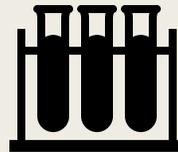


ANÁLISE INSTRUMENTAL

PREPARO DE AMOSTRAS

(1º semestre/2019)

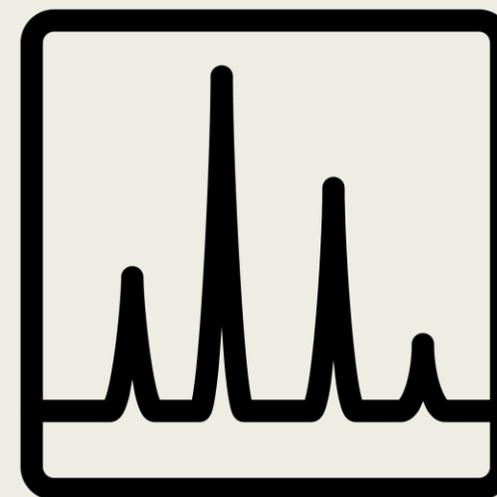


Prof. Me. Bruno L. Cortez de Souza

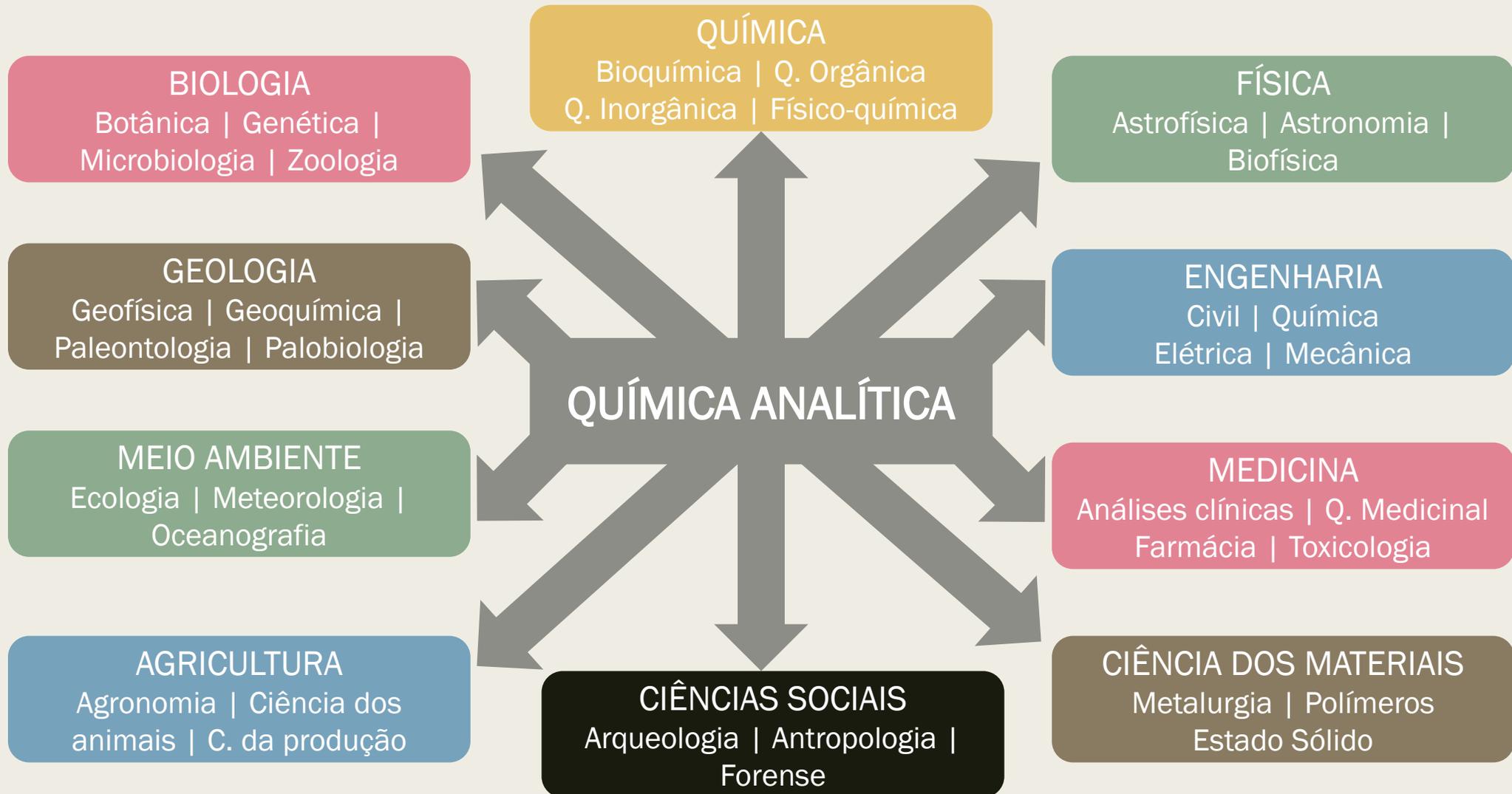
✉ engbrunocortez@usp.br

QUÍMICA ANALÍTICA

- Ramo da química que envolve a **separação, identificação e determinação** das quantidades relativas dos componentes de uma **AMOSTRA**
- **PROBLEMAS ANALÍTICOS**
 - Controle de qualidade (matéria-prima e/ou produto final)
 - Avaliação ambiental
 - Exposição ocupacional (análise do ambiente/fluidos biológicos)
 - Controle de produção (adição de C, Ni, Cr na fabricação do aço)



QUÍMICA ANALÍTICA



Determinação dos teores de minerais em sucos de frutas por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)¹

Marcelo Antônio MORGANO^{2,*}, Sônia Cláudia do Nascimento QUEIROZ³, Márcia Miguel Castro FERREIRA³

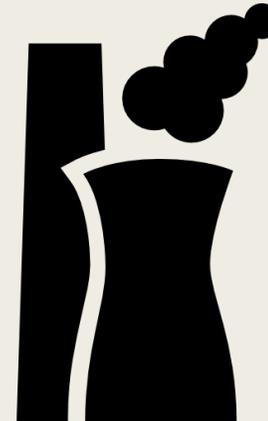
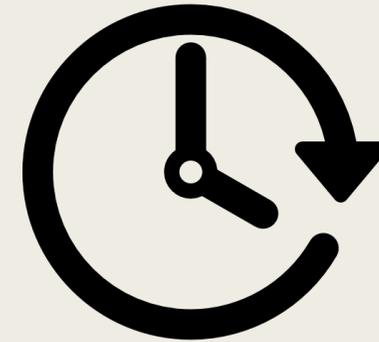
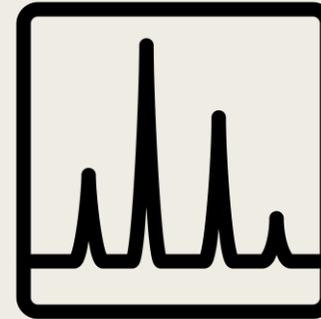
RESUMO

Dois métodos de preparação de amostra para determinação de minerais em suco de uva foram comparados: extração com ácido clorídrico a frio com agitação e digestão em sistema fechado, sob pressão, empregando-se energia de microondas. As concentrações dos minerais foram obtidas empregando-se a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os teores dos minerais Ca, P, Na, K, Mg, Zn, Fe, Mn e Cu não diferiram significativamente ao nível de 5% (Teste F) para as duas metodologias empregadas. A precisão e exatidão dos métodos foi avaliada usando o suco de uva. A metodologia de extração com ácido clorídrico foi empregada para a determinação dos teores de minerais em sucos processados de abacaxi, acerola, caju, goiaba, manga, maracujá e uva. Para facilitar a interpretação dos teores dos minerais encontrados, foram utilizadas as técnicas de Análise por Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica por Agrupamento (HCA).

Palavras-chave: suco de fruta, mineral, análise multivariada, ICP-OES.

PREPARO DE AMOSTRAS

- Obtenção do melhor resultado
- no menor tempo
- com mínima contaminação
- baixo consumo de reagentes
- geração de pouco resíduo e efluentes



PREPARO DE AMOSTRAS

- POR QUE PREPARAR A AMOSTRA?



GoSpectro - ALPhANOV
Smartphone-based light spectrometer



Portable NIR Spectrometer
MicroPHAZIR RX

PREPARO DE AMOSTRAS

Separações Pré-concentração

- Métodos clássicos
- Métodos eletroanalíticos
- Métodos espectrométricos
- Métodos cromatográfico



Análise direta

- Raios-X
- Métodos nucleares
- Termoanálises
- Métodos espectroscópicos



Epsilon 4 X-ray Fluorescence Spectrometer
from Malvern Panalytical



Panalytical Zetium XRF Spectrometers

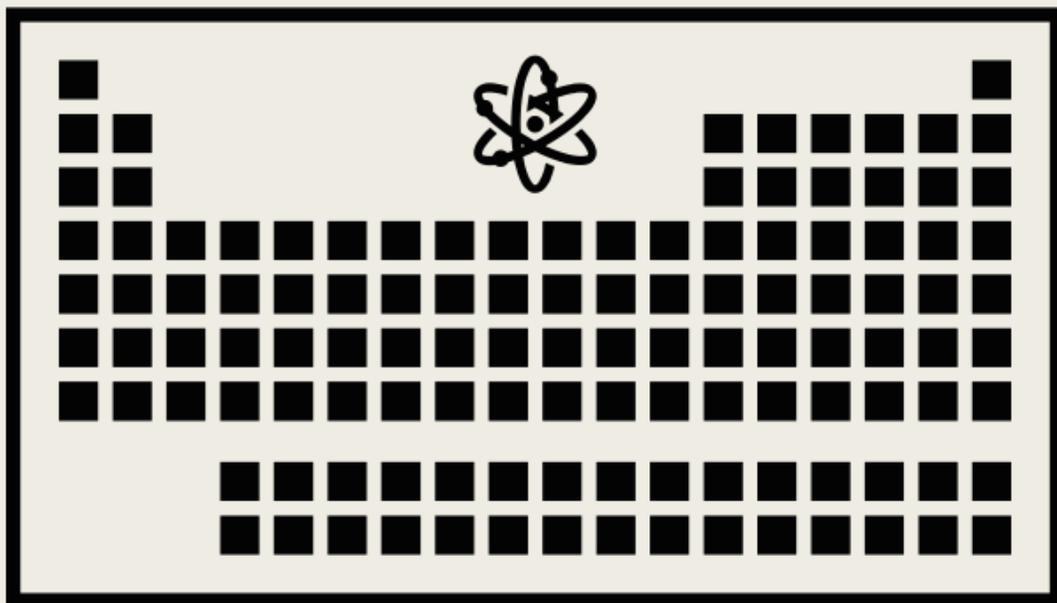


DA DEFINIÇÃO DO PROBLEMA



DA DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

- Qual a **informação analítica** necessária?
- Qual o **método** mais adequado?
- Como obter **amostra(s) representativa(s)**?
- Como **preparar a amostra**?
 - *(i. e. convertê-la em uma forma adequada para a análise)*
- Quais os procedimentos de **calibração/medição**?
- O **resultado** obtido é confiável?

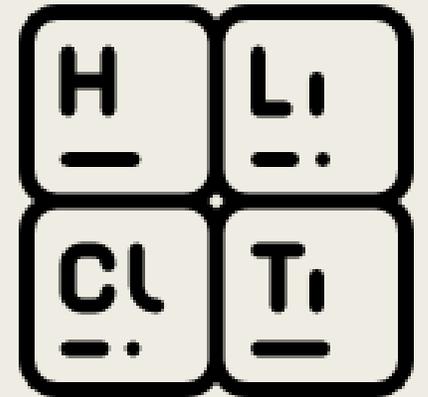


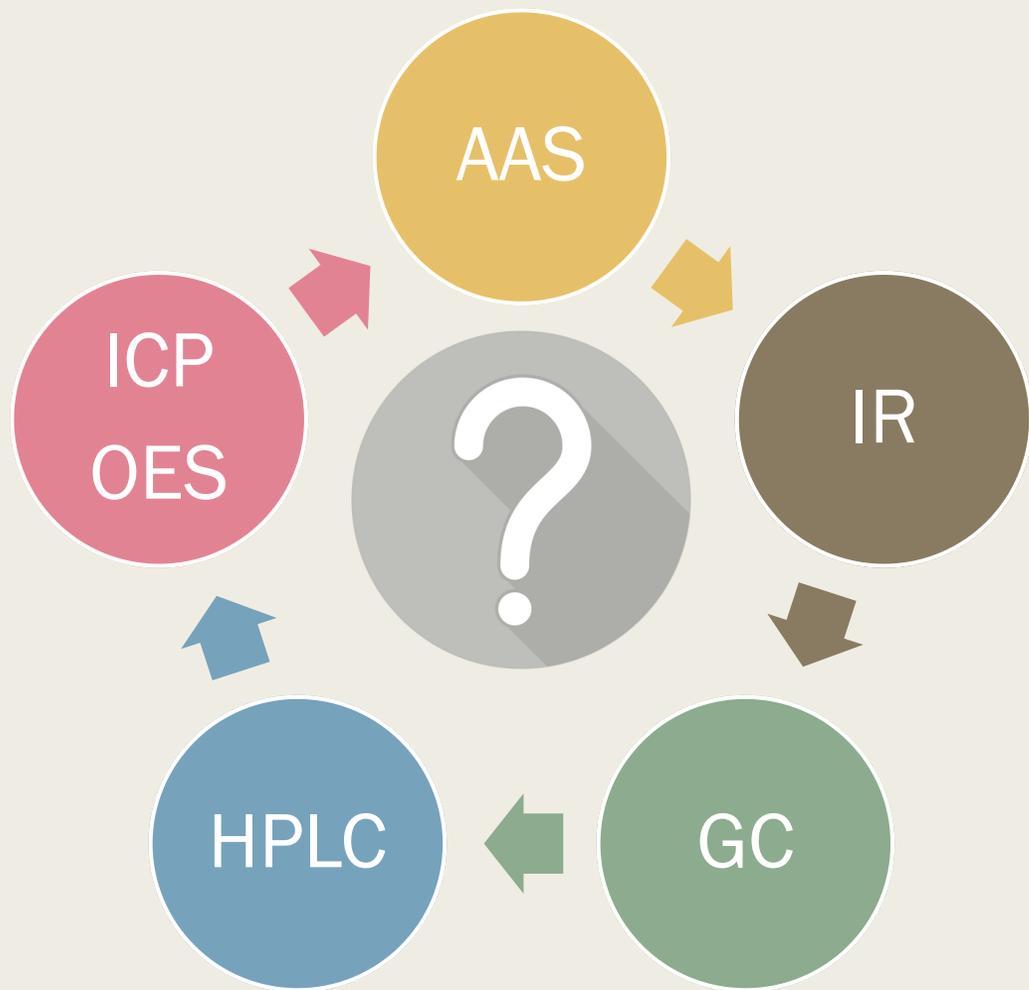
INFORMAÇÃO ANALÍTICA

Real objetivo da análise: o procedimento mais completo pode não ser o ideal.

MÉTODOS

- 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





MÉTODO

PRODUTOS	FONTES DE MÉTODOS CONFIÁVEIS
Fármacos	Farmacopeias (Americana, Brasileira, Britânica, Europeia, etc)
Óleos e graxas	AOCS – <i>American Oil Chemist’s Society</i>
Reagentes P. A. Produtos químicos	ACS – <i>American Chemical Society</i> ASTM - <i>American Society for Testing and Materials</i>
Alimentos	FCC – Food Chemical Codex; Codex Alimentarius; Normas do Instituto Adolfo Lutz
Cosméticos	<i>CTFA Standards Methods (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Inc)</i> ou <i>Poucher’s Perfumes, Cosmetics and Soaps Vol 3, 9ª edição, 1991.</i>
Água Meio ambiente	<i>Standard Methods of Analysis of Water and Waste Water (American Public Health Association – APHA; American Water Works Association - AWWA e Water Environment Federation)</i> CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental <i>EPA - Environmental Protection Agency</i>

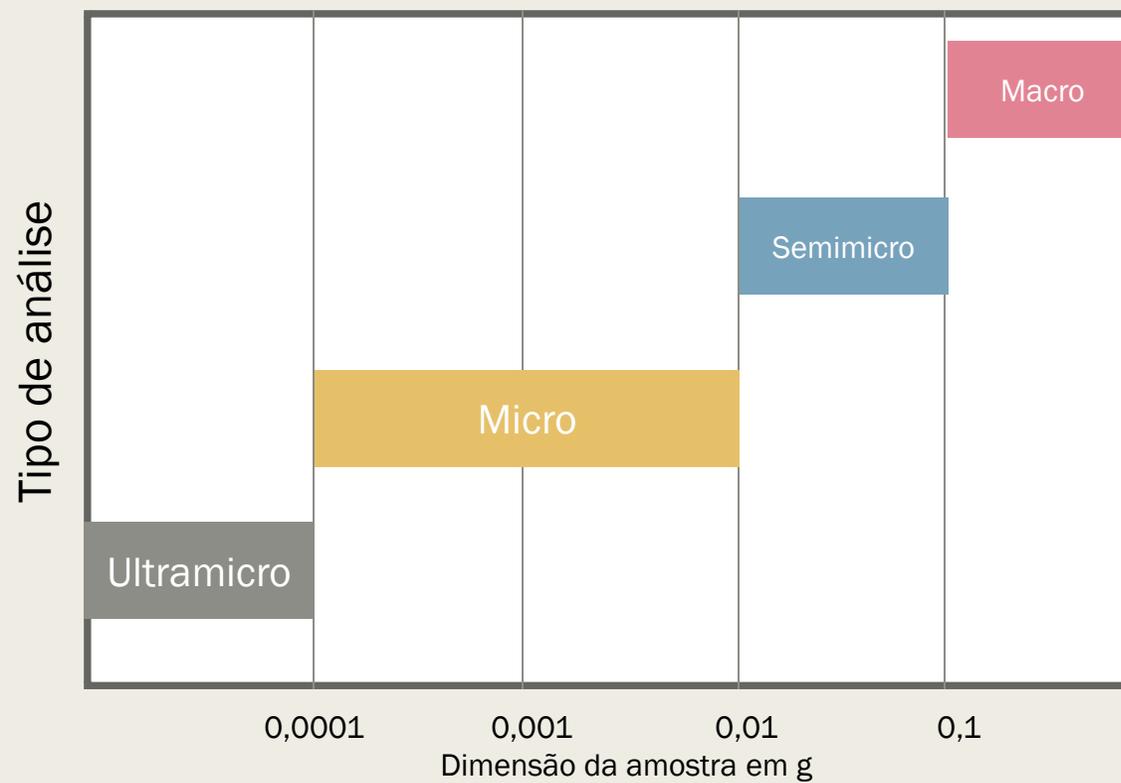
MÉTODO

PAÍS	NORMAS
Brasil	ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
Alemanha	<i>DIN - Deutsches Institut für Normung e.V.</i>
Japão	JISC - Japanese Industrial Standards Committee
Inglaterra	BSI - British Standards Institution
Internacionais	ISO - International Organization for Standardization

Um profissional que necessite determinar teores de cobre em álcool etílico por espectrometria de absorção atômica encontrará a descrição completa deste procedimento na **NBR 10893**. Interessados em método para determinação de íons cloreto e sulfato por cromatografia iônica o obterão na **NBR 10894**.

AMOSTRAGEM

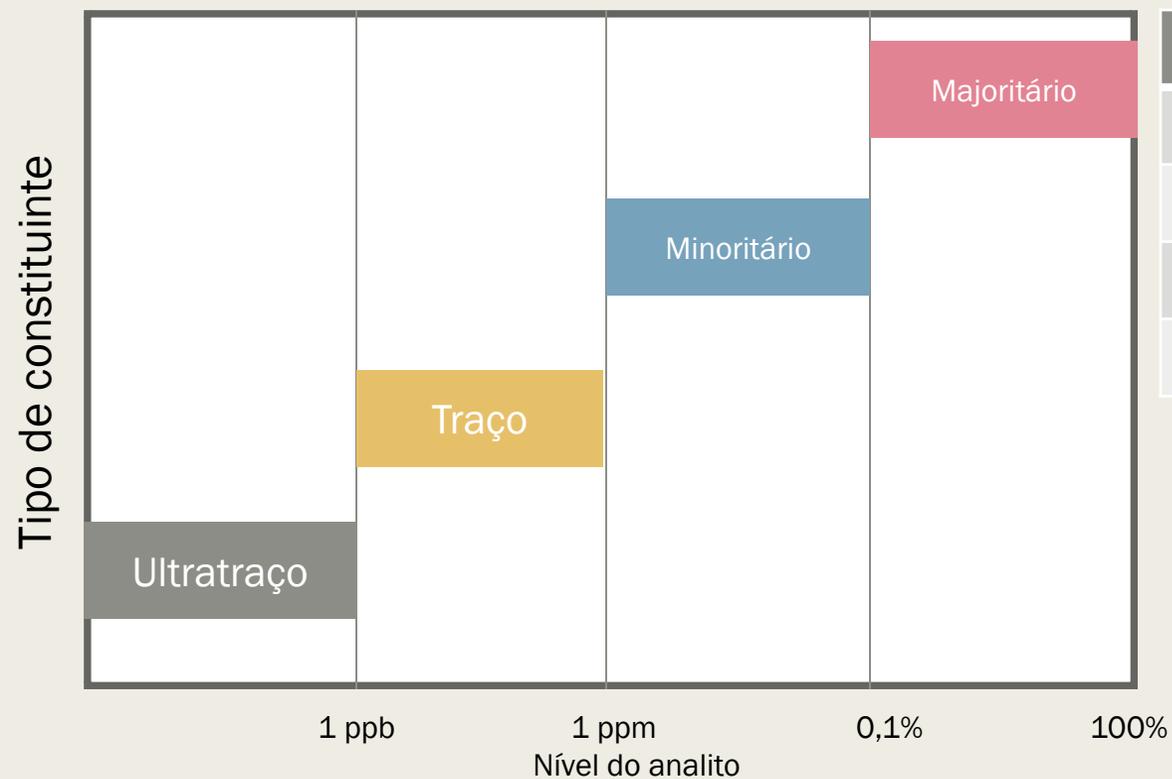
Dimensão da amostra



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

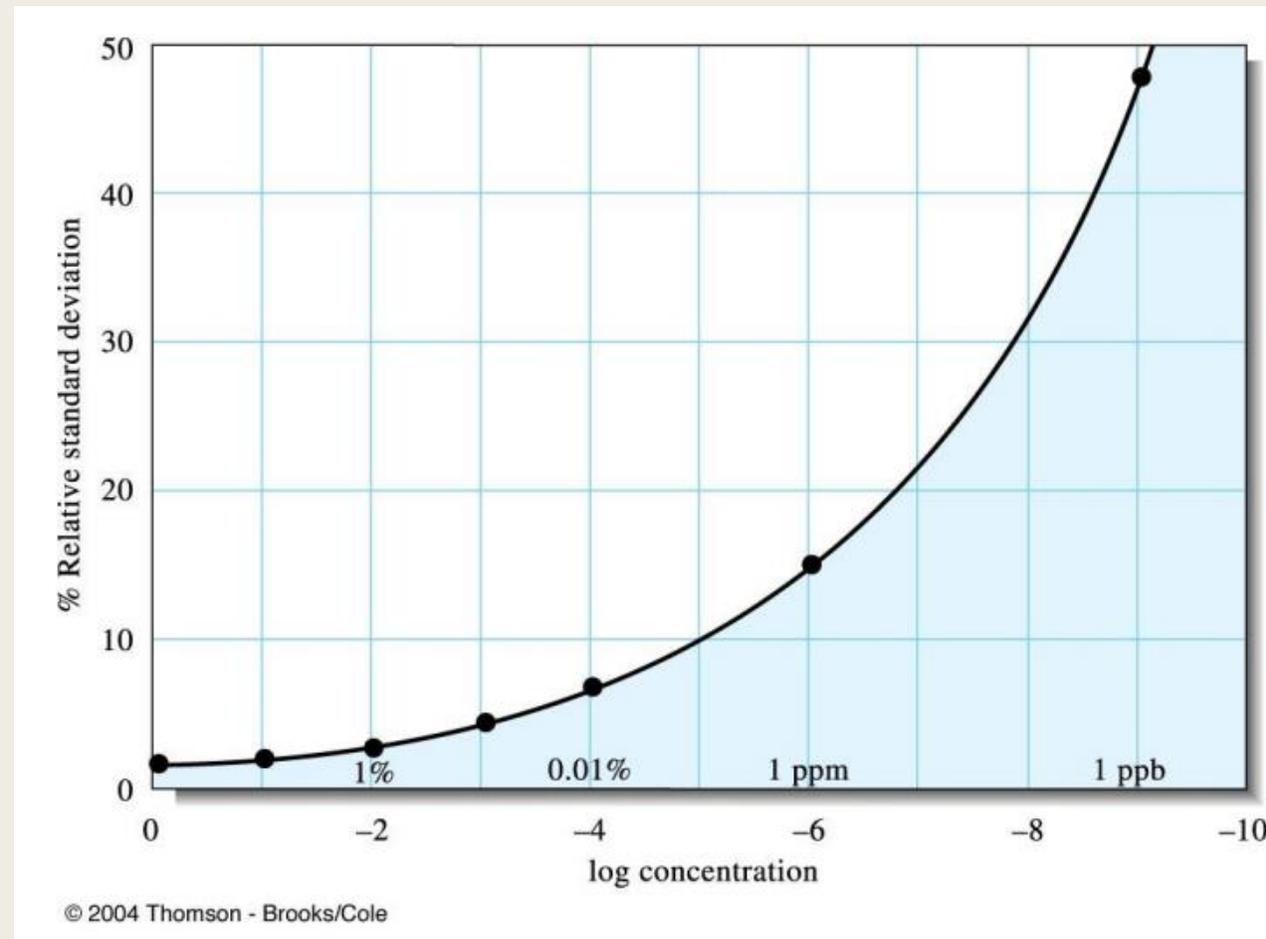
AMOSTRAGEM

Tipos de constituintes



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

ERROS INTERLABORATORIAIS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO



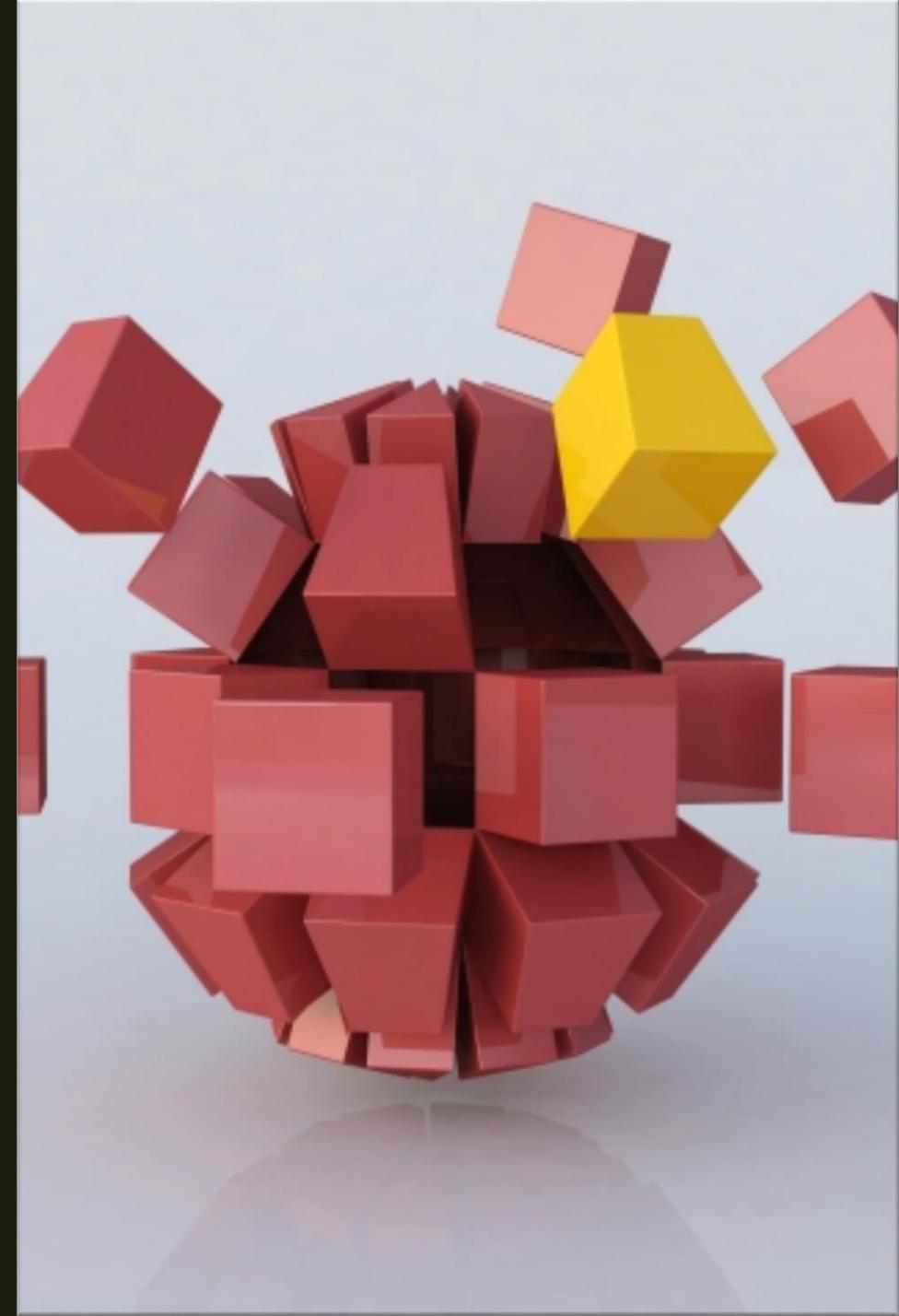
AMOSTRAGEM

- É a coleta de uma porção (ou alíquota) de uma amostra para a realização de uma análise, **geralmente** no laboratório.

Identificar a
população

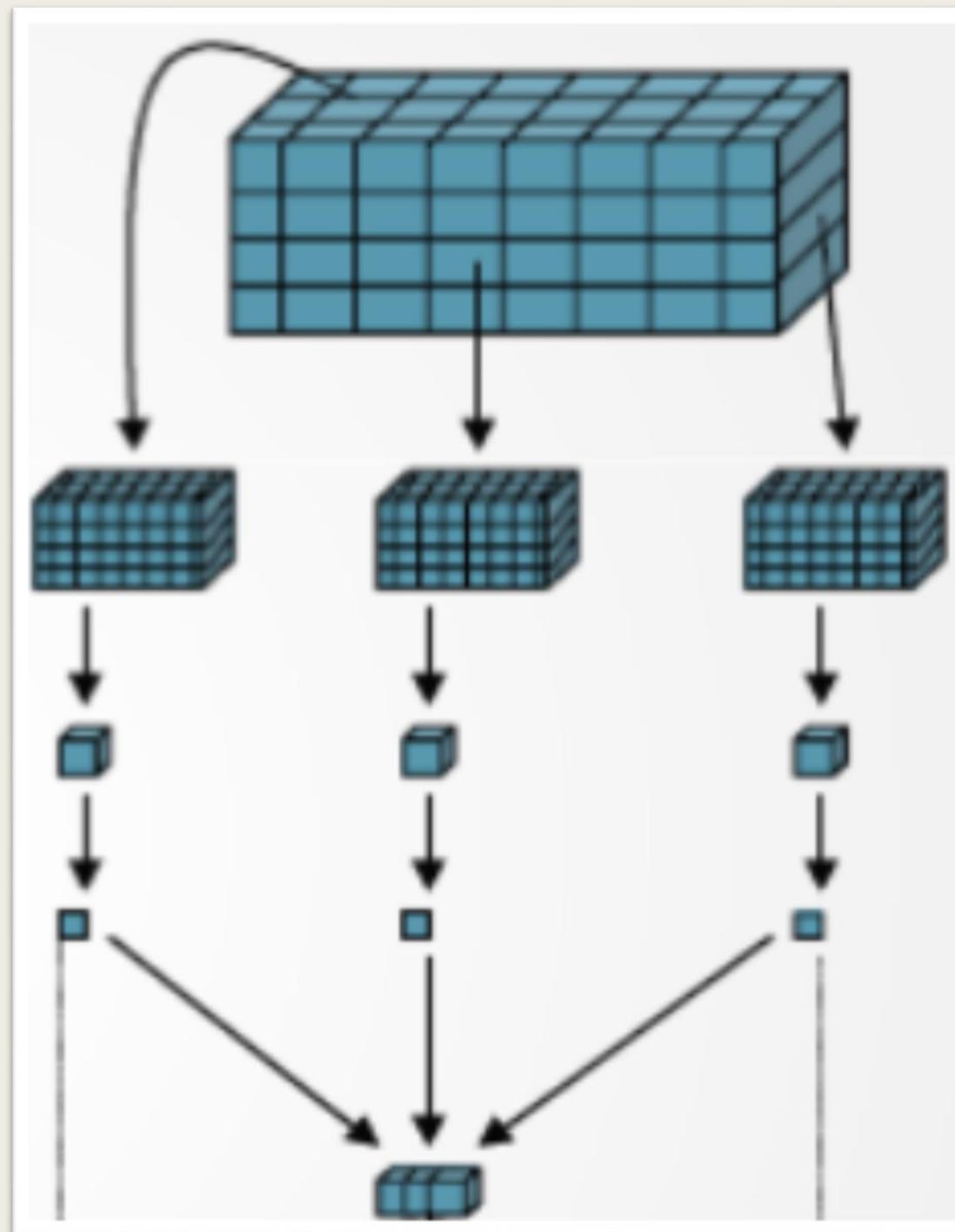
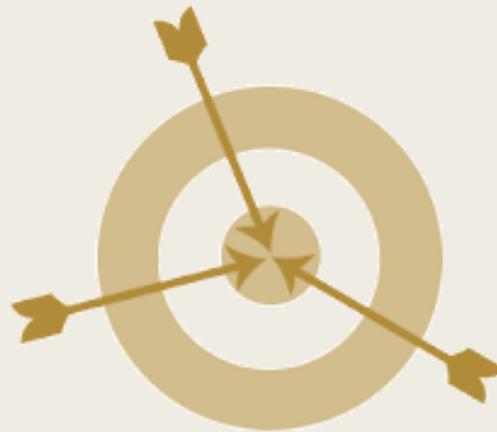
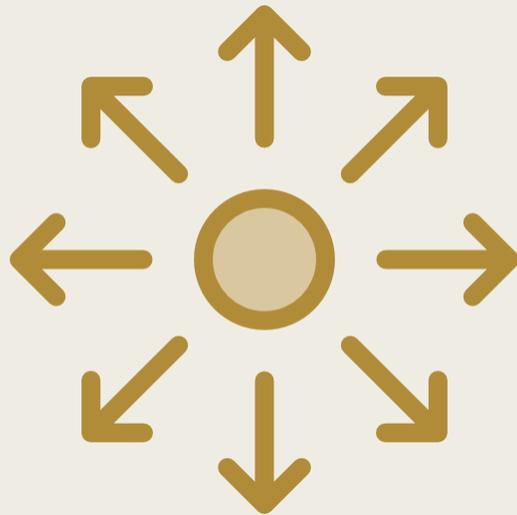
Coletar uma
amostra bruta
*(Unidades de
amostragem)*

Reduzir a
amostra bruta
para uma
amostra de
laboratório



AMOSTRAGEM

- Deverá levar a resultados **representativos** e **reprodutivos**



AMOSTRAGEM

Na prática

Estabelecer ou seguir um protocolo apropriado

- Amostras homogêneas x heterogêneas

Minimizando as incertezas associadas à amostragem

- Erros sistemáticos
- Erros de amostragem

Acondicionar a amostra adequadamente para que se mantenha íntegra até o momento da análise

AMOSTRAGEM

Tipos de Amostras

- Considerando as características das amostras:
 - ***Amostras homogêneas***
 - GASES e LÍQUIDOS na maioria das situações
 - Qualquer porção é representativa desde que não haja partículas



AMOSTRAGEM

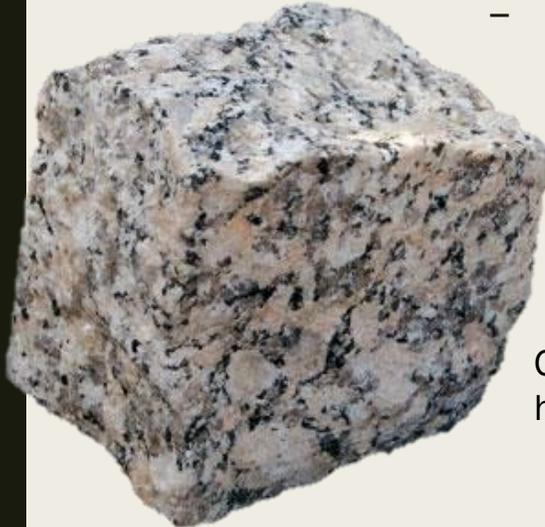
Tipos de Amostras

- Considerando as características das amostras:

- ***Amostras heterogêneas***

- Rochas, minerais, minérios, solos e sedimentos

- Podem apresentar composição diferente em porções retiradas ao acaso
 - Os cuidados com a amostragem e preparação devem ser redobrados!
 - Deve ser considerado que a amostra de laboratório, com massas de 0,1 a 10 gramas, pode representar TONELADAS do material, exigindo cuidadosa definição do procedimento de amostragem e preparação para a análise.



Os “pontos escuros” correspondem a determinados compostos e que não se distribuem de forma homogênea.

AMOSTRAGEM

Exemplos de amostragem

- ÁGUA DE UM RIO OU LAGO (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?*

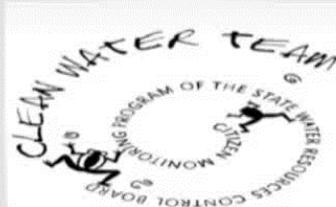


AMOSTRAGEM



AMOSTRAGEM

SAMPLING USING THE CLEAN HANDS DIRTY HANDS TECHNIQUE



August 2011

STATE WATER RESOURCES CONTROL BOARD



AMOSTRAGEM

Exemplos de amostragem

- SÓLIDOS PARTICULADOS E GASES (EMISSÕES ATMOSFÉRICAS) / HIGIENE OCUPACIONAL
 - 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.



AMOSTRAGEM

Exemplos de amostragem

- MATERIAIS SÓLIDOS NÃO PULVORIZADOS

AMOSTRAGEM

Exemplos de amostragem

- Coleta da *Anomalocardia brasiliiana*

Tese de Doutorado

**DETERMINAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM MOLUSCOS
BIVALVES DO MANGUEZAL DA REGIÃO PETROLÍFERA DE
SÃO FRANCISCO DO CONDE – RECÔNCAVO BAIANO**



ACONDICIONAMENTO DA AMOSTRA

- Deve evitar que processos físicos, químicos e biológicos alterem a composição da amostra
- PROCESSOS FÍSICOS
 - *Volatilização*
 - *Adsorção e Difusão (em superfícies)*
- PROCESSOS QUÍMICOS
 - *Reações fotoquímicas*
 - *Oxidações*
 - *Precipitações*
- PROCESSOS BIOLÓGICOS
 - *Biodegração*
 - *Reações enzimáticas*

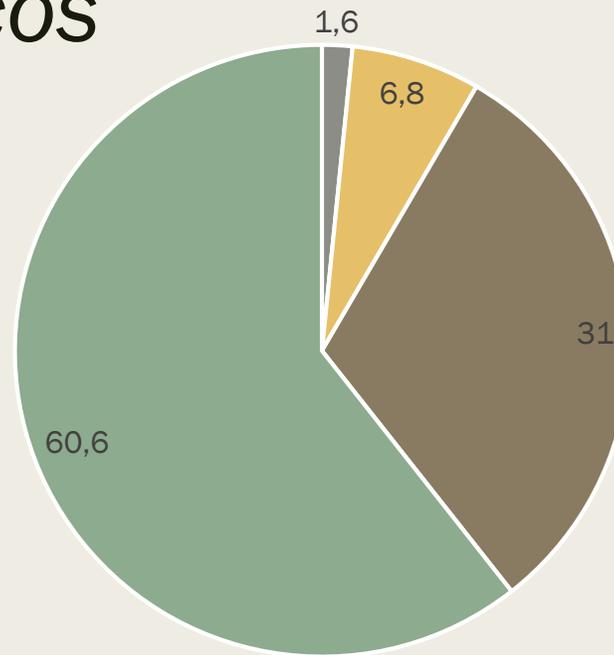
Entretanto não há
como manter a
integridade de uma
amostra
indefinidamente



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)

PREPARO DA AMOSTRA

A importância do preparo de amostras nos métodos analíticos



■ Nenhuma

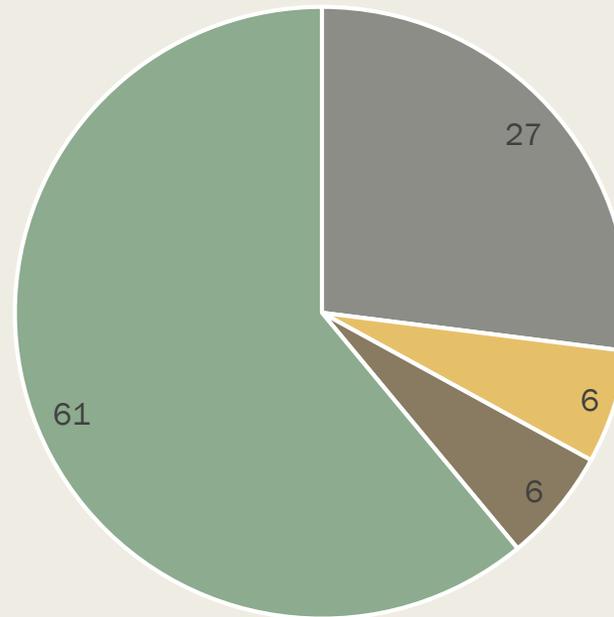
■ Mínima

■ Moderada

■ Máxima

PREPARO DA AMOSTRA

Distribuição do tempo gasto em uma análise



■ Tratamento de dados ■ Coleta ■ Análise ■ Preparação das amostras

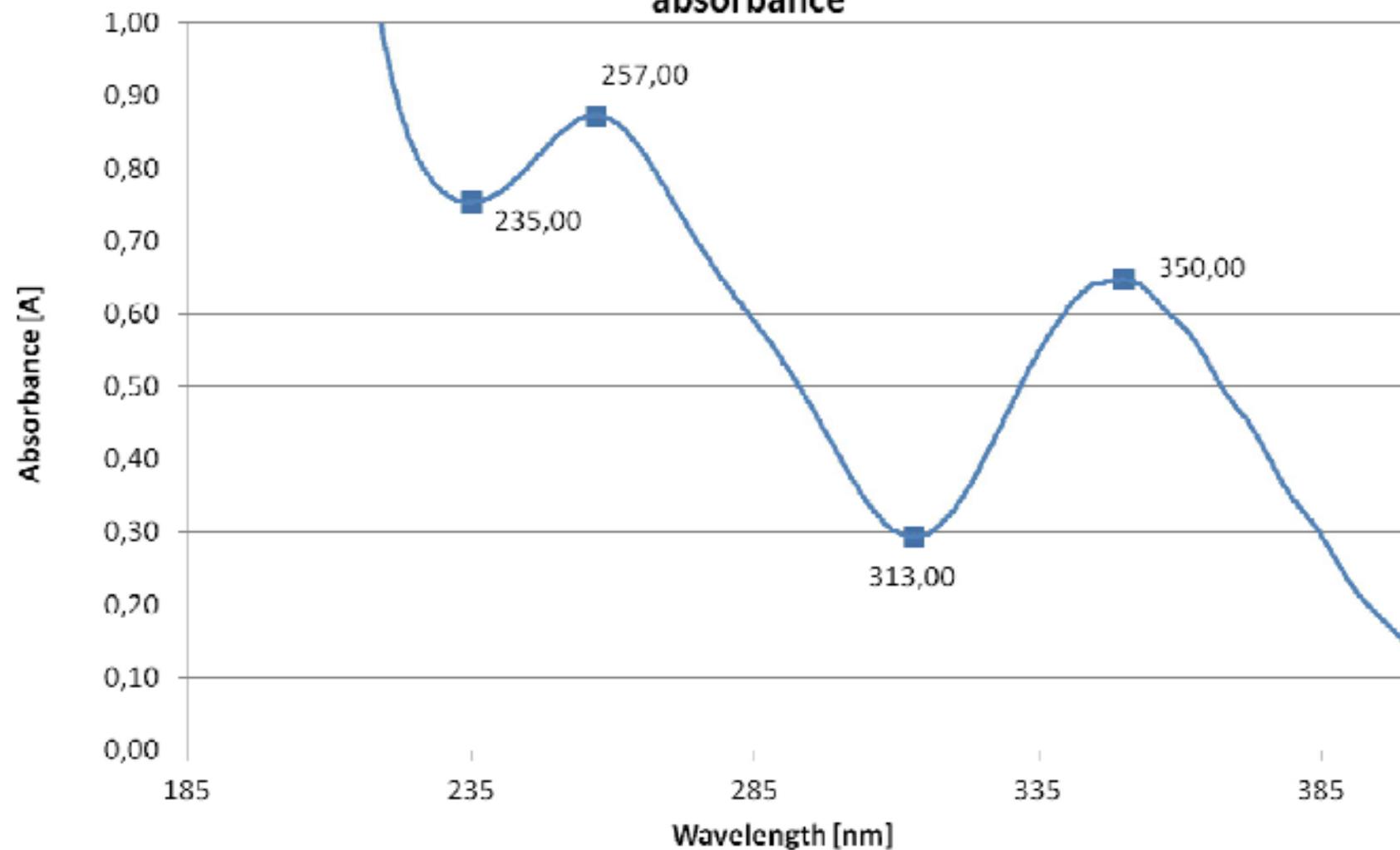
CALIBRAÇÃO/MEDIÇÃO

- Obtenção de dados analíticos a partir de padrões para calibração (soluções ou materiais sólidos) preparados adequadamente.
 - *Por exemplo: Espectrofotômetros UV-VIS (solução de dicromato de potássio)*

Wavelength (nm)	Specific absorbance A_1^1 per cent cm	Maximum Tolerance A_1^1 per cent cm	Absorbance
235	124.5	122.9 to 126.2	0,748 +/- 0,010 A
257	144.5	142.8 to 146.2	0,868 +/- 0,010 A
313	48.6	47.0 to 50.3	0,292 +/- 0,010 A
350	107.3	105.6 to 109.0	0,644 +/- 0,010 A



Instrument check: Spectrum of a potassium dichromate solution for checking the absorbance



Certified Reference Material Solutions

Product	Description	Order No
UV Photometric Accuracy Standards acc. to Ph.Eur.	Standard: 2x10 mL $K_2Cr_{20}^7$ = 60.06 mg/L in H_2SO_4 / 0.01N Blank: 1x10 mL H_2SO_4 / 0.01N	Z804452
UV Resolution Standard acc. to Ph.Eur.	Standard: 1x10 mL 0.02%(v/v) toluene in n-Hexane Blank: 1x10 mL n-Hexane	Z894568
UV Stray Light Standards acc. to Ph.Eur.	Standard: 1x10 mL KCl 12 g/L in H_2O Blank: 1x10 mL H_2O	Z804665
UV Spec Qualification Kit	Contains Z804452, Z804568, Z804665	Z804789
UV5, UV25 for testing wavelength accuracy, UV5 for 240-650nm; UV25 for 730-870nm acc. to USP <857>	Holmium in perchloric acid (667-UV5: Calibration standard, consisting of a standard cell containing 40g/L Ho_2O_3 in 10% $HClO_4$. The cell is permanently sealed.) Didymium in perchloric acid (667-UV25: Calibration standard, consisting of a standard cell containing Didymium (Neodymium & Praesodymium) in 10% $HClO_4$. The cell is	Z804800

Certipur® Reference Solutions

Product	Description	Order No
UV/Vis Standard 1 – Potassium dichromate for absorbance acc. to Ph.Eur.	2x10 mL $K_2Cr_2O_7$ 60.06 mg/L in H_2SO_4 / 0.01N and 6x10 mL H_2SO_4 / 0.01N	1.08160.0001
UV/Vis Standard 1A Potassium dichromate solution for the absorbance at 430 nm acc. to Ph.Eur.	2x10 mL $K_2Cr_2O_7$ 606.6 mg/L in H_2SO_4 / 0.01N and 6x10 mL H_2SO_4 / 0.01N	1.04660.0001
UV/Vis Standard 2 Sodium nitrite solution for straylight testing acc. to Ph.Eur.	3x10 mL $NaNO_2$ 50g/L in H_2O	1.08161.0001
UV/Vis Standard 3 Sodium iodide solution for straylight testing acc. to Ph.Eur.	3x10 mL NaI 10 g/L in H_2O	1.08163.0001
UV/Vis Standard 4 Potassium chloride solution for straylight testing acc. Ph.Eur.	3x10 mL KCl 12 g/L in H_2O	1.08164.0001

GRAU DE PUREZA DOS REAGENTES

- **Pure e Extra Pure** Destinados à produção industrial, especificamente indústrias de química fina.
- **For synthesis** Destinado à fabricação e processos químicos de síntese.
- **LabGrade** Ácidos e solventes com uso destinado para análises clássicas atendendo às normas ACS (Sociedade Química Americana).
- **GR for analysis** Grande gama de reagentes diversos destinados ao uso em análises clássicas atendendo às normas (ACS, ISO, Reag. Ph Eur, PA).
- **ISO** Em acordo com a Organização Internacional de Padronização.

GRAU DE PUREZA DOS REAGENTES

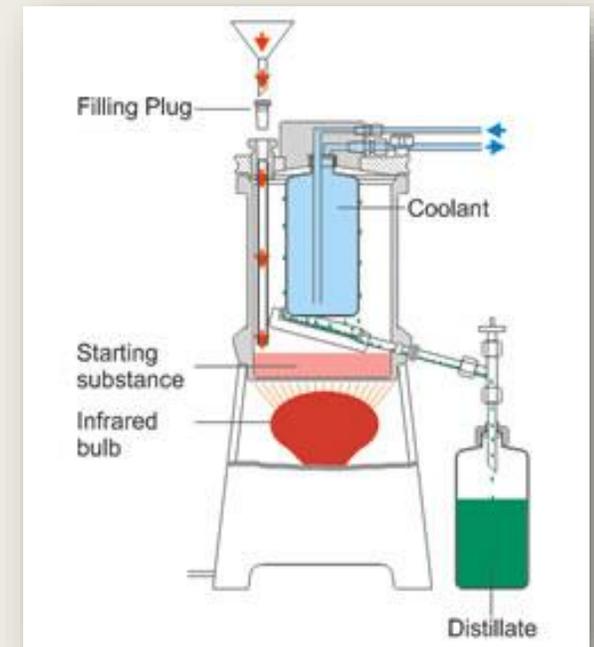
- **ACS** Em acordo com o “Livro de Reagentes” e atendendo aos padrões de pureza determinados pela Sociedade Química Americana.
- **Reag. USP** Atende às especificações da norma USP (na maioria dos caso são os mesmos padrões determinados pela ACS).
- **Reag. Ph Eur** Reagentes com controle de qualidade conforme a farmacopéia Europeia.

GRAU DE PUREZA DOS REAGENTES

- **Deuterated Solvents** Solventes deuterados, onde um átomo de hidrogênio da composição é substituído por um átomo de deutério. Usado para análises estruturais de compostos orgânicos pela técnica de NMR (Ressonância magnética nuclear).
- **For biochemistry** Especialmente desenvolvidos para atender às necessidades de pureza para pesquisa e desenvolvimento farmacêutico, em análises bioquímicas e biotecnologia. Os produtos são: aminoácidos, tampões biológicos, carboidratos, enzimas, coenzimas entre outros reagentes.

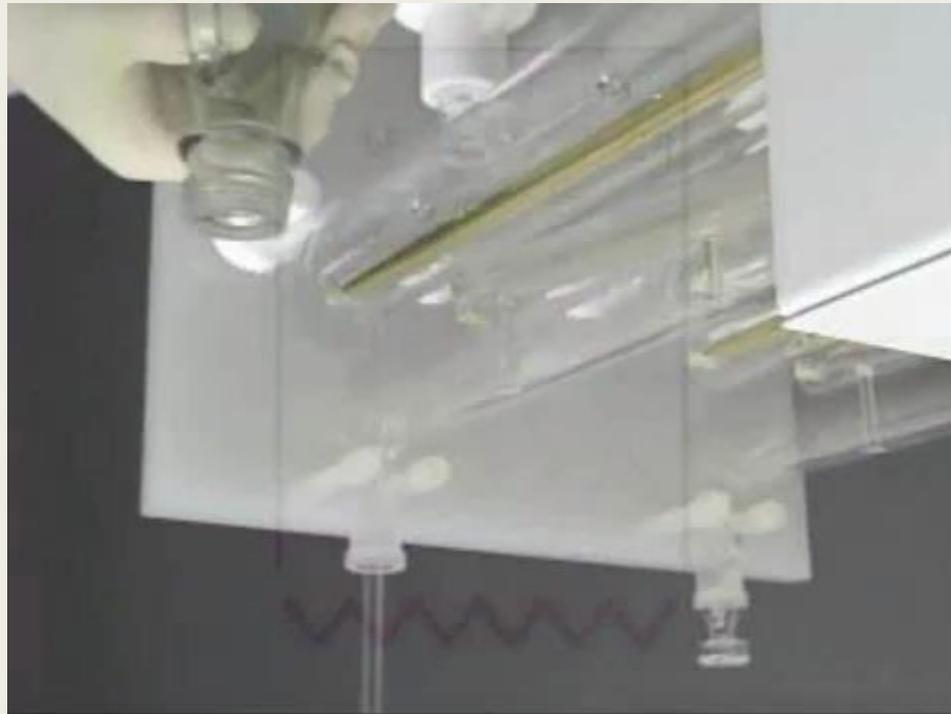
DESTILADOR DE ÁCIDOS

- Equipamento de purificação por **destilação sub-boiling** para obtenção de ácidos com alta pureza para determinação de elementos no nível de **ultra traço**.



SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE ÁCIDO

DuoPur – Milistone[®]



Ponto de ebulição

(pressão atmosférica)

ÁCIDO	CONCENTRAÇÃO	PE (°C)
HCl	37 % m/m	110
HF	49% m/m	108
HNO ₃	70 % m/m	120
Água-régia	(HCl: HNO ₃) 3:1 v/v	112
H ₂ SO ₄	98,3 % m/m	338
H ₃ PO ₄	85 % m/m	150



DESTILAR VERSUS ÁCIDO SUPRA PURO

- Ácido sulfúrico Sigma-Aldrich® 99,999%
 - Frasco com 500 mL – R\$ 3800,00
- Ácido nítrico Ultrapur Merck
 - Frasco com 500 mL – R\$ 3235,00
 - Para análise de ultratraços
- Ácido sulfúrico ACS 95,0-98,0%
 - Frasco com 1 L – R\$195,00
 - Frasco com 500 mL – R\$ 359,00

Sulfuric acid
5 Resultado de Produtos | Critério da Combinação Nome de Produto, Propriedade

H₂SO₄ Linear Formula: H₂SO₄ | Molecular Weight: 98.08 | CAS Number: 7664-93-9

339741 99.999% Sigma-Aldrich SDS Fechar

SKU - Tamanho da Embalagem	Disponibilidade	Preço (BRL)	Quantidade
339741-100ML	✓ Previsão de entrega em 30.04.19	834.00	0
339741-500ML	✓ Existe apenas 1 em estoque (em breve haverá mais disponível) - DE	3,080.00	0
339741-2.5L	✓ Disponível para enviar no 26.03.19 - DE	6,130.00	0

1.01518 Nitric acid 60% Ultrapur Fechar

SKU - Tamanho da Embalagem	Disponibilidade	Preço (BRL)	Quantidade
1015180500	✓ Previsão de entrega em 08.03.19	3,235.00	0
1015181000	✓ Previsão de entrega em 08.03.19	8,095.00	0

258105-1L-PC	✓ Existe apenas 2 em estoque (em breve haverá mais disponível) - DE	195.00	0
258105-500ML-PC	✓ Disponível para enviar no 25.03.19 - DE	359.00	0

RESULTADO

- **AVALIAÇÃO:** o resultado obtido é confiável?
- **AÇÃO:** uso de informação da análise.

APPROVED



TRATAMENTOS PRELIMINARES

- Lavagem
- Secagem
- Moagem
- Separação de componentes
- Filtragem/Ajuste do pH

Os procedimentos de preparo de amostras dependem da natureza da amostra, dos analitos a serem determinados e sua concentração, do método de análise e da precisão e exatidão desejadas.

LAVAGEM

- CADA CASO DEVERÁ SER ANALISADO COM CRITÉRIOS
- ROCHAS → Amostras devem ser lavadas e retiradas toda e qualquer fonte de eventual contaminação.
 - *A lavagem deve ser feita com água natural e posteriormente com água destilada seguida de secagem em estufa a 60 °C*
 - *Materiais que podem contaminar amostras de rochas:*
 - Restos de fitas, colas, tinta, poeira, etc.

LAVAGEM

Comunicado 19 **Técnico**

ISSN 1516-8638
Jaguariúna, SP
Outubro, 2004

**Protocolo de Coleta e
Preparação de Amostras de
Macroinvertebrados
Bentônicos em Riachos**

Embrapa

Mariana Pinheiro Silveira¹
Júlio Ferraz de Queiroz²
Rita Carla Boeira³

SECAGEM

- Secagem até massa constante → comum em amostras que apresentem água em quantidade variável /forma não determinada.
- Solos, rochas, minérios, sedimentos → secagem a 105° C, desde que não haja risco de perdas por volatilização /degradação térmica.
- Materiais biológicos → secos a 60 - 65° C em **estufa com circulação forçada de ar**
- Minerais (aluminatos e silicatos) → temperaturas maiores que 1000° C.



SECAGEM

- Amostras higroscópicas (como os sais à base de cloreto)
- Amostras que contêm água em sua composição (alimentos in natura)
 - *O teor de “umidade” das amostras deve ser sempre considerado, pois o grau de hidratação (ou desidratação da mesma) alterará a composição da amostra, cujos componentes tornam-se mais ou menos concentrados devido à massa de amostra, que varia com a umidade.*
 - *Se as amostras não forem previamente secas, o teor de água deve ser considerado na emissão do resultado final, (i.e. expresso em termos de massa seca ou massa úmida).*
 - *Em análises comparativas de amostras diferentes, mas de um mesmo tipo, a variação do teor de uma substância pode não ser significativa se as diferentes amostras tiverem diferentes quantidades de água (i.e. o resultado deve ser normalizado em função dos seus teores de umidade).*

SECAGEM

MAGALHAES, R. S.; LIMA, R. M. F.; SOUZA, H. A. O uso de microondas para determinação de umidade de bauxita. Rev. Esc. Minas[online], vol.56, n.4, p.255-259, 2003.

- Micro-ondas doméstico
- Dessecador
 - *Um dessecador é um recipiente fechado que contém um agente de secagem chamado dessecante. A tampa é engraxada (normalmente com graxa de silicone) para que feche de forma hermética. É utilizado para guardar substâncias em ambientes com baixo teor de umidade.*
- Liofilizador
 - *processo no qual amostra é congelada entre -80 e -60 °C, e depois é seca sob vácuo em temperaturas entre -20 e + 40 °C.*



SECAGEM

- Dependendo dos elementos a serem determinados, a secagem deverá ser feita em ambientes limpos (ISO Classe 5, Classe 6 ou Classe 7)
- Capela de fluxo laminar
 - *Cria um ambiente limpo em pequenas áreas de trabalho, independentemente das condições do ambiente que o rodeia.*





Aumenta a
homogeneidade

*Maior representatividade
com menor quantidade
de amostra*



Aumenta razão área
superficial/volume de
solução

*Facilita
solubilização/abertura
da amostra*



Calor (trituração) pode
alterar a composição da
amostra

Perda de voláteis



Quantidade de água
(elevação da área
superficial e temperatura)

*Ex. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –
diminui aprox. de 21%
para 5% quando
triturado a pós finos.*

MOAGEM

MOAGEM

- Reações com a atmosfera (aumento da área superficial).
 - *Ex. Quantidade de Fe^{+2} de uma rocha pode diminuir até 40% durante a trituração. Por quê? Provável oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3} .*
- Misturas de materiais moles e duros → perda na forma de poeira.
 - *Peneirar todo o material → os mais duros/composições diferentes ficam por último após repetidas triturações e peneiramento.*
- Contaminação causada pelo aparato.
 - *Problema na análise de minoritários.*



MOAGEM

- Esmagamento entre duas superfícies.μ
- Fricção contra uma superfície (almofariz).
- Alteração e fragilização da estrutura do material (criogênico)



Moagem grosseira

- Partículas ~5mm
- Pré-moagem
- Liquidificador
- Processador
- Moinho de facas



Moagem fina

- Partículas ~63μm
- Moinho de disco
- Almofariz e pistilo

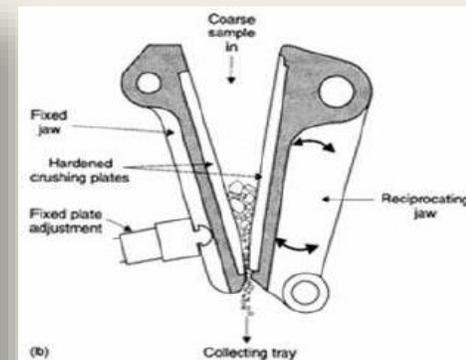
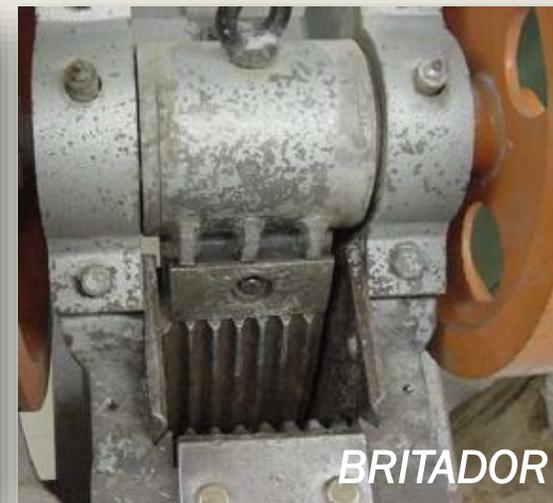


Moagem extra-fina

- Partículas <63 μm
- Moinho de bolas
- Moinho vibracional
- Moinho de jato de ar
- Moinho criogênico

MOAGEM

- BRITAGEM (Minerais)
- Consiste na primeira etapa da redução de tamanho da amostra, em geral, reduzindo para grãos de aproximadamente 1 a 5 mm
- A liga metálica usada na confecção do equipamento deve ser considerada para definir possíveis elementos que poderão ser incorporados à amostra neste processo



ESQUEMA DE UM BRITADOR

MOAGEM *PULVERIZAÇÃO*

- Pode ser usada após a britagem
- A amostra será colocada na granulometria desejada
- Manualmente: por meio de um gral com pistilo, construído em ágata, porcelana, quartzo, ferro ou outro material, dependendo do interesse e da análise que será realizada.



MOAGEM

SISTEMAS AUTOMATIZADOS

- A pulverização pode ser conseguida com maior facilidade e rapidez, tanto para volumes maiores como menores, garantindo também maior homogeneidade para a composição e granulometria
 - *Moinho de bolas*
 - *Moinho de anéis e cilindro (moinho de panelas)*



MOAGEM

SISTEMAS AUTOMATIZADOS

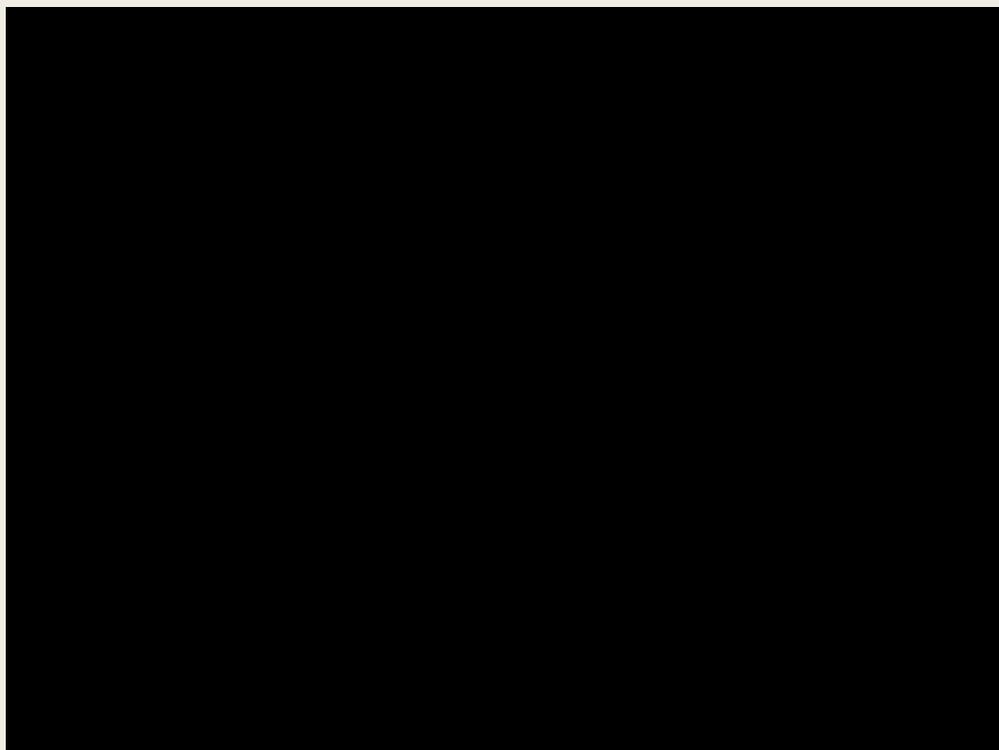
■ MOINHO DE FACAS

- *Lâminas acopladas a um eixo de um motor*
- *Diversas geometrias e resistências mecânicas*
- *Com ou sem controle automático de tempo e temperatura*



MOAGEM

SISTEMAS AUTOMATIZADOS



MOAGEM

SISTEMAS AUTOMATIZADOS

- Etapa final: **PENEIRAÇÃO**
 - *Controle do PSC (distribuição do tamanho de partícula) – microscopia ótica ou microscopia eletrônica de varredura*
 - *Utilizada para selecionar uma granulometria específica*
 - *As peneiras podem apresentar granulometria em Mesh ou mm.*
 - 80 Mesh = 0,177 mm = 80 tyler
 - 100 Mesh = 0,149 mm = 100 tyler
 - MAIOR valor em mesh – MENOR valor em mm



MOAGEM

Composição aproximada de materiais usados em moagem
(Adaptado de Market, 1995)

MOAGEM	ÁGATA %	PORCELANA %	ALUMINA %	ÓXIDO DE ZIRCÔNIO	%
SiO ₂	99,91	61,0	16,5	SiO ₂	0,1
Al ₂ O ₃	0,02	34,0	83,0	Al ₂ O ₃	
Na ₂ O	0,02			Na ₂ O	
K ₂ O	0,01	3,0		K ₂ O	
Fe ₂ O ₃	0,01			Fe ₂ O ₃	0,03
MnO	0,01			MnO	
CaO	0,01			CaO	1,5
MgO	0,01			MgO	1,5
Óxidos		2,0	0,5	ZrO	97,0

MOAGEM

Criogênica

- Homogeneização / Tamanho das partículas/
Aplicações analíticas
- Promove o congelamento da amostra
 - N_2 (-196 °C) ou gelo seco em acetona (-78 °C)
- Para aumentar a dureza dos materiais, provocando falhas na estrutura.
 - *O material torna-se quebradiço, sendo necessária menor energia para sua cominuição.*



MOAGEM

Criogênica

- Produção de CRM
 - *moagem criogênica possibilita obter materiais mais finos e que viabilizarão uma representatividade adequada mesmo para massas reduzidas do material.*
- Moagem pouco afetada por contaminação, principalmente se as peças do equipamento forem feitas de PTFE ou titânio.
- Rapidez e geração de partículas com tamanhos inferiores a 150 μm .



MOAGEM *Criogênica*



Tabela 3.1 – Amostras moídas por moagem criogênica.

Material	Massa (g)	Tempo* (min)	Tamanho (μm)	Ref.
Sementes de pinheiro	-	10	< 50	7
Vegetais e tecido animal	2	2	< 60	10
Placenta humana	10	40	< 250	12
Tecido de peixe	1 - 2	3	< 100	14
Cereais matinais	1	2	30	15
Cabelo	1 - 2	8	< 95	16
Termoplásticos (pellets)	3	3	74 - 149	38
Escama de peixe	1,5	4	< 74	38
Pelo animal	0,5	2	< 74	38
Vértebra humana (7 mm)	2	4	< 74	38
Pele de rato (natural)	2	3	< 74	38
Nylon (3 mm)	2	4	74 - 149	38
Polietileno	1	2	< 74	38
Polipropileno	1,5	6	< 74 - 149	38
Borracha	0,5	4	149 - 297	38
Madeira	1,3	4	< 149	38
Dente humano	2	2	< 74	38
Dente humano	-	6	< 150	39
Fígado bovino e tecido muscular fibroso	150	4	< 460	13

* Os valores apresentados referem-se apenas à etapa de moagem criogênica.

MOAGEM

Criogênica

- Um problema associado à mecanização da moagem criogênica visando aplicações analíticas é o **estresse mecânico** sofrido pelas peças móveis do moinho sob baixas temperaturas, que pode levar ao desgaste e, até mesmo, ao cisalhamento do material empregado na construção do moinho.
- Alternativa → moinhos que utilizam a moagem por **impacto com barras magnéticas**.



MOAGEM

Criogênica

VANTAGENS

- Rapidez na moagem de amostras de maior dureza (ossos, quartzo, dentes, polímeros) e de difícil homogeneização (fibras, borrachas, tecidos animais com alto teor de umidade e gordura)
- Diminuição dos riscos de contaminação entre amostras, uma vez que cada amostra é moída em um conjunto individual de moagem.



MOAGEM

Criogênica

- Amostra é introduzida com a barra magnética no tubo de policarbonato (vedado nas extremidades com as tampas de aço)
- Conjunto de moagem
 - *tubo de policarbonato, uma barra magnética e duas tampas de aço inoxidável.*
 - *imerso em N₂ durante todo o programa de moagem (diminui perda de voláteis e/ou oxidáveis)*
 - *após pré-congelamento, um campo magnético alternado é aplicado fazendo com que a barra magnética atinja as tampas do tubo em alta velocidade.*
 - *a cominuição é promovida pelo impacto da barra magnética com as amostras e com as tampas do conjunto de moagem.*
 - *apenas as barras magnéticas estão em movimento no moinho, sem o auxílio de braços ou pistões mecânicos (evita-se o desgaste/cisalhamento do material empregado).*
 - *Em amostras de maior dureza, o tubo de policarbonato pode ser substituído por um tubo de aço inoxidável.*

MOAGEM

Criogênica

- Pulverização criogênica de tecido de seio



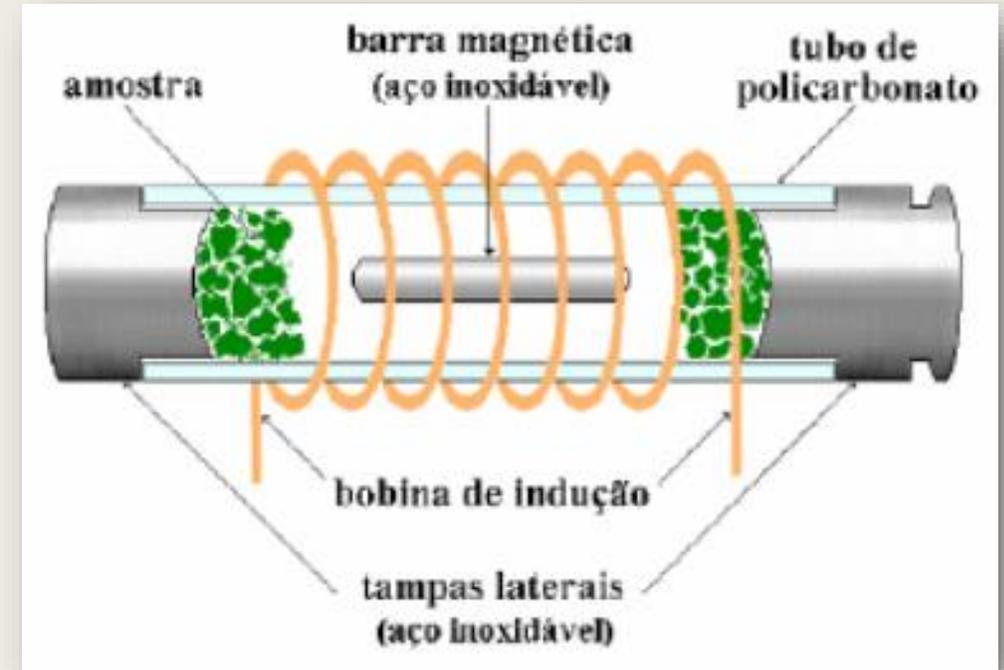
Antes da moagem



Após dois ciclos de moagem

MOAGEM *Criogênica*

- Moinho criogênico Spex 6750 Freezer Mill
- Tipo de moagem: moagem de impacto.
- Mecanismo: impacto com barras magnéticas
- Resfriamento: nitrogênio líquido (-195,8 °C).
- Capacidade: 2g
- Consumo de nitrogênio: 4-5 L para congelamento inicial e 2-3 L para cada hora de moagem.
- Programação: etapa de pré-congelamento (5-15 min); etapa de moagem (2-3 ciclos de 2 min); etapa de re-congelamento (1 min)



MOAGEM

Criogênica



MOAGEM

Criogênica



MOAGEM

Aspectos Gerais

- A resistência à abrasão do material do equipamento deve ser sempre maior que o grau de dureza do material da amostra
- Os minerais em geral apresentam grau de dureza conforme a tabela:
- Equipamentos desgastados propiciam maiores riscos
- Principais variáveis experimentais que afetam a moagem:
 - *Configuração do moinho e recipiente de moagem*
 - *Velocidade e tempo de moagem*
 - *Massa da amostra*
 - *Atmosfera*
 - *Temperatura da moagem*

Dureza	Mineral
1	Talco
2	Gypsum
3	Calcita
4	Fluor-spar
5	Apatita
6	Feldspato
7	Quartzo
8	Topázio
9	Corundum
10	Diamante

SEPARAÇÃO DE COMPONENTES DE AMOSTRAS SÓLIDAS

■ OBJETIVO:

- *Dissolver quantitativamente alguns dos analitos de interesse*
- *Extrair somente um/alguns componentes de interesse deixando o resto da amostra (fração insolúvel) no estado sólido.*

■ ESTRATÉGIAS:

- *Extração de espécies inorgânicas de amostras sólidas inorgânicas*
- *Lixiviação de compostos de elementos metálicos solúveis presentes em sólidos inorgânicos*
- *Extração com solventes de compostos orgânicos de amostras sólidas*
- *Vaporização/sublimação/destilação: (separa-se o analito de uma fase sólida, aquecendo-se a amostra e analisando-se diretamente a espécie volátil ou coletando-se a fase volátil em um suporte sólido ou em uma fase líquida)*

FILTRAGEM



- Separação de partículas em suspensão.
- Análise de águas → recomenda-se a filtração através de filtro de membrana de acetato ou de nitrato de celulose com porosidade de 0,45 μm ou de 0,20 μm . A fração que passa pelo filtro é denominada solúvel.
- Pré-filtro de fibra de vidro com porosidade de 1 a 5 μm é recomendada em amostras com elevado teor de sólidos em suspensão. O resíduo no filtro pode ser lixiviado ou decomposto, e então analisado.
- Materiais em suspensão podem entupir irreversivelmente nebulizadores pneumáticos utilizados em espectrometria de emissão atômica com plasma, e interferir em medidas feitas por espectrometria de absorção molecular e turbidimetria, o que pode ser evitado com filtração apropriada.

Considerações para o preparo da amostra



CONSIDERAÇÕES GERAIS

- Real objetivo da análise
 - *O procedimento mais completo pode não ser o ideal*
- Simplificação na manipulação da amostra
- Tempo de preparo da amostra
- Contaminação
- Concentração do analito
- Volatilidade do analito
- Teor de compostos orgânicos presentes na amostra
- Diluição da amostra

ESPECIFICAÇÃO DE ÁGUA PARA LABORATÓRIO DE ACORDO COM ISO 3696: 1987

Parâmetro	Grau 1	Grau 2	Grau 3
pH a 25°C	não se aplica	não se aplica	5.0 a 7.5
Condutividade máx. ($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C)	0.1	1.0	5.0
Matéria oxidável (mg/l máx. de oxigênio)	não se aplica	0.08	0.4
Absorbância (254 nm e caminho óptico de 1 cm)	0.001 UA	0.01 UA	não se aplica
Resíduo de evaporação (aquecimento de 110°C mg/Kg)	não se aplica	1	2
Conteúdo máx. de sílica (SiO_2) – mg/l	0.01	0.02	não se aplica

Fonte: Elga

CONSIDERAÇÕES GERAIS

- Escolha do melhor método de calibração
- Água e reagentes de alta pureza em quantidades adequadas
- Uso de recipientes corretos e limpos
- Preparar brancos em paralelo com a amostra

CONSIDERAÇÕES GERAIS

- Validação da metodologia
 - *Materiais de referência certificados*
 - *Adição de analito*
 - *Uso de método alternativo*

TODAS ESTAS AÇÕES VISAM ASSEGURAR A QUALIDADE
DO RESULTADO ANALÍTICO

MATERIAIS DE REFERÊNCIA

- São chamados usualmente de materiais de referência ou "padrões", as substâncias ou artefatos com uma ou mais propriedades suficientemente bem determinadas, e que podem ser utilizados na calibração de equipamentos, no acompanhamento e na avaliação de operadores, no controle e atribuição de valores a outros materiais e para o desenvolvimento de metodologias.

ipt INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS

CERTIFICADO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA Nº 2053-103
IPT 131
Bauxita (Poços de Caldas)

Este material de referência foi certificado por meio do consenso de uma rede de laboratórios especialistas, utilizando diversas metodologias, e pode ser utilizado para calibração, verificação de precisão e exatidão e para demonstração da rastreabilidade de resultados em métodos de análise química por via clássica e instrumental.
Este material possui granulometria inferior a 75 µm (passante em peneira de abertura ABNT 200). Os resultados referem-se ao material seco a 105°C.

Propriedades	Valores Certificados	Incertezas Expandidas	Unidade
Al ₂ O ₃	54,1	0,3	%
Fe ₂ O ₃	11,5	0,1	
TiO ₂	1,77	0,04	
SiO ₂	0,78	0,04	
ZrO ₂	0,35	0,02	
MnO	0,31	0,02	
P ₂ O ₅	0,15	0,02	
V ₂ O ₅	0,042	0,005	
K ₂ O	0,022	0,004	
ZnO	0,013	0,002	
Al ₂ O ₃ aproveitável	52,0	0,3	%
Perda ao Fogo (1075°C)	35,0	0,5	
SiO ₂ (reativa)	0,4	0,1	

Propriedades	Valores Informativos	Incertezas Expandidas	Unidade
Perda ao fogo (1000°C)	35,0		%
F	0,1		
SO ₃	0,07		
Ga ₂ O ₃	0,012		
Ge	0,01		
CaO	0,007		
Cy ₂ O ₃	0,004		
MgO	0,002		
Be	2		mg.kg-1
C (orgânico)	0,06		%

Lote Nº 01 Prazo de validade: 30/06/2024

Os valores certificados e incertezas são garantidos pelo prazo de validade, considerando-se que o material seja utilizado e armazenado conforme as instruções apresentadas, desde que não tenha havido dano ou contaminação. O IPT mantém um sistema de monitoramento sistemático deste material de referência durante seu período de validade, e no caso de ser detectada alguma alteração significativa nos valores certificados, o usuário será informado e orientado adequadamente.

São Paulo, 30 de setembro de 2013.

Centro de Metrologia em Química
Laboratório de Referências Metroológicas
Patrícia Hama
CRQ IV 04362340 - RE 08835
Pesquisadora

Centro de Metrologia em Química
Laboratório de Referências Metroológicas
Ricardo Rezende Zucchini
CREA 0601957793 - CRQ IV 04362476 - RE 8272.7
Responsável pelo Laboratório

Certificado de Material de Referência: 2053-103 r.1 IPT 131 Página 1 de 4

MATERIAIS DE REFERÊNCIA

- FÍGADO BOVINO (Sigma-Aldrich/Merk)
 - 20 g
 - NIST® SRM® 1577c
 - R\$ 7789,00 (cotação 26/02/19)
 - National Institute of Standards and Technology
 - Standard Reference Material



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1577c

Bovine Liver

Standard Reference Material (SRM) 1577c consists of liver tissue derived from healthy steers. The material was collected and prepared under strict protocols designed to preserve the original composition, and to minimize contamination. SRM 1577c is primarily intended for use in evaluating the accuracy of analytical methods for selected elements and 25-hydroxyvitamin D₃ in animal tissues and other biological materials. A unit of the SRM consists of one bottle containing 20 g of freeze-dried liver powder.

Certified Mass Fraction Values: Certified mass fraction values for elements are provided in Table 1. A certified mass fraction value for 25-hydroxyvitamin D₃ is provided in Table 2. The certified values for elements are based on results from either a primary analytical technique carried out at NIST, or the combined results from two or more chemically independent analytical techniques obtained at NIST and collaborating expert laboratories [1]. The certified value for 25-hydroxyvitamin D₃ is based on the combined results from NIST and collaborating expert laboratories. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or taken into account [1].

Reference Values: Reference mass fraction values for additional elements are provided in Table 3. Reference values are non-certified values that are the best estimates of the true values. However, the values do not meet the NIST criteria for certification and are provided with associated uncertainties that may reflect only measurement precision, may not include all sources of uncertainty, or may reflect a lack of sufficient statistical agreement among multiple analytical methods [1].

Information Values: Information mass fraction values for additional elements are provided in Table 4. An information value is considered to be a value that will be of interest and use to the SRM user, but for which insufficient information is available to assess adequately the uncertainty associated with the value, or is a value derived from a limited number of analyses [1]. Information values cannot be used to establish metrological traceability.

Expiration of Certification: The certification of SRM 1577c is valid, within the measurement uncertainty specified, until **01 October 2028**, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate (see "Instructions for Handling, Storage, and Use"). The certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet or register online) will facilitate notification.

Coordination of the investigations and technical measurements leading to the certification of elements was under the leadership of R. Zeisler, formerly of NIST. Coordination of the technical measurements leading to the certification of 25-hydroxyvitamin D₃ was performed by M.M. Phillips of the NIST Chemical Sciences Division and J. Rowland and K. Patterson of the US Department of Agriculture (USDA, Beltsville, MD).

Consultation on the statistical design of the experimental work and evaluation of the data was provided by S.D. Leigh, formerly of NIST, and J.H. Yen of the NIST Statistical Engineering Division.

Support aspects involved in the preparation of this SRM were coordinated through the NIST Office of Reference Materials.

Carlos A. Gonzalez, Chief
Chemical Sciences Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 03 October 2018
Certificate Revision History on Last Page

Steven J. Choquette, Director
Office of Reference Materials

SRM 1577c

Page 1 of 6

MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Substance	ERM-BB184 Bovine muscle (mg/kg)	ERM-BB186 Pig kidney (mg/kg)	ERM-BB422 Fish muscle (mg/kg)	BCR-185R Bovine liver (mg/kg)
As	0.0234 ± 0.0026	(0.008 ± 0.006)	12.7 ± 0.7	0.0330 ± 0.0029
Cd	0.0022 ± 0.0004	1.09 ± 0.05	0.0075 ± 0.0018	0.544 ± 0.017
Cu	2.31 ± 0.09	36.5 ± 1.8	1.67 ± 0.16	277 ± 5
Fe	75 ± 4	255 ± 13	9.4 ± 1.4	-
Hg	(0.0018 ± 0.0010)	(0.023 ± 0.011)	0.601 ± 0.030	-
I	-	-	1.4 ± 0.4	-
Mn	0.276 ± 0.013	7.26 ± 0.25	0.368 ± 0.028	11.07 ± 0.29
Pb	-	0.040 ± 0.005	-	0.172 ± 0.009
Se	0.45 ± 0.04	10.3 ± 0.9	1.33 ± 0.13	-
Zn	146 ± 7	134 ± 5	16.0 ± 1.1	-

Values in brackets are not certified.

Availability: BCR-185R is provided in units of 15 g as lyophilised powders, in screw-capped glass bottles.

ERM-BB184 is provided in units of 7 g as lyophilised powder, in brown-glass vials.

ERM-BB186 and ERM-BB422 are provided in units of 10 g as lyophilised powders, in brown-glass vials.



EUROPEAN COMMISSION
Directorate General
Joint Research Centre

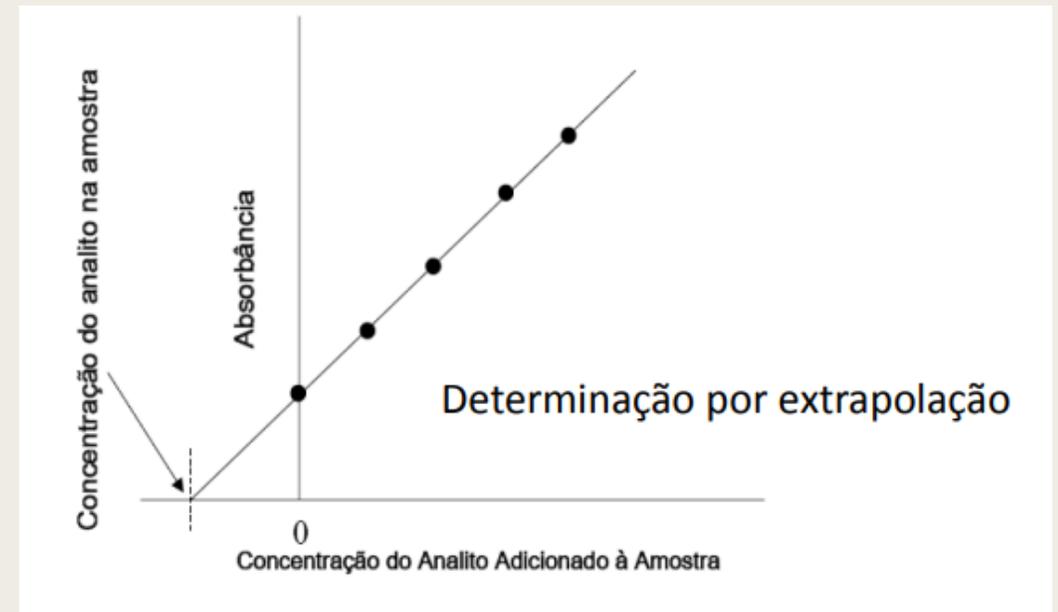
Directorate F – Health, Consumers and Reference Materials

CERTIFIED REFERENCE MATERIALS
2018

ADIÇÃO DE ANALITO

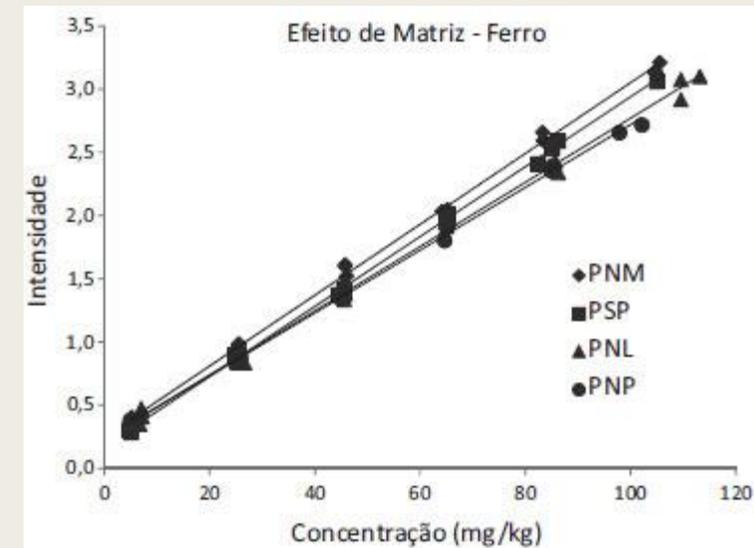
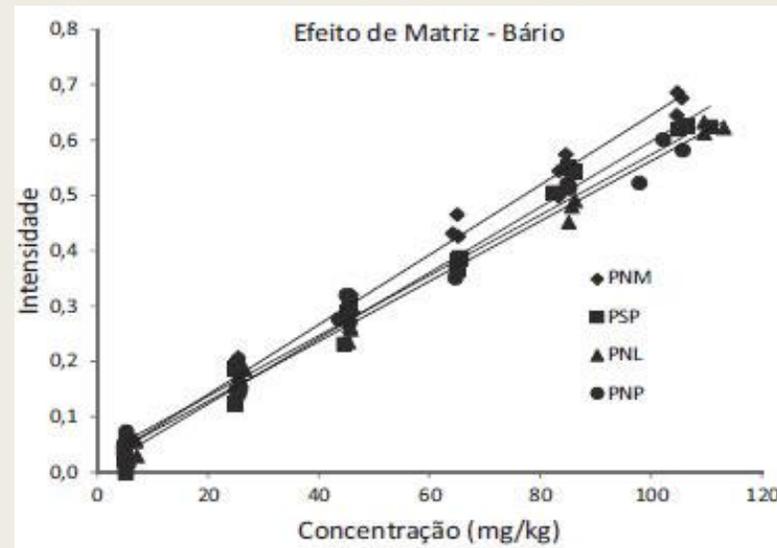
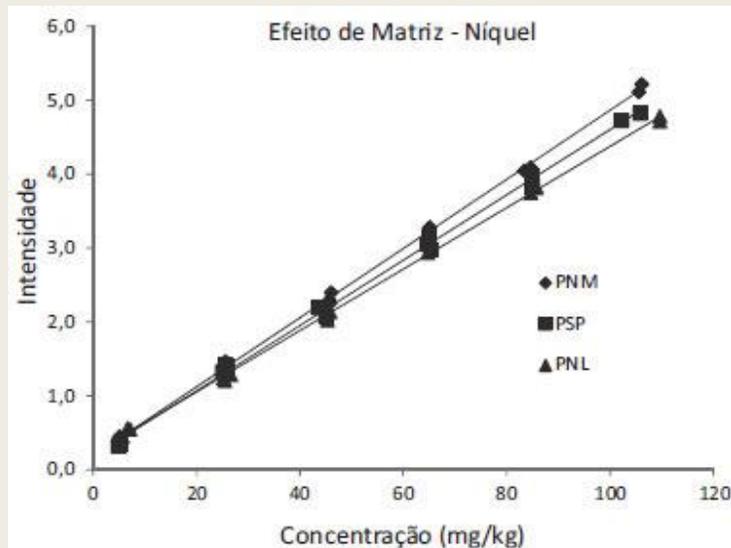
Método da adição de padrão

- Adições de quantidades conhecidas do analito na amostra (spiking).
- Elimina ou minimiza as incertezas introduzidas pela matriz de amostras complexas.
- A matriz permanece quase inalterada após cada adição, a única diferença é a concentração do analito.



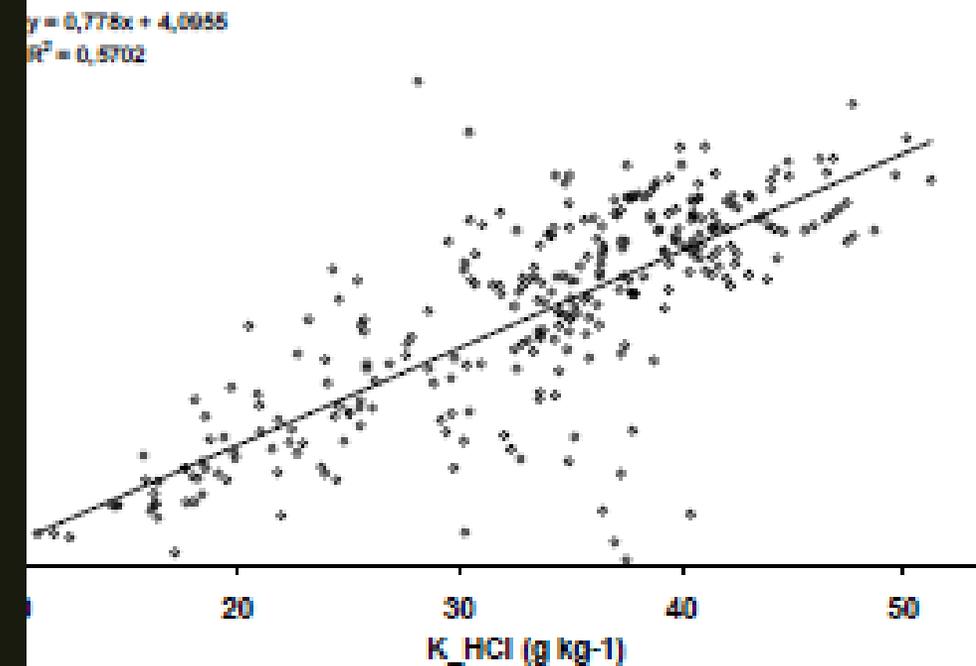
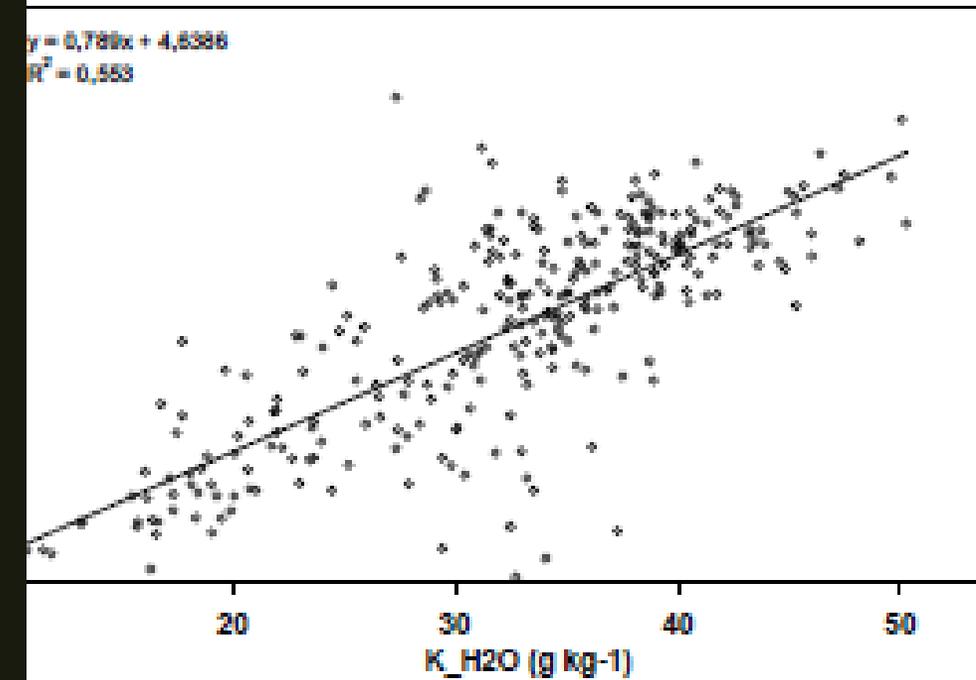
EFEITO MATRIZ

- A intensidade medida para um dado elemento não depende apenas do quanto está, mas também do meio material onde o elemento de interesse existe.
- A influência de outros elementos no material é chamada de **efeito matriz**.



USO DE MÉTODO ALTERNATIVO

- BERNARDI, Alberto C. C.; OKA, Sílvia Harumi; SOUZA, Gilberto B. de. Comparação de técnicas analíticas para a extração de potássio de amostras de tecido vegetal com água e soluções ácidas concentrada e diluída. **Eclet. Quím.**, São Paulo , v. 35, n. 2, p. 45-49, 2010 .
- Os métodos de extração de K de amostras de tecido vegetal de capim-tanzânia e alfafa com solução ácida diluída ou eventualmente com água apresentaram-se equivalentes ao método tradicional da decomposição nítro-perclórica e podem substituí-lo.



CUIDADOS PARA EVITAR ERROS

- Quantidade mínima de ácido puro ou supra-puro
- Recipientes inertes e adequadamente limpos
- Evitar uso de temperatura mais elevada que a necessária



CONTAMINAÇÕES E PERDAS POSSÍVEIS

- Estocagem inadequada
- Pureza dos reagentes
- Adsorção na parede dos recipientes e filtros
- Volatilidade
- Decomposição incompleta



COMO PREPARAR UMA AMOSTRA?

- Pode ser uma simples diluição
- Pré-concentração por aquecimento
- Solubilização total
- Solubilização parcial



reagentes



energia



Reagentes complementares



amostra

Rompimento das ligações



ANALITO



Solução

Destruição da estrutura cristalina



VIA SECA

Frasco de Schöniger?

Frasco de Carius?

Bico de gás?

Cinzas?

Estufa?

Fusão?

Bloco digestor?

Chama do bico de bunsen?

Placa aquecedora?

Frasco de combustão com O_2 ?

Forno mufla?

Microondas?

Bomba de teflon?

Sistema fechado?

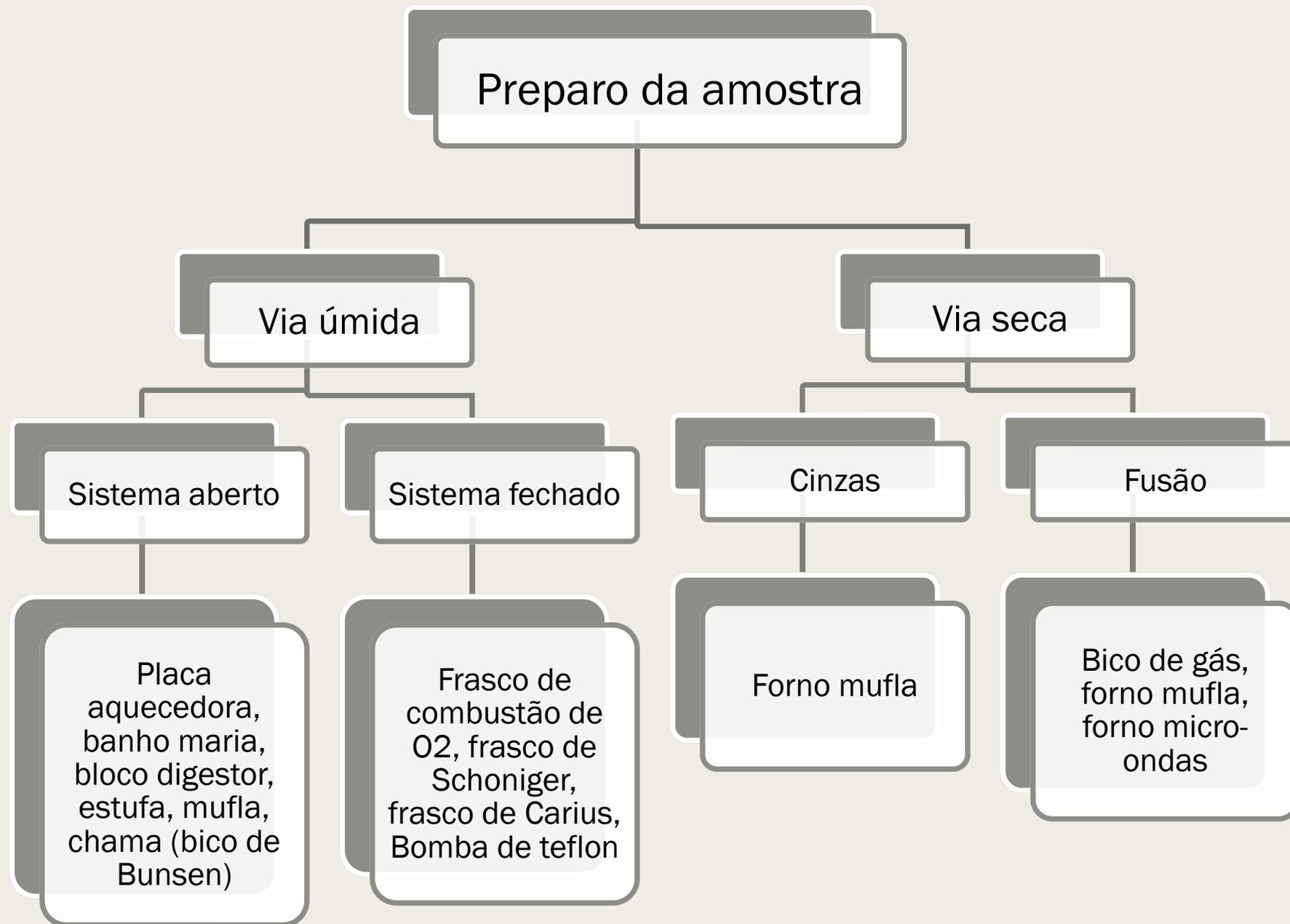
Banho maria?

Sistema aberto?

Mufla?

VIA ÚMIDA





Preparo da amostra

Via úmida

Sistema aberto

Placa aquecedora, banho maria, bloco digestor, estufa, mufla, chama (bico de Bunsen)

Sistema fechado

Frasco de combustão de O₂, frasco de Schoniger, frasco de Carius, Bomba de teflon

Via seca

Cinzas

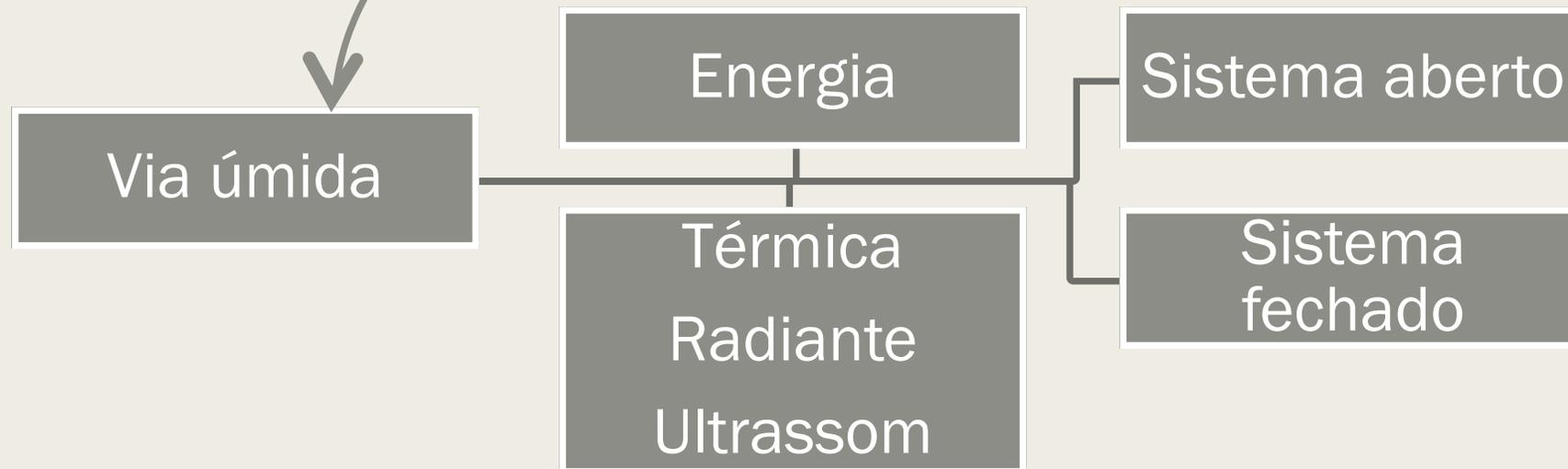
Forno mufla

Fusão

Bico de gás, forno mufla, forno micro-ondas

PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NO PREPARO DE AMOSTRAS

Amostras orgânicas e inorgânicas





MÉTODOS CONVENCIONAIS

- Placa aquecedora
- Banho-maria
- Bloco digestor
- Estufa
- Mufla
- Chama (Bico de Bunsen)

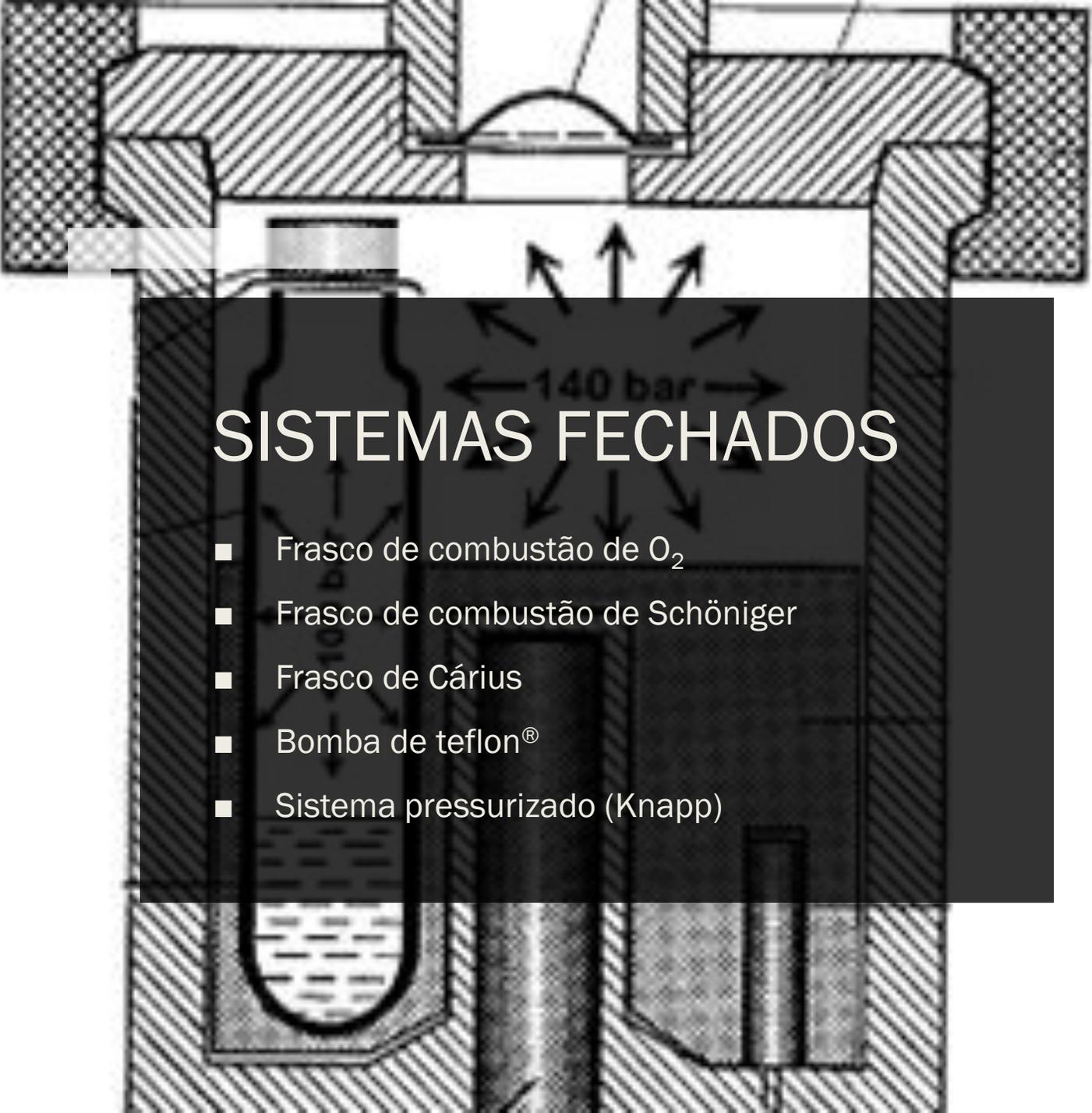
DIGESTÃO ÁCIDA

- Ácidos diluídos:
 - *Digestão de alguns metais, carbonatos, sulfatos e óxidos*
- Propriedades do ácido concentrado e com aquecimento
 - *Força do ácido*
 - *Ponto de ebulição*
 - *Poder oxidante*
 - *Poder complexante*
 - *Solubilidade dos sais dos metais*
 - *Segurança na manipulação*
 - *pureza*

SISTEMAS ABERTOS

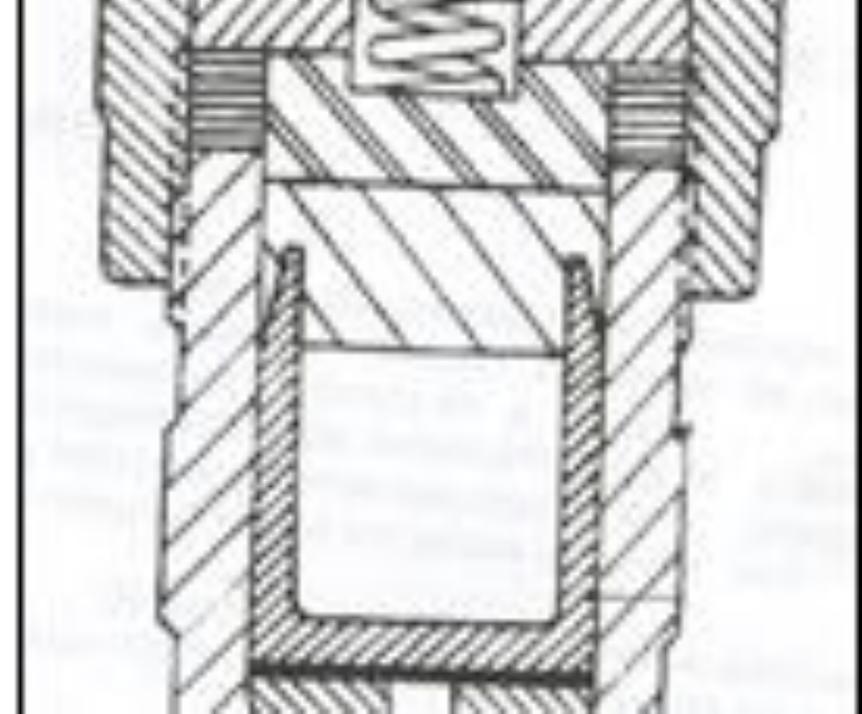
- HNO_3 : solubilização incompleta, alta temperatura, consumo de reagentes, perda de voláteis
- HClO_4 : alto poder oxidante, explosão combinado com HNO_3
- H_2SO_4 : processo de oxidação lento, alto ponto de ebulição, combinado com HNO_3 e H_2O_2





SISTEMAS FECHADOS

- Frasco de combustão de O_2
- Frasco de combustão de Schöniger
- Frasco de Cárius
- Bomba de teflon[®]
- Sistema pressurizado (Knapp)



SISTEMAS FECHADOS

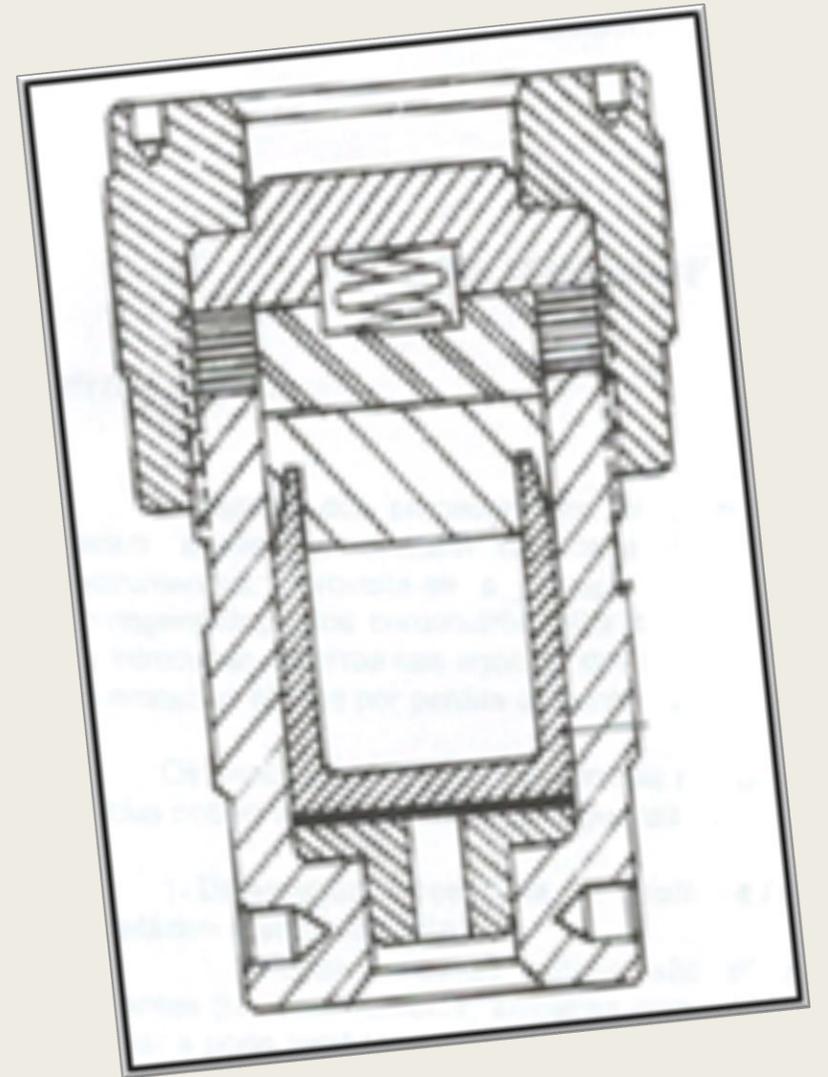


White : PTFE Inner

Black: PPL Inner

SISTEMAS FECHADOS

- Não há perda por volatilização
- Evita as contaminações por fontes externas
- Menor quantidade de reagentes
 - *menor branco*
- Pode trabalhar com temperaturas acima do ponto de ebulição
 - *Menor tempo*



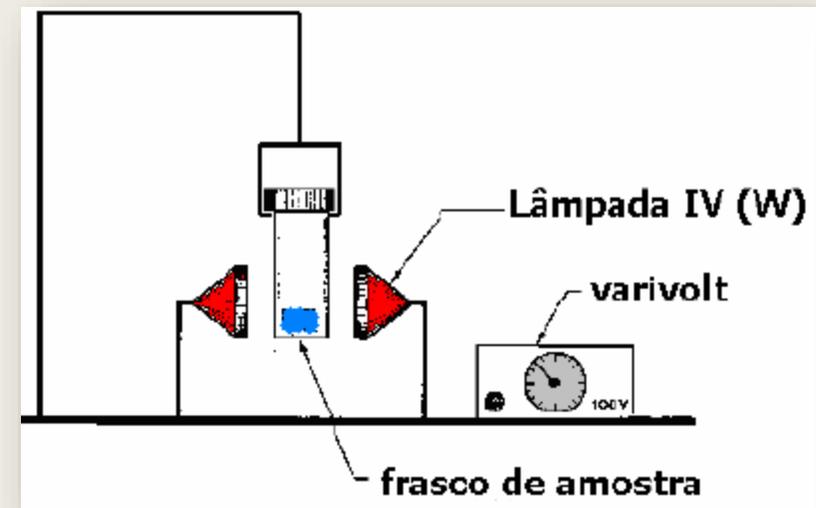
MÉTODOS CONVENCIONAIS

- Lenta
- Reagentes
- Perda de voláteis
- Oxidantes fortes
- Constante supervisão
- Matrizes refratárias

DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR IV

- Vibrações moleculares e variação nas vibrações moleculares
 - **AQUECIMENTO** e *propagação do calor gerado*
 - 200 mg de fígado bovino
 - HNO₃ conc. = 2 mL
(suspensão)
 - 10 V : 120-180 seg

 - H₂O₂
 - 10 V: 60 seg



DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR UV

- A digestão ocorre simultaneamente em 12 ou 16 tubos de quartzo
- A temperatura de digestão de 90°C
- A solução digerida pode ser usada diretamente sem a necessidade de alíquota de amostra ou tampa



DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

- Amostras biológicas, botânicas e alimentos
- Sistema focalizado
- Sistema convencional



DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

- Início de utilização – década de 70
- Atualmente é considerada a melhor técnica para o preparo de amostras visando a determinação de metais
- Também tem aumentado suas aplicações em análises orgânicas – extrações com solventes
- **Radiação não-ionizante NÃO quebra moléculas orgânicas**

DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

- A energia das micro-ondas é muito menor que a energia necessária para quebrar as ligações das moléculas orgânicas mais comuns.
 - *Quantum de energia de micro-onda de 2450MHz = 0,0016 V*

Ligação química	Energia de ligação química (eV)
H-CH ₃	4,5
H-NHCH ₃	4,3
H ₃ C-CH ₃	3,8
H-OH	5,2
Ligação de hidrogênio	0,21

DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

■ MECANISMOS DE AQUECIMENTO PROVOCADO POR MICRO-ONDAS

- *Os líquidos absorvem energia de micro-ondas por dois mecanismos que atuam simultaneamente:*

- Rotação de dipolo
- Condução iônica

■ Rotação de dipolo: refere-se ao alinhamento de moléculas na amostra, que tenham momentos de dipolo induzido ou permanente, devido a aplicação de um campo elétrico.

■ Depende da temperatura e da viscosidade da amostra.

DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

- Moléculas polarizadas são alinhadas com a aplicação do campo elétrico.
- Quando o campo é removido ou reduzido, a desordem induzida termicamente é restaurada e energia térmica é liberada.
- A 2450 MHz, o alinhamento das moléculas, seguido do seu retorno a desordem ocorre $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, e resulta em rápido aquecimento.

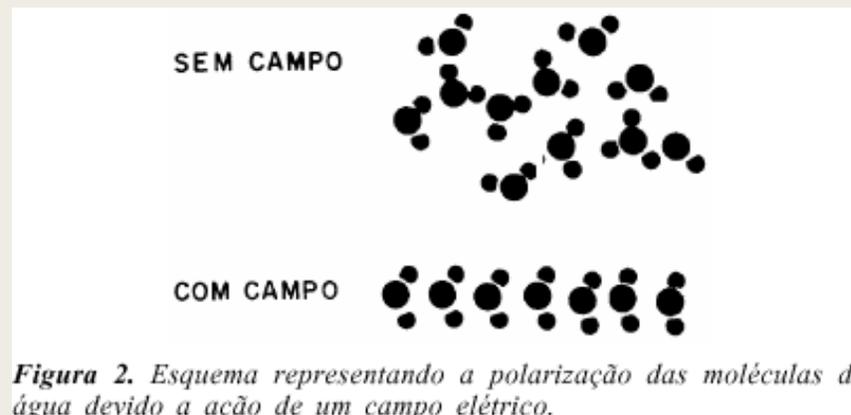
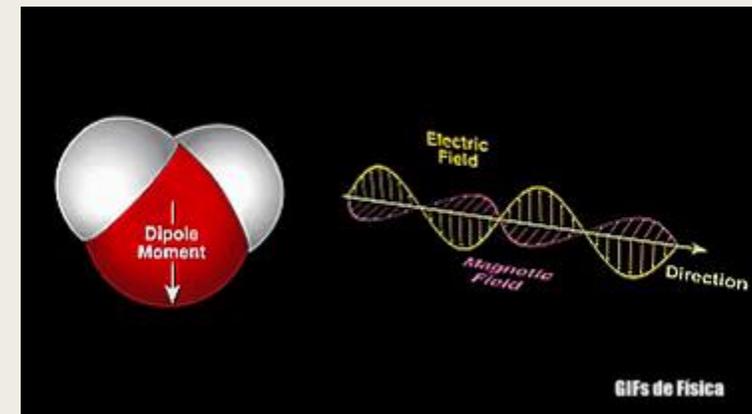


Figura 2. Esquema representando a polarização das moléculas de água devido a ação de um campo elétrico.



DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

■ CONDUÇÃO IÔNICA

- Refere-se à migração dos íons dissolvidos no campo eletromagnético aplicado.
- A condução iônica depende da mobilidade, carga e concentração do íon.

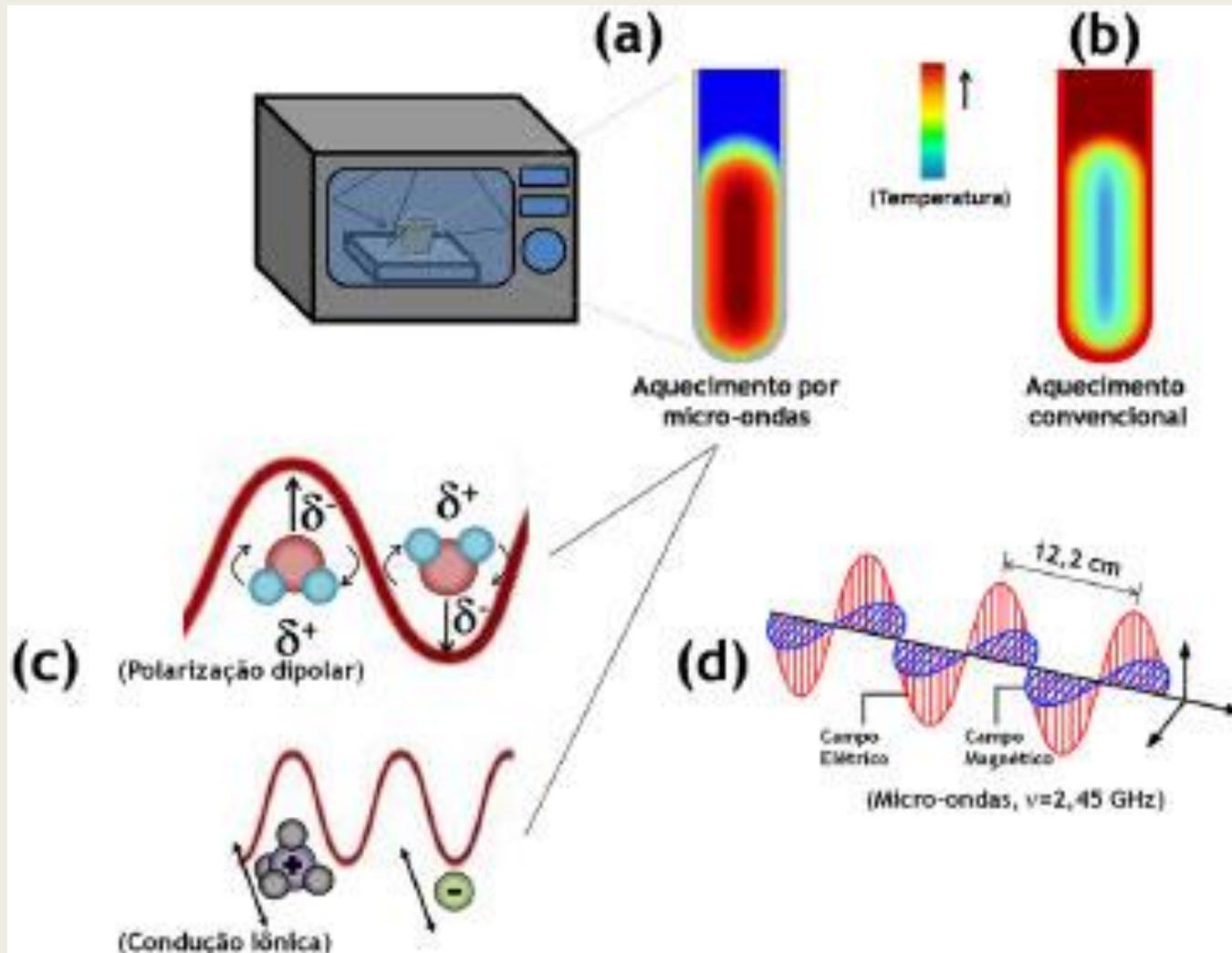


Ilustração (a) do perfil de aquecimento de amostras sob irradiação de micro-ondas em comparação ao (b) perfil de aquecimento convencional (condução/convecção), e (c) representação dos mecanismos de aquecimento (polarização dipolar e condução iônica) envolvidos nos processos químicos induzidos pelas micro-ondas, descritas figurativamente em (d)

DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

- A absorção da micro-onda depende da:
 - *constante dielétrica ϵ' (capacidade de uma molécula ser polarizada por radiação eletromagnética)*
 - *perda dielétrica ϵ'' (eficiência de conversão da energia da micro-onda em calor)*
 - *“loss tangent” ou $\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'$ (habilidade do material em absorver energia da microonda, convertendo a energia da onda eletromagnética em calor)*

DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

Tabela 1. Valores de constantes dielétricas e fatores de perda de solventes usados em sínteses orgânicas promovidas por micro-ondas

Solvente	Constante dielétrica	Fator de perda	Solvente	Constante dielétrica	Fator de perda
Hexano	1,9	0,020	Acetato de etila	6,2	0,059
Tolueno	2,4	0,040	Acetona	20,6	0,054
Tetracloroeto de carbono	2,2	-	Etanol	24,6	0,941
Clorofórmio	4,8	0,091	Metanol	32,7	0,659
Diclorometano	9,1	0,042	Acetonitrila	36,0	0,062
Tetra-hidrofurano	7,6	0,047	Água	80,4	0,123

DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

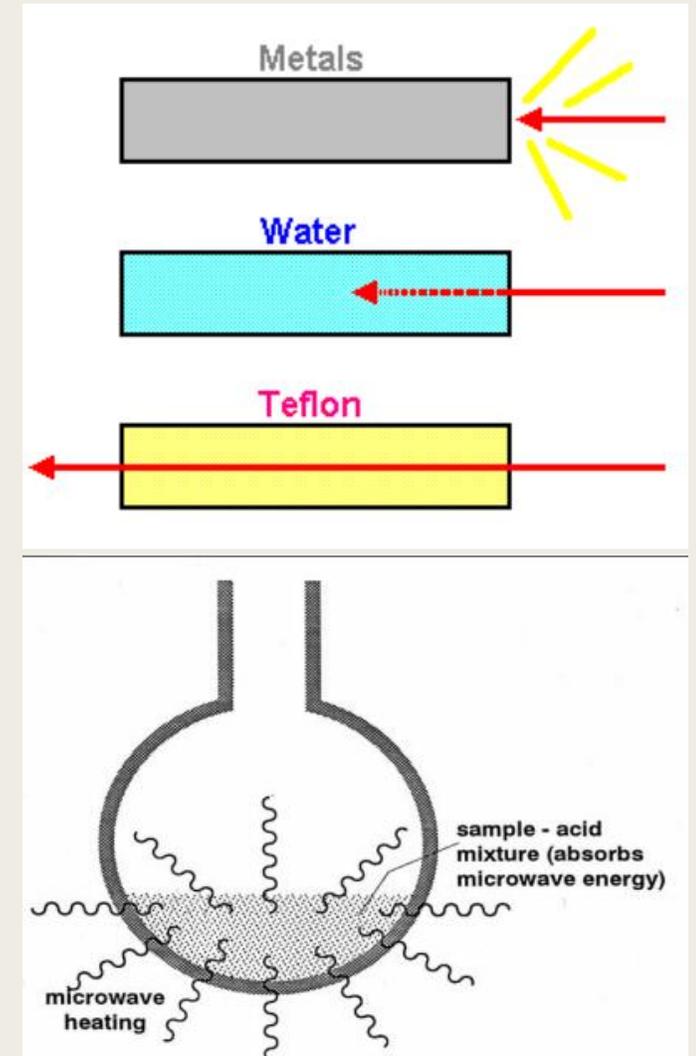
Taxa de conversão de energia de microondas ($\tan\delta$) em diferentes materiais

Material	Temperatura (°C)	$\tan\delta$ ($\times 10^{-4}$)
Água	25	1570
Quartzo fundido	25	0,6
Cerâmica F-66	25	5,5
Porcelana No 4462	25	11
Vidro fosfato	25	46
Vidro borossilicato	25	10,6
Vidro Corning No 0080	25	126
Acrílico (Plexiglass)	27	57
Nylon 6-6	25	128
Polietileno	25	3,1
Poliestireno	25	3,3
Teflon PFA	25	1,5

DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

■ INTERAÇÃO DE MATERIAIS COM MICRO-ONDAS

- *Materiais podem refletir, absorver ou não absorver micro-ondas.*
- *As paredes do frasco são transparentes à energia da microonda e apresentam temperatura menor que a temperatura da solução*



DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

- Vantagens sistema convencional:
 - *Velocidades de reações rápidas que resultam de altas temperaturas e pressões obtidas dentro dos recipientes fechados*
 - *Não existe a perda incontrolável de elementos traços voláteis*
 - *Decréscimo no valor do branco devido a menor contaminação do ambiente e menor quantidade de ácido*



DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS



DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

- Vantagens sistema focalizado:
 - *Trabalha a pressão atmosférica*
 - *Permite o uso de até 10 g de amostra*
 - *Ideal para alta concentração de orgânico*



**PREPARO DE AMOSTRAS EM FASE VAPOR UTILIZANDO
MICROONDAS FOCALIZADO COM RECIPIENTE ABERTO**
Geórgia C. L. Araújo (PG)¹, Joaquim A. Nóbrega(PQ)¹
Ana Rita A. Nogueira (PQ)²

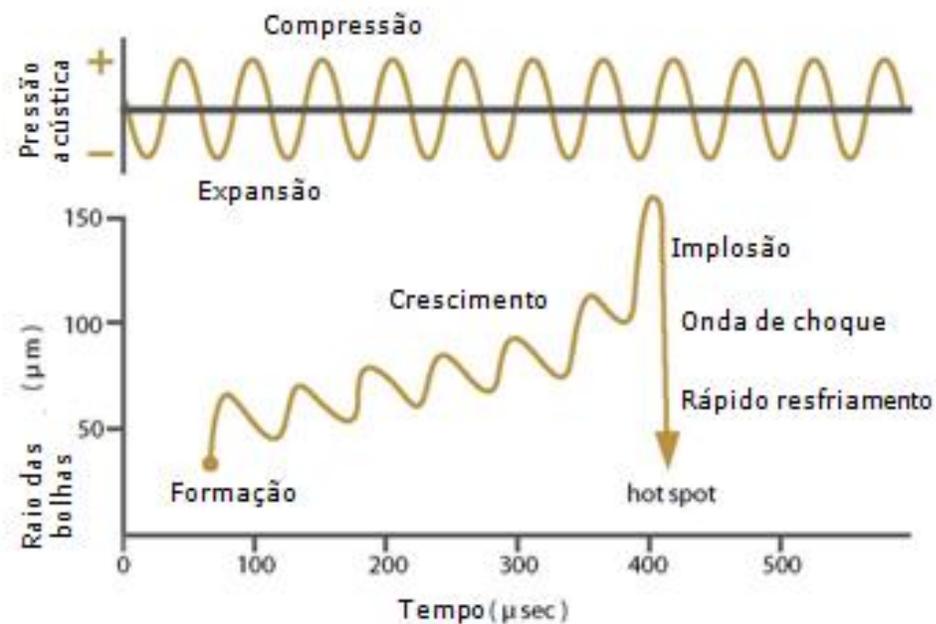
¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, S.Carlos SP
²Embrapa Pecuária Sudeste, C.P. 339, 13560-970, S. Carlos SP

palavras-chave: DECOMPOSIÇÃO EM FASE VAPOR, MICROONDAS FOCALIZADO,
PREPARO DE AMOSTRAS

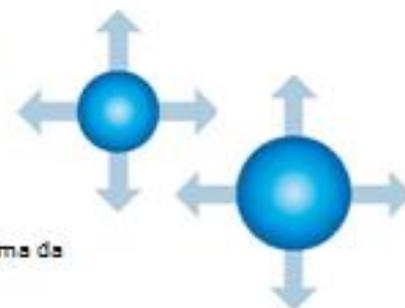
DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSONS

- 90% da energia sonora é empregada para o aquecimento e agitação do sistema
- Dissolução em sistema aberto
- Adição de reagentes durante a sonificação
- Baixo consumo de reagentes
- Pequena quantidade de amostra
- Diminuição do intervalo de tempo do preparo
- Processamento simultâneo de várias amostras





A bolha de cavitação aumentando na fase de descompressão



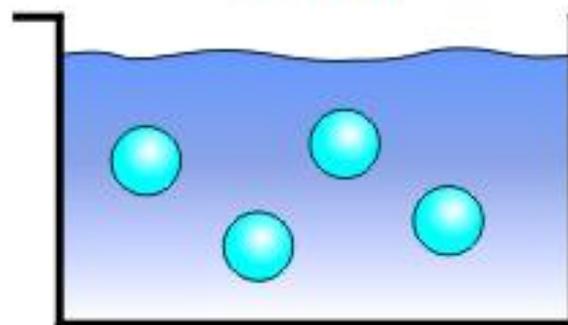
Expansão máxima da bolha

A bolha implode na fase de compressão subsequente



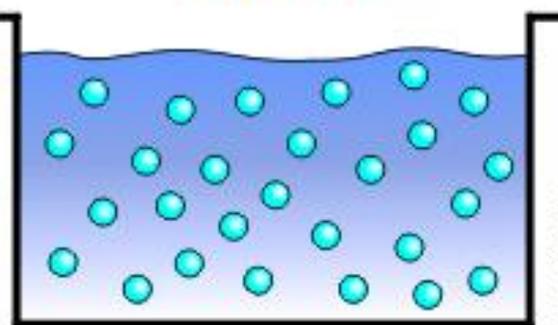
O ciclo se repete com uma nova bolha de cavitação

25 KHz



Implosões de grande energia
Baixa densidade de cavitação
Baixo poder de penetração

40 KHz



Implosões de energia moderada
Alta densidade de cavitação
Alto poder de penetração

Imagem: Site UNIQUE

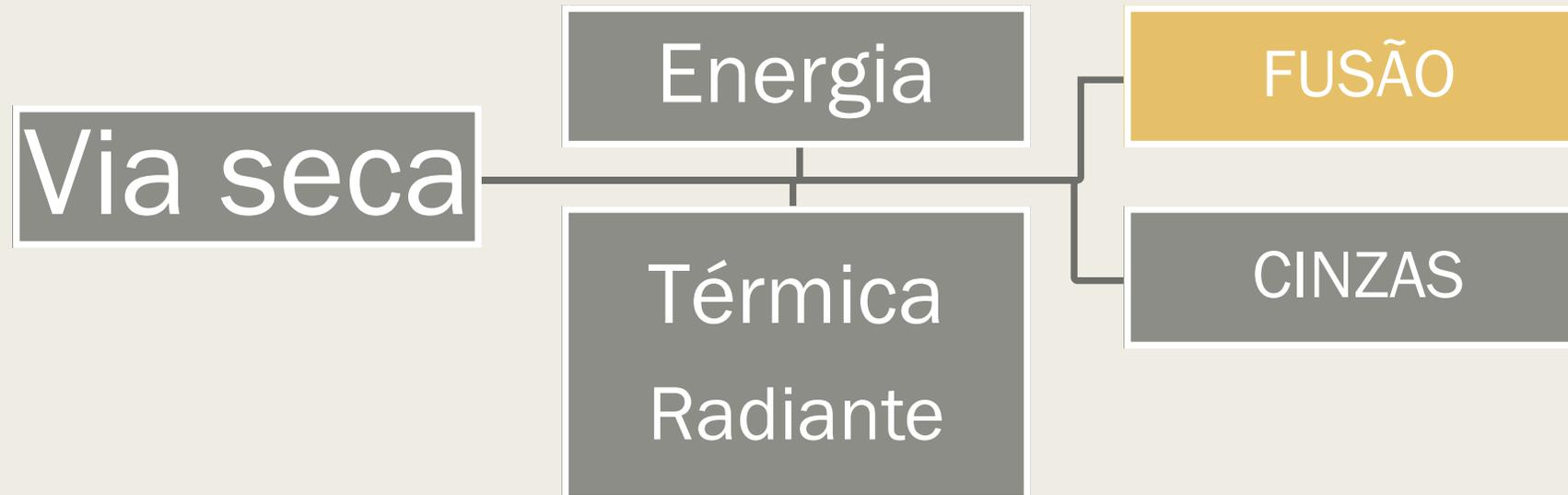
DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSONS



DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSONS



PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NO PREPARO DE AMOSTRAS





Silicato de cálcio



Aluminato de cálcio



Cimento Portland



Minério de Titânio

FUSÃO

FUSÃO

- Amostras inorgânicas
- Analito (sais)

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

■ FUNDENTES

- *Tetraborato de lítio (pf 920 °C)*
- *Carbonato de sódio (pf 851 °C)*
- *Hidróxido de sódio (pf 318 °C)*
- *Ácido bórico (pf 450 °C)*



FUSÃO

■ CADINHOS

- *Platina*
- *Níquel*
- *Prata*
- *Ferro*
- *Grafite*
- *Porcelana*



FUSÃO

- FORNECIMENTO DE ENERGIA
 - *Bico de gás*
 - *Forno Mufla*
 - *Forno Mufla com micro-ondas*



FUSÃO



FUSÃO



FUSÃO OU DIGESTÃO ÁCIDA?

Fusão

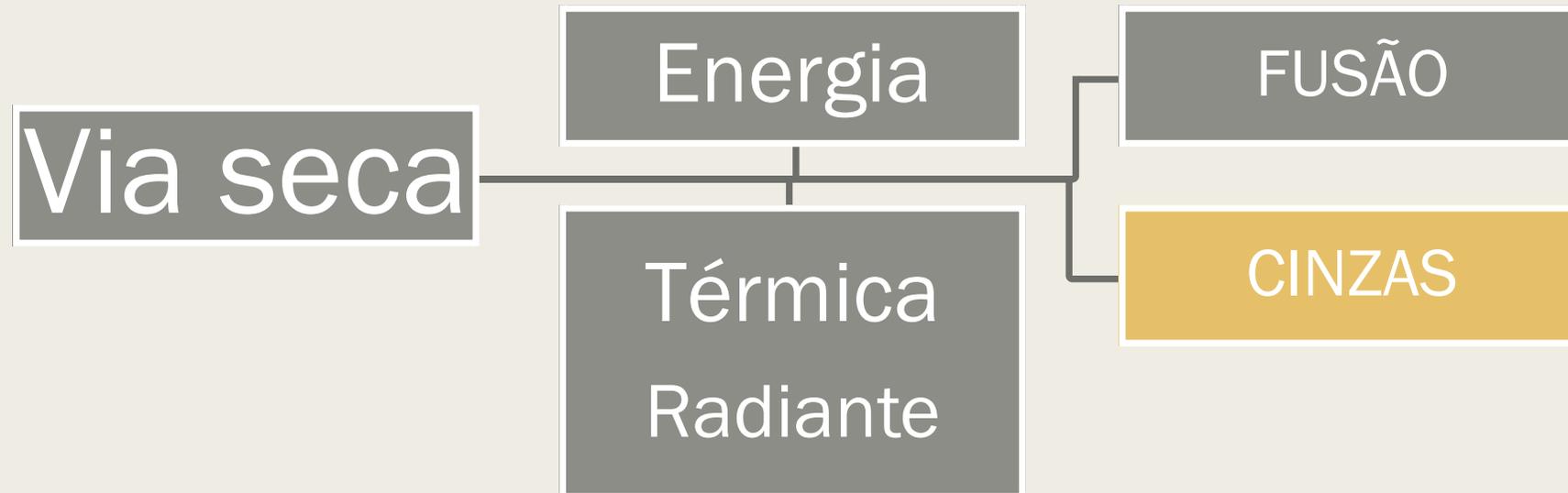
- Podem (e são) usados em altas temperaturas
- Difícil purificação
- Matrizes com teores elevados de eletrólitos
- Dissolução final da massa fundida pode ser lenta ou difícil
- Riscos de contaminação e perdas por volatilização
- Mais eficientes que os ácidos na decomposição de materiais refratários

Digestão ácida

- Os ácidos podem ser purificados com facilidade
- Podem ser removidos por evaporação
- Temperatura máxima de uso limitada pelo PE
- Temperatura de uso pode ser mais elevada com o uso de autoclaves



PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NO PREPARO DE AMOSTRAS





MOLUSCO BIVALVE



FÍGADO DE BOI



RIM ANIMAL



CINZAS

TINTAS

CINZAS

Para amostras orgânicas

C, N, H, Analitos

[Química Nova](#)

Print version ISSN 0100-4042

Quim. Nova vol.32 no.4 São Paulo 2009

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000400011>

ARTIGO

Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metalóides por técnicas de espectrometria atômica

Paint samples preparation methods for metals and methaloids determnation by atomic spectrometry techniques

Fabrina R. S. Bentlin; Dirce Pozebon^{*}; Fernanda dos Santos Depoi

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91509-900 Porto Alegre - RS, Brasil

CINZAS

Vantagens e desvantagens

- Habilidade de decompor amostras de tamanho grande
- Necessidade de pouco ou nenhum reagente
- Técnica relativamente segura
- Preparo de amostras contendo S, F e Cl
- Perda devido a retenção no recipiente
- Perdas devido a volatilização
- Contaminação pela mufla e recipiente
- Dificuldade em dissolver alguns óxidos metálicos



TENDÊNCIAS ATUAIS

- Simplificação
- Automação/mecanização
- Miniaturização
- Novos tipos de energia
- Introdução direta de amostras
- Amostragem de sólidos e suspensões

