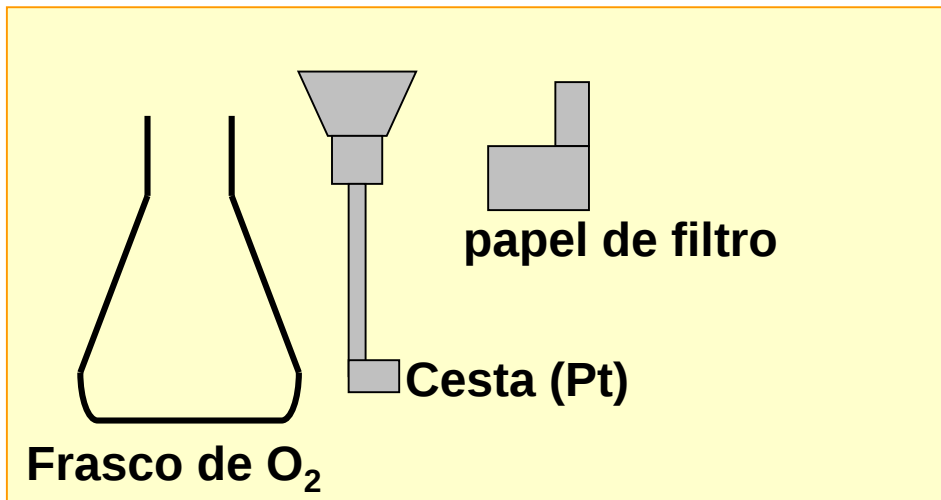
1892- Hempel - macroanálise

1955 - Schöniger - amostras pequenas



Frasco de combustão de Schöniger

Frasco de combustão de Schöniger



Frasco de combustão de Schöniger

- ▶ Elementos determinados: F, Cl, Br, I, Hg
- ▶ Volume do Frasco:
 - ✓ 2000 – 10000 mL ($m = 1 - 10 \text{ g}$)
 - ✓ 10 mL ($m = 2 - 30 \text{ }\mu\text{g}$)

VANTAGENS

- ☺ Rapidez
- ☺ Baixo risco de perda e contaminação (sistema fechado)
- ☺ Baixo custo

LIMITAÇÕES

- ☹ Oxidação incompleta da amostra
- ☹ Pode haver produção de fuligem
- ☹ Teor de umidade da amostra deve ser inferior a 3%

Decomposição por via úmida

- A decomposição de materiais orgânicos ou biológicos por via úmida implica em aquecimento da amostra na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes, ou mistura de um ácido oxidantes com peróxido de hidrogênio.
- Torna-se possível oxidar completamente a maioria das amostras, deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples e apropriadas para análise, se os ácidos forem suficientemente oxidantes, e se o aquecimento for feito a temperaturas elevadas durante um período de tempo adequado.
- Os ácidos com propriedades oxidantes usados na decomposição por via úmida de amostras orgânicas ou biológicas são o HNO_3 , H_2SO_4 e HClO_4 .
- Estes podem ser usados individualmente (exceto HClO_4) ou combinados uns com os outros.

Decomposição por via úmida

- É particularmente útil para a determinação de baixas concentrações de elementos em vários tipos de amostra, porque muitos analitos de interesse são convertidos em cátions inorgânicos simples não voláteis, que permanecem em meio ácido.
- A principal vantagem de decomposições por via úmida, com relação à maioria dos métodos de decomposição por via seca, são as menores temperaturas empregadas, o que diminui os riscos de perdas por volatilização.

Histórico

- Digestão por via úmida com ácidos oxidantes: preparo mais comum
- Maioria dos métodos utilizados atualmente: século 19 (origem)

1800 – Berzelius: tubos de ensaio e cadinhos de Pt

1831 – Berzelius: conversão de SiO_2 a SiF_4 com HF

1834 – Henry e Zeise: determinação gravimétrica de S como SO_4^{2-} em amostras orgânicas digeridas com água régia

1838 – Duflos: primeiro reagente para digestão por via úmida publicado: ácido clórico ($\text{HCl} + \text{KClO}_3$)

1841 – Danger e Flandin: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ para material orgânico

1860 – Carius: HNO_3 conc. sob alta pressão e temperatura em frascos fechados

1883 – Kjeldhal: ebulição com H_2SO_4 em sistema aberto

1884 – Classen e Bauer: uso de H_2O_2

1893 – Stcherbak: uso de H_2O_2 em altas temperaturas

1955 – Polley e Miller: mistura de 50 % $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ conc. como mais poderoso reagente oxidante

1961 – Sansoni: redescoberta do alto poder oxidante dos radicais $\text{OH}^\cdot$ (reagente de Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) permitiram temperaturas de digestão abaixo de 110°C .

Via úmida

Técnica de digestão	Reagentes	Aplicações
Sistemas abertos • Aquecimento convencional • Aquecimento por microondas • Digestão UV	HNO_3 , HCl , HF , H_2SO_4 , HClO_4 , H_2O_2 HNO_3 , HCl , HF , H_2SO_4 , HClO_4 , H_2O_2 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2	Inorg./Org. Inorg./Org. água/susp.
Sistemas fechados • Aquecimento convencional • Aquecimento por microondas • Digestão por vapor ácido	HNO_3 , HCl , HF , H_2O_2	Inorg./Org.
Sistemas em fluxo • Aquecimento convencional • Aquecimento por microondas • Digestão UV	HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2	Inorg./Org. Inorg./Org. água/susp.

Sistemas abertos

Uma das técnicas mais antigas de preparo e método de decomposição mais comum em laboratórios

- Baixo custo
- Análises de rotina
- Maior velocidade analítica se comparada à digestão via seca
- Segurança
- Limitações impostas pela temperatura de ebulição dos ácidos
- Amostras com alto teor de gordura e proteínas não são digeridas completamente
- Falta de controle da energia depositada na amostra
- Maior risco de contaminação
 - Ar
 - Reagente utilizados (grande volume) e frascos (grande área)
 - Perdas por volatilização

Aquecimento convencional

- ✓ Bico de Bunsen, placa de aquecimento, banho de areia, bloco digestor
- ✓ Temperatura fixa ou programa de aquecimento



Sistemas fechados

Efeito sinérgico entre temperatura e pressão: temperaturas acima do ponto de ebulição do ácido

- Digestão completa (ou quase)
- Menor perda por volatilização
- Digestão à baixa pressão

☐ < 20 bar

☐ $T < 180^{\circ}\text{C}$

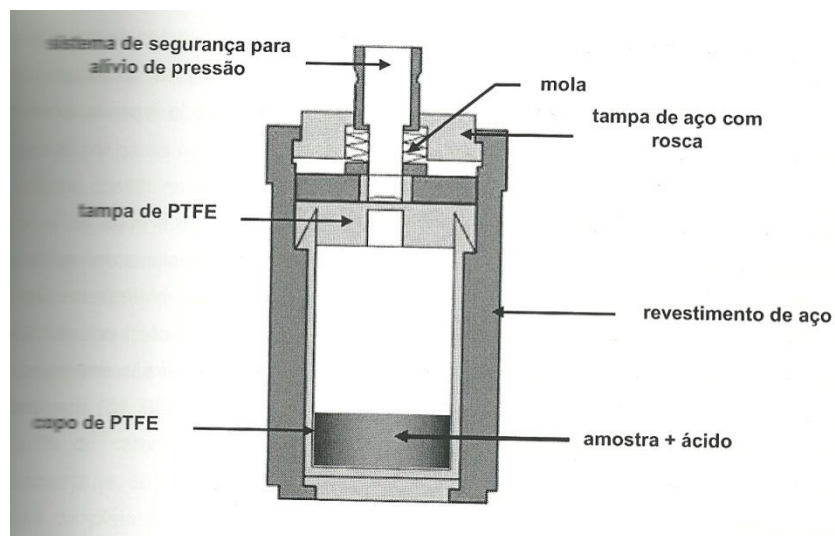
- Digestão à alta pressão

☐ Pressão pode chegar acima de 70 bar

☐ Temperatura pode exceder 300°C

- Desvantagens: tempo longo para aquecimento e resfriamento dos frascos de digestão, tamanho da amostra reduzido e impossibilidade de checar o progresso da digestão

Sistema de decomposição
pressurizado com aquecimento
convencional



Bomba para digestão

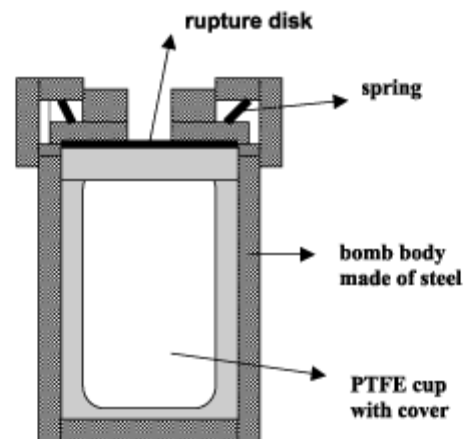


Figure 1. Scheme of Tölg's PTFE bomb for sample preparation.

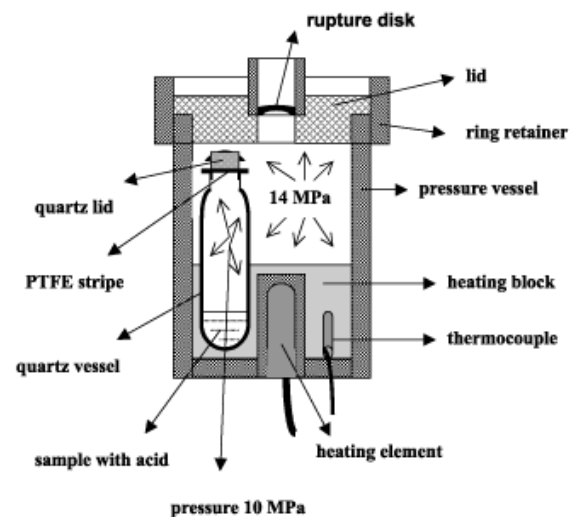


Figure 2. Scheme of Knapp's High Pressure Asher for sample preparation.

USO DE FRASCOS DE POLIPROPILENO DESCARTÁVEIS NO PRÉ-TRATAMENTO DE AMOSTRAS DE ÁGUA PARA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO, COBRE E MERCÚRIO POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA

Eduardo M. Richter[#], Claudimir L. do Lago e Lúcio Angnes*

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-900 São Paulo - SP, Brasil

Recebido em 6/6/05; aceito em 2/9/05; publicado na web em 6/3/06

UTILIZATION OF DISPOSABLE POLYPROPYLENE FLASKS FOR PRE-TREATMENT OF WATER SAMPLES FOR DETERMINATION OF LEAD, COPPER AND MERCURY BY SQUARE WAVE VOLTAMMETRY. In this work a simple and versatile procedure is described for treating water samples using small polypropylene (PP) vials (4 mL) for determining heavy metals by square wave voltammetry (SWV). This procedure involves treatment with nitric acid (0.2 mol L^{-1}) and boiling in a water-bath ($\sim 100^\circ\text{C}$). This process is completed after one hour and allows the pretreatment of several samples simultaneously. The accuracy was estimated using addition/recovery studies and certified water sample analysis, yielding an agreement near to 100%.

Keywords: sample pretreatment; water analysis; polypropylene vials.

Volume da amostra: 3 mL, acidificada com HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$

(volume total = 4 mL)

- Suporte metálico para tubos de ensaio dentro de um béquer (2 L).
- Aquecimento (banho-maria) em bico de Bunsen sob ebulição ($\sim 100^\circ\text{C}$) durante 1 h.



Figura 1. Imagem de um tubo de polipropileno utilizado no pré-tratamento das amostras

Principais ácidos

Ácido Nítrico

- Mais comum na oxidação de matrizes orgânicas.
 - Dissolve a maioria dos metais para formas solúveis de nitratos metálicos
 - Poder oxidante - elevado com aumento da temperatura e pressão e mistura com outros ácidos
 - Ácido “concentrado” - 65 a 69% HNO_3 (fumegante)
 - Ponto de ebulição: 122°C
 - Al, B e Cr - reagem com HNO_3 formando óxidos insolúveis
 - Ca, Mg, Fe, Se e As - formam óxidos com HNO_3 concentrado, dissolvidos em soluções mais diluídas
 - HNO_3 : conteúdo orgânico é parcialmente oxidado baixo de 200°C (aumentar o tempo de digestão ou quantidade de HNO_3 : ineficiente).
- Entre 220 e 250°C: baixa % de RCC.

Ácido Clorídrico

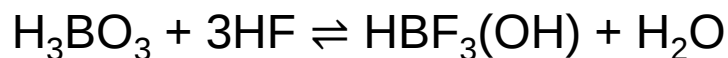
- HCl concentrado - aproximadamente 12 mol L^{-1} .
- Ponto de ebulição: 110°C .
- Quando aquecido, $\text{HCl}_{(g)}$ é liberado e forma-se uma mistura azeotrópica (6 mol L^{-1})
- Não oxidante, fracas propriedades redutoras durante a dissolução.
- A maioria dos metais formam cloretos metálicos solúveis. Exceções: AgCl, HgCl e TiCl - insolúveis e PbCl_2 - fracamente solúvel.
- Solubilização de boratos, carbonatos, sulfetos, fosfatos e alguns óxidos
- Frequentemente misturado a outros ácidos para dissolução - mais comum, com HNO_3 (mistura HCl: HNO_3 na proporção 3:1 - água régia).

Ácido Sulfúrico

- Conc. comercial: contém aproximadamente 98% H_2SO_4 ;
- Ponto máximo de ebulição: 339°C (mais elevado entre os ácidos minerais principal vantagem);
- Cuidados devem ser tomados quando da utilização de frascos de Teflon
- Ácido forte que, quando aquecido, é capaz de oxidar grande número de metais;
- Tem propriedade desidratante;
- Sulfatos - pouco voláteis e solúveis em H_2O (exceções: CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 e PbSO_4);
- Metais em estado de oxidação mais elevados (Cr^{3+} , Al^{3+}): formam sulfatos duplos com KSO_4^- , de difícil solubilização. Apesar de indicado para determinação de N e P em plantas, não recomendado quando se deseja determinar Ca, Cr ou Al.
- Devido à viscosidade, problemas de transporte em ICP.
- Adição de eletrólito inerte (Na_2SO_4 , K_2SO_4): aumento do ponto de ebulição

Ácido Fluorídrico

- Não oxidante - reatividade baseada em sua forte natureza complexante.
- Concentrado: 36% HF
- Ponto de ebulição: 112°C.
- Utilizado em análises inorgânicas - um dos poucos ácidos a dissolver silicatos.
- Forte poder complexante - aumenta a solubilidade e estabilidade de diversos metais.
- Formação de fluoretos metálicos solúveis. Exceções: alcalinos terrosos, lantanídeos e actinídeos.
- Necessária a utilização de H_3BO_3 para complexar o F livre após digestão da amostra (10 a 50 x)



Ácido Perclórico

- HClO_4 “concentrado” - 72% (ponto de ebulição: 203°C).
- Pouco poder complexante - quando aquecido, disponibiliza a maioria dos metais em seu estado de oxidação mais elevado.
- Não oxidante quando frio, porém torna-se fortemente oxidante quando aquecido.
- Extremamente perigoso em concentrações superiores a 72%.
- Devido a sua reatividade extremamente rápida com matrizes orgânicas (algumas vezes explosiva) - normalmente misturado com HNO_3 - permitindo o controle da decomposição do material orgânico.
- Microondas ou sistemas fechados a altas pressões - cuidados devem ser redobrados.

Outros reagentes: peróxido de hidrogênio

- Encontrado nas concentrações 30 - 50%.
- Pode reagir de forma explosiva com materiais orgânicos.
- Propriedades oxidantes aumentam com o aumento da acidez.
- Utilizado no final da digestão (para aumento da segurança).
- Produto final é água.
- Ponto de ebulição: 203°C.
- Disponível em forma altamente pura

Outros reagentes: reagente de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$)

- H_2O_2 não é eficiente para certos contaminantes refratários: aromáticos clorados e cianetos
- Reação com sais de Fe^{2+} (e/ou UV): formação de radicais $OH\cdot$ oxidantes (E° : 2,8 V). Etapa limitante da reação.
- Oxidação de compostos orgânicos (RH) por remoção de prótons e produção de radicais orgânicos ($R\cdot$) e Fe^{3+} .
- Pressão atmosférica, temperatura ambiente, experimental simples
- Pequenas quantidades de Fe^{2+}
- pH: entre 3 – 5
- Razão Fe: H_2O_2 1: 5
- Etapa complementar de digestão

Misturas de reagentes

Reagente	Sistema / matriz da amostra	Observações
HNO_3	frascos abertos/fechados amostras orgânicas	Fácil de ser purificado nitratos de metais solúveis
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	frascos abertos/fechados amostras orgânicas	
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$	frascos abertos/fechados amostras orgânicas	possibilidade de volatilização de Se, Hg, As, Ge, etc
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	frascos abertos amostras orgânicas	rápida decomposição; perdas de Pb devido a co- precipitação com CaSO_4 ; perdas de Se, Hg, As, Ge, etc.
HClO_4	frascos abertos	perigo de explosão!
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$	frascos abertos	perigo de explosão!
$\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$	frascos abertos proteína, carboidratos, gordura não !	menos explosivo: não há perda de Pb

Misturas de reagentes

Reagente	Sistema / matriz da amostra	Observações
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$	frascos abertos; universal	não há prigo de explosão se a temperatura for corretamente controlada; possíveis perdas por volatiização de Se, Hg, As, Ge, Sb, Au, Fe, etc.
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ (reagente de Fenton)	frascos abertos; materiais biológicos exceto óleos e gorduras	queima devido a formação de radicais OH; T decomposição= 100°C; pequeno perigo de perdas por volatilização; aplicável a grandes massas de amostras (até 1 kg)

Misturas de reagentes

Reagente	Sistema / matriz da amostra	Observações
$\text{HClO}_3 + \text{HNO}_3$	frascos abertos; materiais biológicos	não há perigo de explosão; T decomposição 170°C ; não há perdas por volatilização
$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$	frascos abertos/fechados	água régia - extração
HF	frascos abertos/fechados; silicatos	
$\text{HF} + \text{HNO}_3$ $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HCl}$	frascos abertos/fechados; materiais orgânicos e silicatos	adição de ácido bórico para mascarar HF e dissolver os fluoretos precipitados

$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3): água régia. HNO_3 oxida $\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$ e NOCl

Eficiência: 10 a 20 minutos após a mistura.

$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (3:1): água régia invertida (Lefort).

Amostra – ácido - técnica

Material/matriz/amostra	Ácido	Técnica de Digestão
água	H ₂ O ₂ , HNO ₃	Radiação UV
carvão	HNO ₃ , HCl, HF	Aberto ou fechado
catalisador	água régia	Aberto
água residuária	HNO ₃	Aberto, fechado ou em fluxo
material vegetal	HNO ₃ + H ₂ O ₂ + HF	Aberto ou fechado
clínicas	HNO ₃	Aberto ou fechado
marinha	HNO ₃	Aberto ou fechado
alimentos	HNO ₃	Aberto, fechado
bebidas	HNO ₃ , H ₂ O ₂	Aberto, fechado ou em fluxo
solos	Água régia + HF	Aberto ou fechado
sedimentos	Água régia + HF	Aberto ou fechado

Amostra – ácido - técnica

Material/matriz/amostra	Ácido	Técnica de Digestão
minérios	Água régia + HF	Aberto ou fechado
combustíveis e óleos	HNO ₃ , HCl	Aberto ou fechado
drogas e farmacêuticas	HNO ₃ , HCl	Aberto
metais ferrosos	HNO ₃ + (HF ou HNO ₃ ou H ₂ SO ₄)	Aberto
metais não-ferrosos	HCl ou HNO ou HF	Aberto
ligas	Água régia + HF	Aberto
aços	HCl + HNO ₃ , HClO ₄	Aberto
polímeros	HCl, HNO ₃ , HF, H ₂ SO ₄	Aberto ou fechado
cerâmicas	HNO ₃ , HCl, HF, H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	Aberto ou fechado
materiais compósitos	HNO ₃ , HCl, HF, H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	Aberto ou fechado

Extração assistida por ultrassom

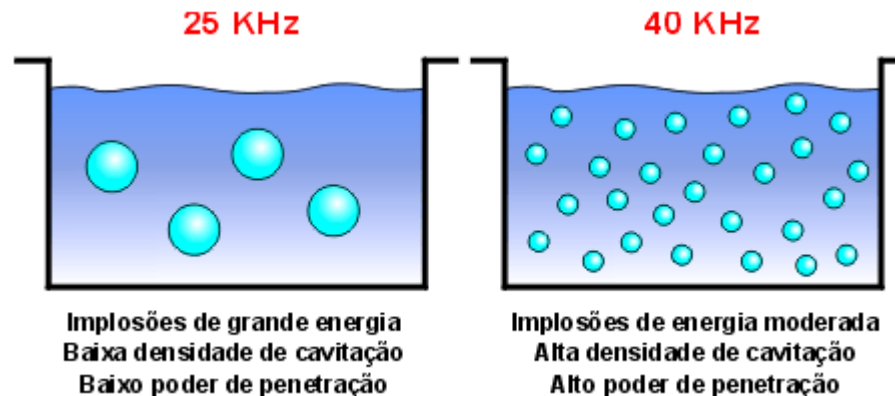
A irradiação de ultrassom em soluções induz o fenômeno de cavitação acústica no meio líquido. Na interface sólido-líquido ocorre, crescimento e implosão de bolhas de cavitação que leva a formação de micro jatos com energia suficiente para causar fragmentação das partículas e aumento da área superficial para extração.

Há também o surgimento de fissuras através das quais a solução extratora poderá penetrar no interior das partículas.

Há diminuição do gradiente de concentração pelo aumento do transporte de massas ocasionado pela turbulência e micro jatos.

Extração assistida por ultrassom

Banhos Ultrassom: acoplamento de um ou mais cristais piezelétricos na parte inferior de um vaso metálico. Aplicando uma diferença de potencial nas faces laterais de um transdutor piezelétrico, são provocadas vibrações nas faces perpendiculares do dispositivo, e este vibrará a uma frequência pré-determinada (20 e 40 kHz).



Decomposição por micro-ondas

Micro-ondas são radiações eletromagnéticas, portadoras de energia, com frequências que varia de 300 a 300000 MHz. Para fins científicos a usual é 2450 MHz (comprimento de onda 12,2 cm e energia 10^{-5} eV) e potência > 600 W.

Micro-ondas não são radiações ionizantes. A energia das microondas é muito menor que a energia necessária para quebrar as ligações das moléculas orgânicas mais comuns.

O material que absorve a radiação micro-ondas sofre um grande aumento da temperatura devido a interação da radiação com os íons e solvente provocando *migração iônica e rotação de dipolos*.

Decomposição por micro-ondas

Migração iônica: os íons se deslocam produzindo fluxo de corrente. O movimento de outros íons no fluxo oposto produz calor, aumentando a temperatura no meio.

Rotação de dipolos: as moléculas dipolares se alinham com os polos do campo elétrico alternado gerado pela radiação micro-ondas.

Aplicações: decomposição de amostras orgânicas e inorgânicas



Purificação de extratos

Geralmente análise de amostras complexas com medidas realizadas em equipamentos como UV, HPLC, GC, AA necessitam de várias etapas de tratamento além da medida:

- Extração;
- *Clean up* (eliminação de impurezas);
- Concentração;
- Ajuste de condições do meio (pH, força iônica, etc) e
- Ajuste da concentração, volume, etc

Clean up: visa eliminar substâncias provenientes da matriz que são coextraídas e que podem interferir no método analítico.

- Evitar interferência;
- Preservar as colunas cromatográficas;
- Minimizar operações de limpeza do injetor e detectores em análises cromatográficas.

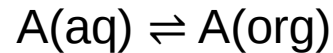
Ex.: micropoluentes orgânicos em águas, solos sedimentos, biota, etc.

Extração líquido-líquido

- ✓ Extensão segundo a qual os solutos, inorgânicos ou orgânicos, distribuem-se entre 2 fases líquidas imiscíveis difere significativamente e essas diferenças têm sido empregadas para a realização de separações de espécies químicas.
- ✓ Transferência de uma substância dissolvida de uma fase para outra.
- ✓ A extração em química analítica tem como objetivo isolar ou concentrar o constituinte desejado ou separá-lo das espécies interferentes.
- ✓ Técnica simples
- ✓ Temperatura ambiente
- ✓ A substância separada ainda pode ser tratada (purificada, pré-concentrada, etc)

Princípios

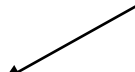
- ✓ A partição de um soluto entre 2 fases líquidas imiscíveis é um fenômeno de equilíbrio governado pela LEI DE DISTRIBUIÇÃO.
- ✓ Se o soluto da espécie A distribui-se entre a água e uma fase orgânica, o equilíbrio resultante pode ser descrito como:



- ✓ A razão para as atividades para A nas 2 fases será uma constante e independente da quantidade total de A, a uma dada T:

$$K = \frac{(a_A)_{org}}{(a_A)_{aq}} \approx \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}$$

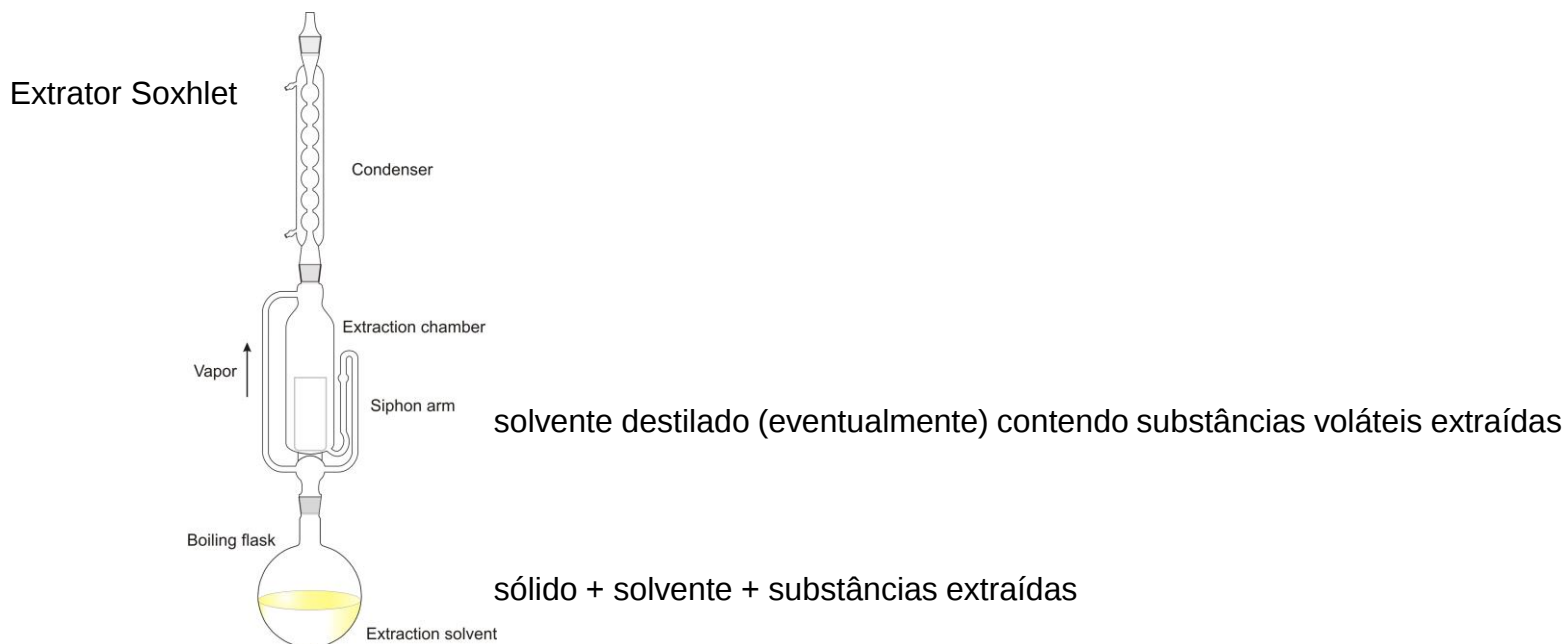
Coeficiente de
partição ou
distribuição



Extração de
uma solução
aquosa com
solvente
orgânico

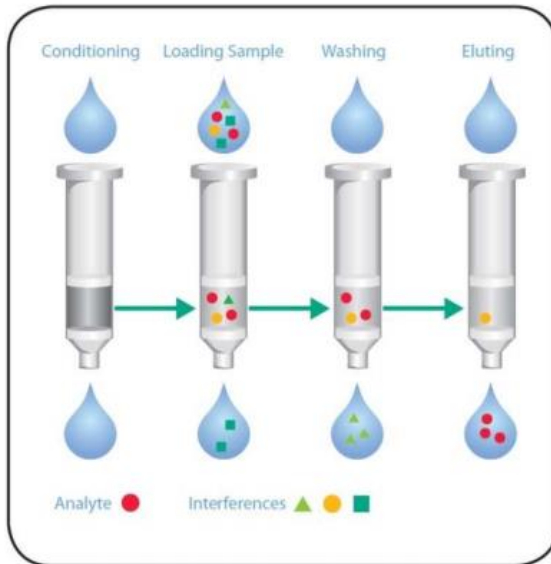
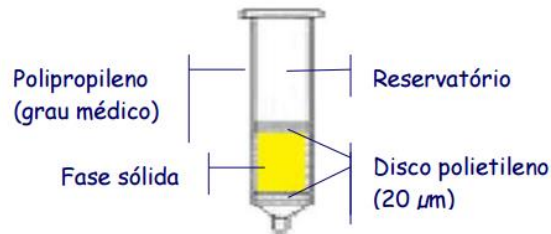
Extração sólido-líquido – substâncias inorgânicas

- Uma das fases é um **sólido**, onde se encontra o **soluto (analito)**
- Uma ou mais substâncias vão passar para a **fase líquida**
- Exemplo: preparo de chá/café



Extração em fase sólida (SPE)

Técnica de separação baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida clássica.



- A solução contendo a amostra é colocada no topo do cartucho de extração (contem a fase sólida), sendo aspirada com um pequeno vácuo, ou pressionada com uma seringa ou gás.
- Após a fase líquida ter sido drenada, o analito retido no cartucho é eluído com um pequeno volume de solvente, de forma a obter a solução do analito em concentração apropriada para a análise.

Modos de extração em SPE

1-Concentração do analito: “Enriquecimento”

2-Isolamento do analito (*clean up*): isolar os analitos de interesse dos interferentes da matriz.

3-Isolamento do matriz (*clean up*): apenas os interferentes da matriz são retidos na fase sólida. O analito elui direto com solvente e é coletado para a análise.

4-Estocagem do analito: a amostra é passada pelo cartucho, os analitos são retidos na fase sólida e em seguida são conservados em baixas temperaturas até o momento de eluição.

As vantagens deste método são: evitar transporte de grandes volumes de amostras, permitir análise de compostos lábeis ou voláteis, coleta de amostras em locais distante do laboratório de análise.

Microextração em fase sólida (SPME)

Técnica baseada na sorção dos analitos por uma fibra de sílica modificada quimicamente com posterior dessorção térmica dos analitos em um cromatógrafo a gás.

A seringa é utilizada para introduzir a fibra no injetor e para protegê-la enquanto não estiver em uso. Fibras ~ 10 cm (1 a 2 cm recoberto com fase estacionária)

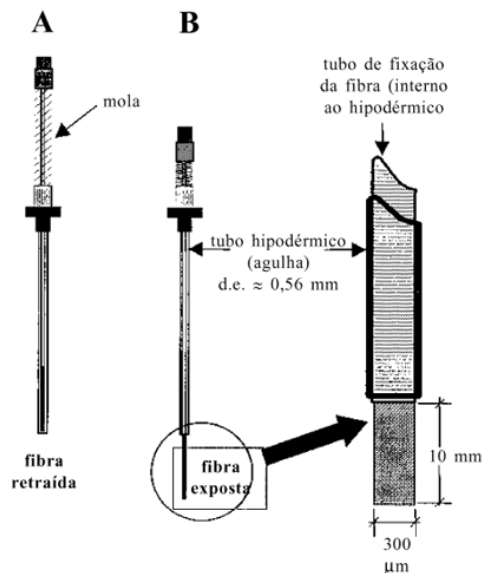


Figura 2. Dispositivo da fibra de SPME: (A) Posição com a fibra retraída na agulha (tubo hipodérmico de diâmetro externo 0,56 mm), (B) posição com a fibra exposta. No detalhe são mostradas as dimensões típicas da seção com recobrimento de 100 µm de espessura.

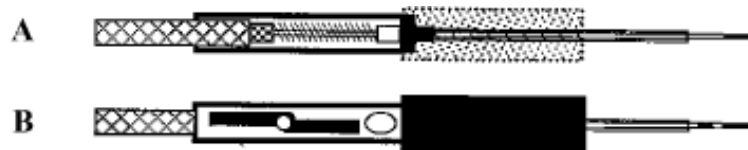


Figura 3. (A) Vista interna do amostrador de SPME com a fibra exposta; (B) vista com a fibra exposta e o êmbolo travado pelo pino no centro da fenda em "Z".

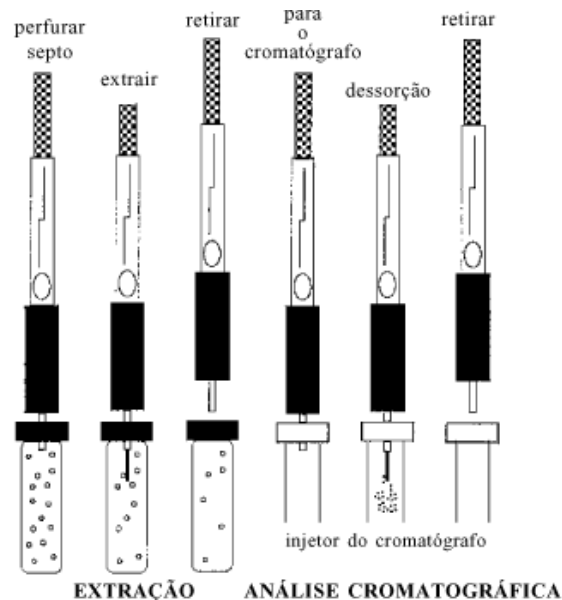


Figura 4. Uso do amostrador de SPME para o processo de extração e o de dessorção do material extraído para análise por CG.

Modo de extração

1. *Extração direta*: (Volatilidade média a baixa – Amostras gasosas, líquidas): o recobrimento da fibra é inserido diretamente na amostra e os analitos são transportados da amostra para a fase extratora. A agitação mecânica é utilizada pra acelerar este processo. Em amostras gasosas, a convecção natural do ar é suficiente para estabelecer o equilíbrio.
2. *Headspace*: (Volatilidade média a alta – Amostras líquidas e sólidas): os analitos devem ser transportados através de barreiras de ar antes de atingirem o recobrimento da fibra. Este procedimento protege a fibra de possíveis danos causados por interferentes de elevada massa molar ou baixa volatilidade (materiais húmicos), proteínas, etc. Permite modificação da matriz sem danos na fibra (pH). A concentração de equilíbrio independe da localização da fibra no headspace.
3. *Extração indireta*: (Volatilidade baixa – amostras complexas): membrana protetora sobre a fibra para sua proteção – amostras de fluidos biológicos.