

METAIS

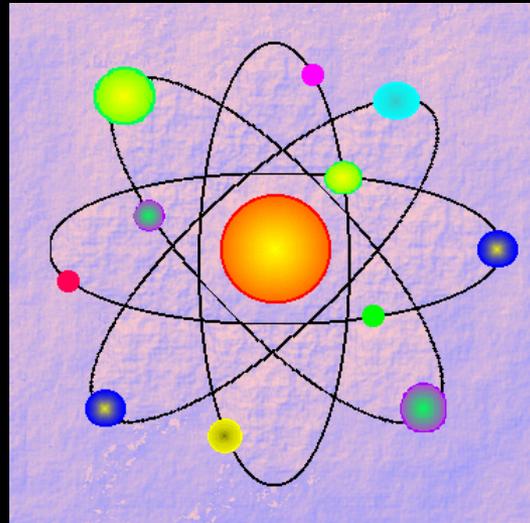
PROFA. DRA. DIONE MARI MORITA

Elemento	Fontes naturais	Fontes antropogênicas	Valência	Formas Tóxicas	Formas predominantes em ambientes oxidados	Formas predominantes em ambientes reduzidos
Ag	Minérios, associada ao ferro, chumbo e ouro	Mineração, metalurgia, fabricação de cimento, queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos sólidos	0 a 3+	Ag ⁰ e Ag ¹⁺	Sulfatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos e fosfatos	Sulfetos
Cd	Minérios, associado ao chumbo, cobre e zinco	Galvanização, queima de combustíveis fósseis, disposição de resíduos sólidos	2+	Íon bivalente hidratado e complexos solúveis formados com substâncias orgânicas e inorgânicas	Cd(OH) ₂ , CdCO ₃ , CdSO ₄	CdS
Cr	Ocorrência natural em rochas, plantas, animais, gases e poeiras de emissões vulcânicas	Resíduos sólidos e líquidos de processos industriais metalúrgicos, químicos e de produção de pinturas, explosivos, cerâmicas e papéis; fertilizantes; pesticidas e curtumes	2- a 6+	Cromo hexavalente (Cr ⁶⁺)	Cr ⁶⁺ , HCrO ₄ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	Cr ³⁺ , CrOH ²⁺ , Cr(OH) ₃ ⁰ , Cr(OH) ₄ ⁻

Elemento	Fontes naturais	Fontes antropogênicas	Valência	Formas Tóxicas	Formas predominantes em ambientes oxidados	Formas predominantes em ambientes reduzidos
Cu	Ocorrência natural em rochas, solos, águas e sedimentos	Mineração, pesticidas agrícolas, algicidas, resíduos sólidos e líquidos de curtumes	0 a 3+	Íon cúprico (Cu ²⁺)	Sulfatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos e fosfatos	Sulfetos
Hg	Ocorrência natural no meio ambiente	Queima de carvão mineral	0 a 2+	Hg ⁰ , metil e etil mercúrio	Hg ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	Hg ⁰ , metil e etil mercúrio
Ni	Óxidos e sulfetos de níquel	Mineração, queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos sólidos	1-, 0, 2+, 3+, 4+	Ni ²⁺	Sulfatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos e fosfatos	Sulfetos
Pb	Ocorrência natural no solo	Mineração, disposição e incineração de resíduos sólidos, pigmentos utilizados em tintas	2+ e 4+	Pb ²⁺	Sulfatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos e fosfatos	Sulfetos
Se	Formação geológica sedimentar	Queima de combustíveis fósseis, refino de petróleo e mineração	-2, 0, 4+, 6+	Se ⁴⁺ e Se ⁶⁺	Se ⁶⁺	Se ⁴⁺
Zn	Óxido de zinco	Resíduos sólidos e líquidos de processos de galvanização	0 e 2+	Zn ²⁺	Sulfatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos e fosfatos	Sulfetos

ANÁLISE ELEMENTAR VIA TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

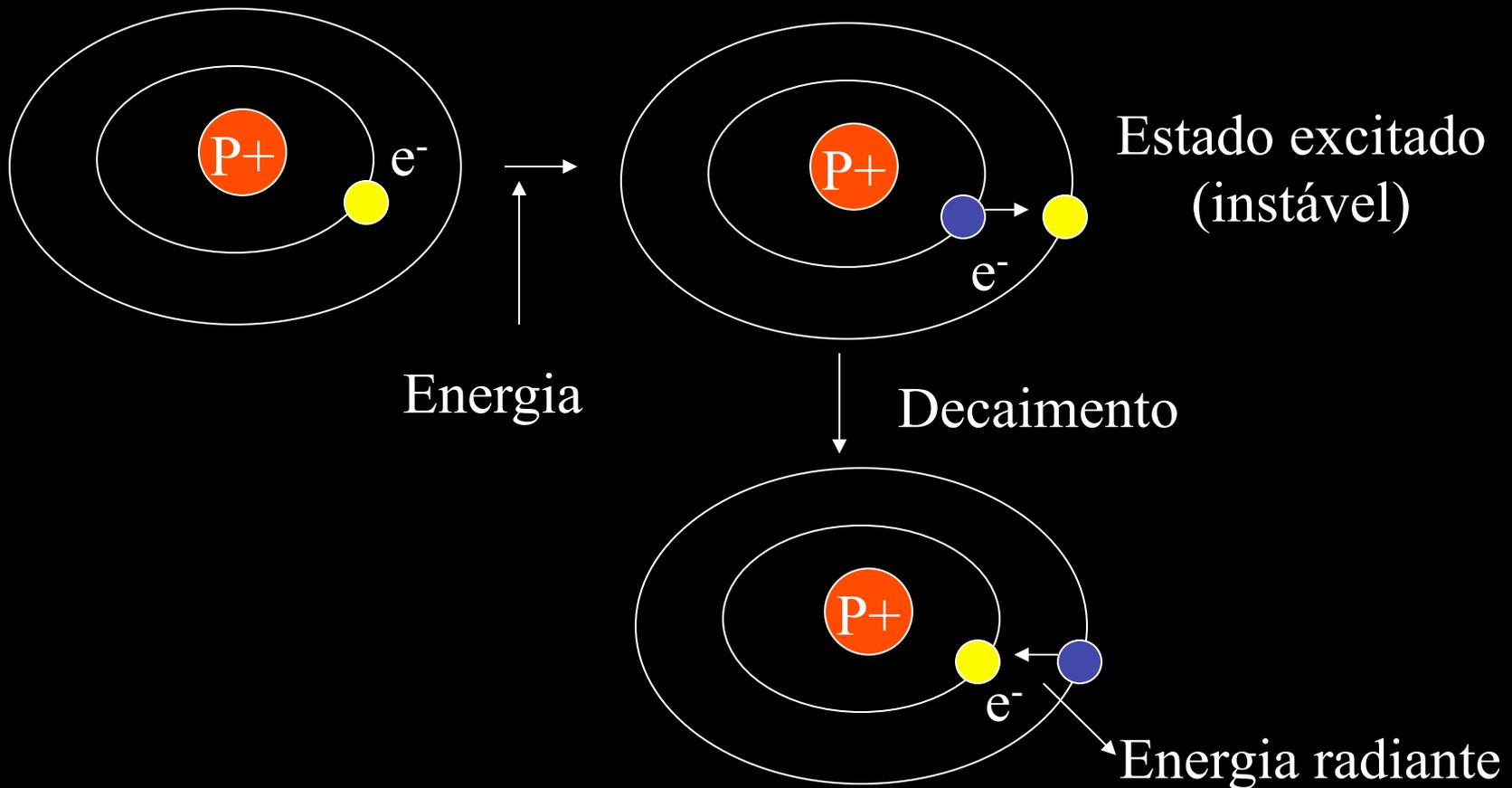
- Emissão atômica
- Absorção atômica
- Fluorescência atômica



**Cada elemento -
número específico
de elétrons**

TEORIA

- Estado básico - nível de energia mais baixo



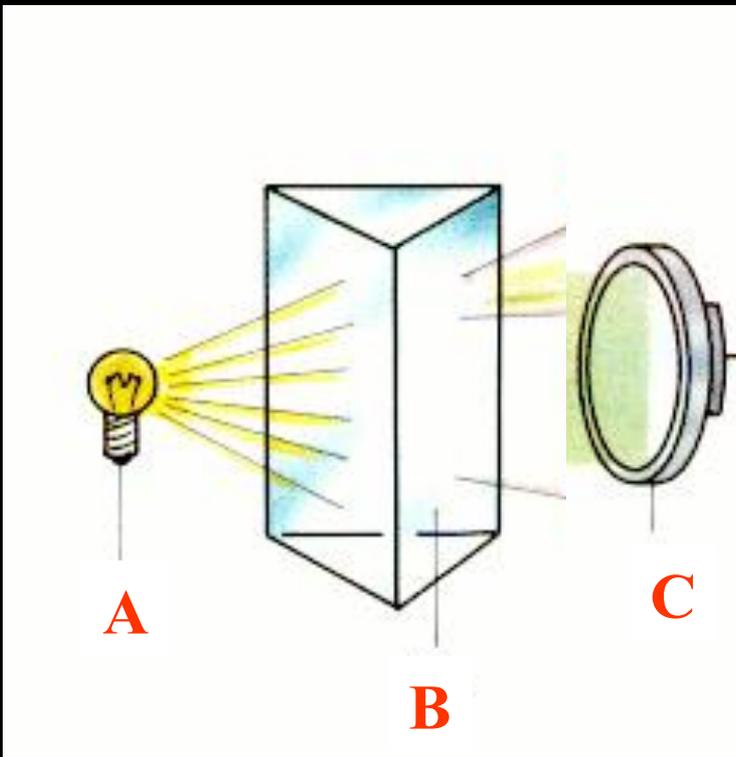
TEORIA

- **Luz emitida num comprimento de onda característico do elemento**
- **amostra submetida a uma alta energia, meio térmico - produção de átomos no estado excitado**
- **Fonte de energia: arco elétrico, chama ou plasma**

EMISSÃO ATÔMICA

- **Análise quantitativa - intensidade de luz emitida no comprimento de onda do elemento é medida**
- **maior intensidade de emissão - maior número de átomos do analito**

EMISSÃO ATÔMICA

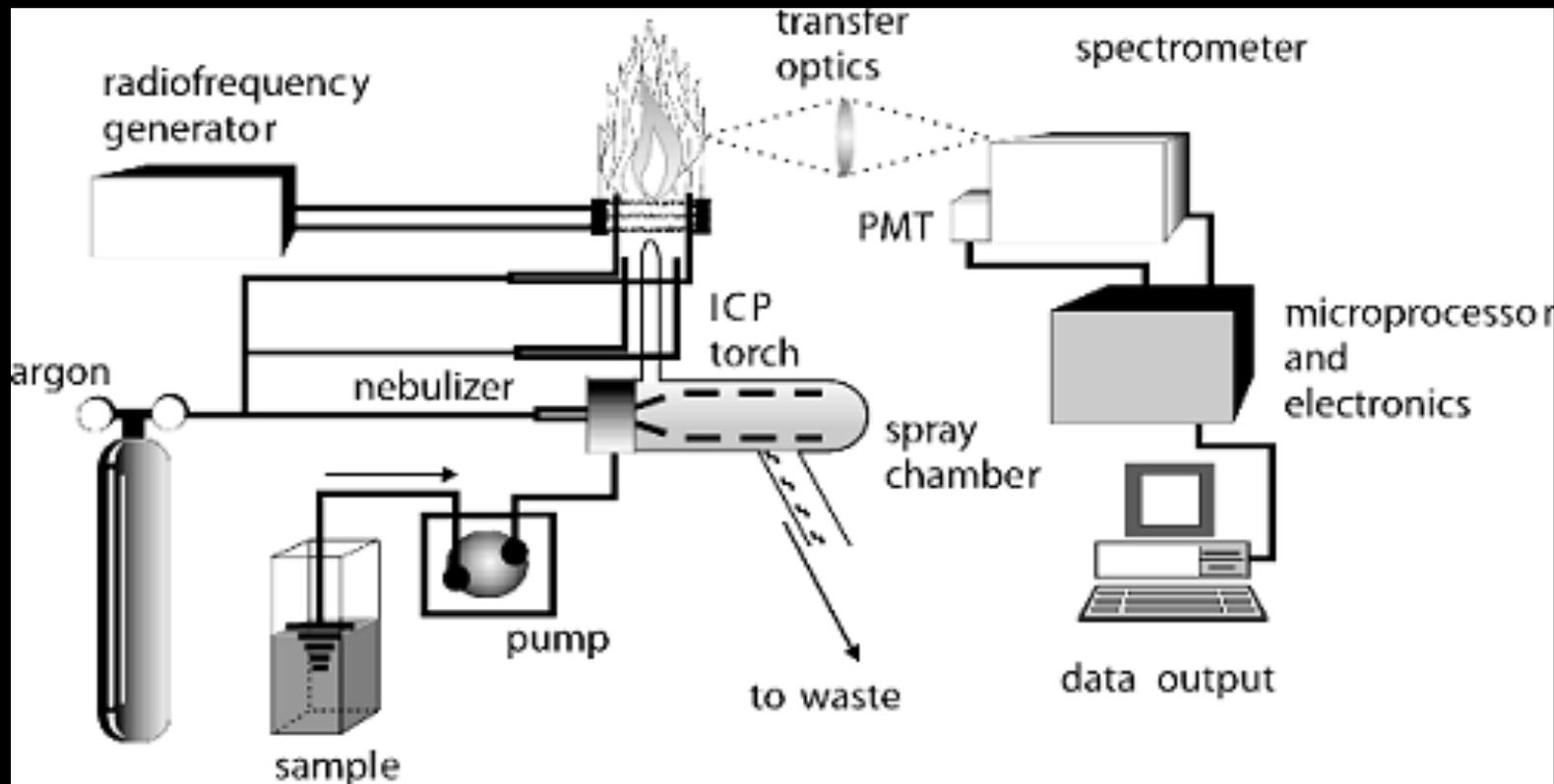


A - luz

B - monocromador

C - detector

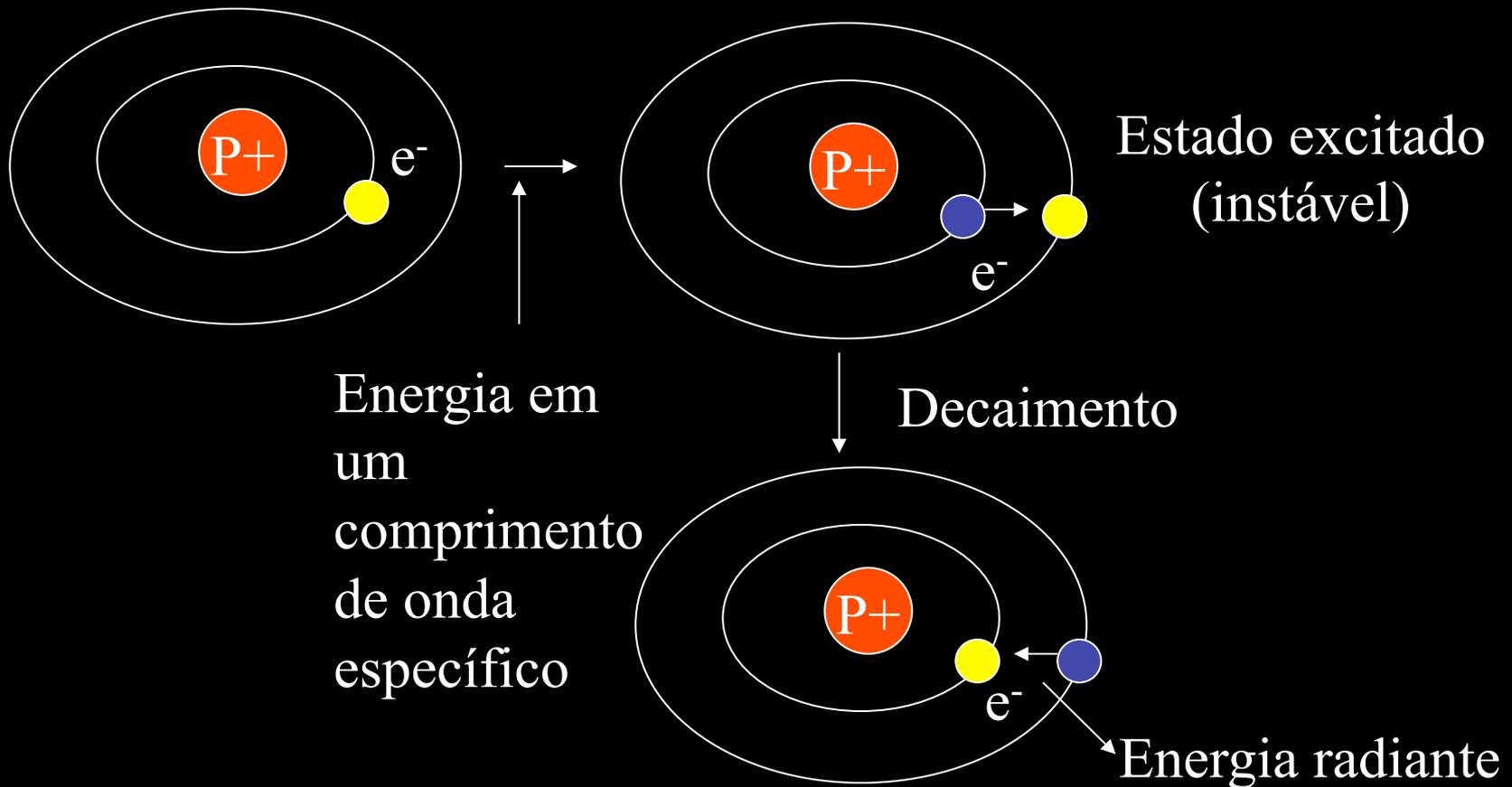
ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM FONTE DE EXCITAÇÃO DE PLASMA DE ARGÔNIO INDUZIDO (ICP-AES)



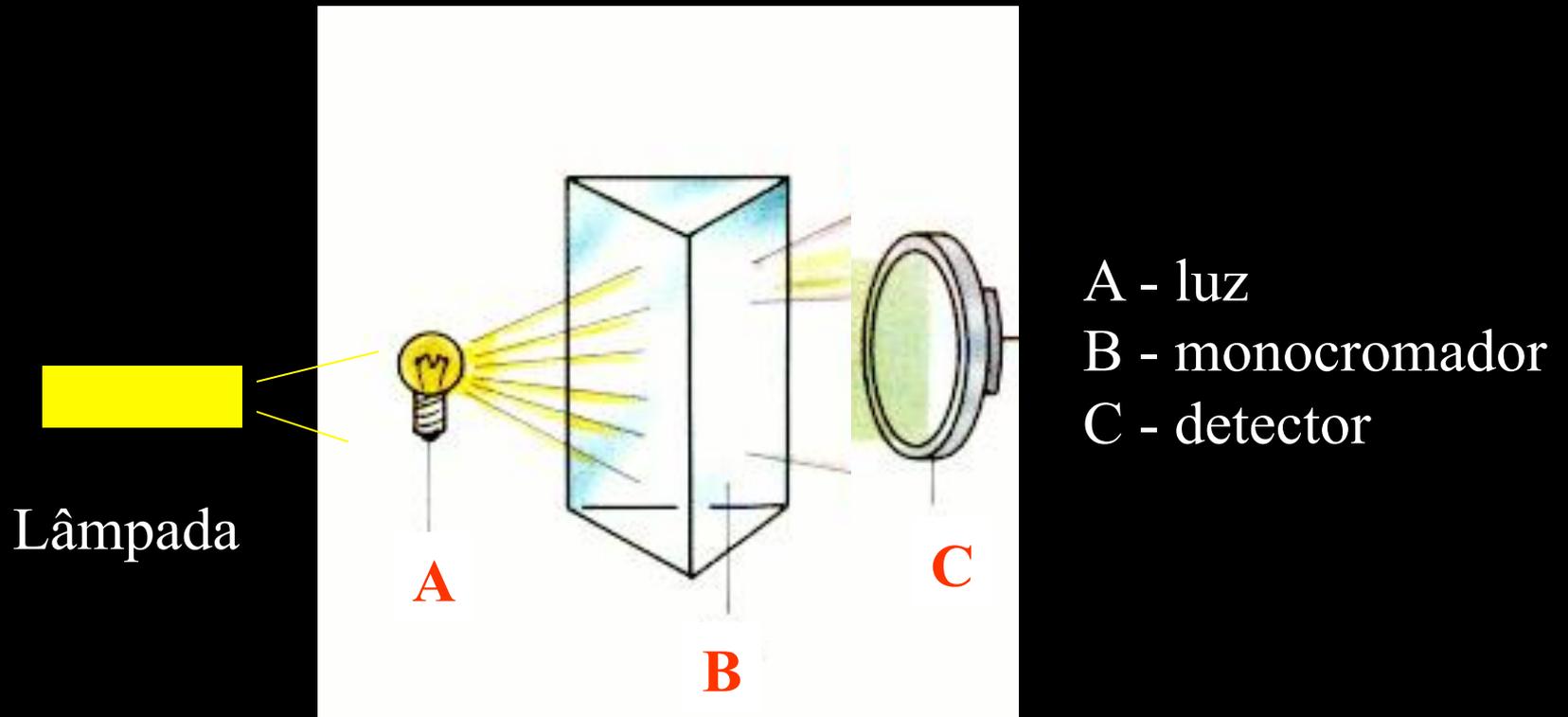
VANTAGENS E DESVANTAGENS

- **Vantagens:**
 - Rápido
 - Multi-elementos
- **Desvantagens**
 - Alto custo inicial
 - Custo de operação

ABSORÇÃO ATÔMICA



ABSORÇÃO ATÔMICA



ABSORÇÃO ATÔMICA

- Quantidade de luz num determinado comprimento de onda absorvida quando a luz passa por uma nuvem de elétrons
- número de átomos aumenta - quantidade de luz absorvida aumenta.
- Medida da luz absorvida - determinação quantitativa

ABSORÇÃO ATÔMICA

- **Nuvem de elétrons - produzida pelo fornecimento de energia térmica para dissociar os compostos químicos em átomos livres - aspirar a amostra em uma chama alinhada no feixe de luz**

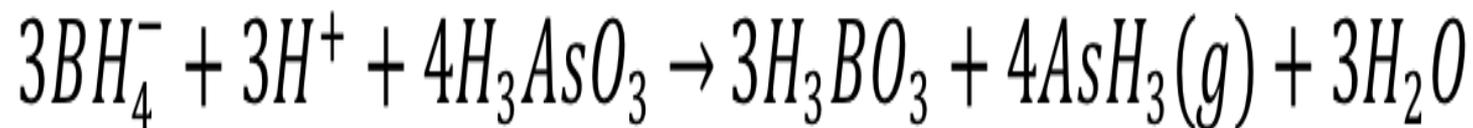
VANTAGENS E DESVANTAGENS DA ABSORÇÃO ATÔMICA

- **Vantagens**
 - sensível (Forno de grafite)
 - seletivo
- **Desvantagens**
 - Análise de um elemento por vez
 - Interferência de sólidos
 - Linearidade da curva de calibração
 - Efeitos de matriz

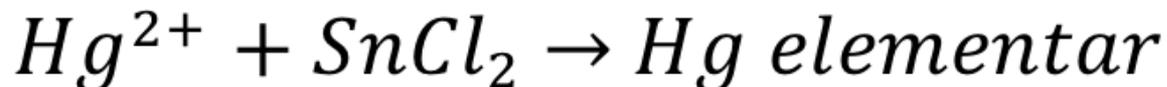
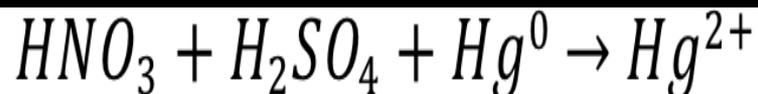
Mercúrio – digestão com ácidos nítrico e clorídrico ou nítrico e perclórico

- formar espécies estáveis de cloreto de mercúrio
- conter quantidades significativas do analito, resultando em interferência positiva
- ácido perclórico pode ocasionar perdas de mercúrio devido à violenta reação com os compostos orgânicos

- Atomização por geração de hidretos: Semi- metais formam óxidos refratários na chama (As, Sb, Sn, Se, Bi e Pb). Como hidreto eles são facilmente decompostos no átomo neutro.



- Atomização por vapor frio: pré-tratamento e posterior medida da absorbância em 253,7nm. LD ~ ppb.



LIMITE DE DETECÇÃO

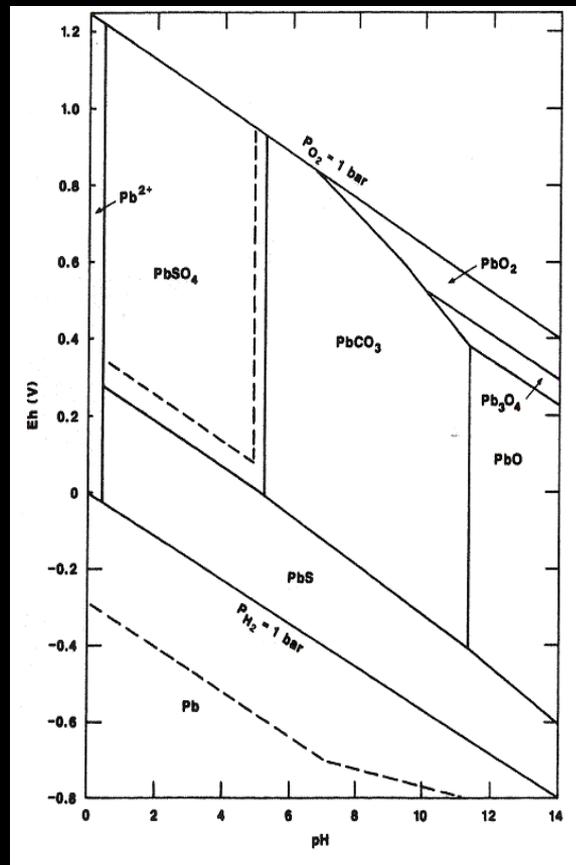
- 3 vezes o nível de ruído
- Nível de ruído – 10 x linha de base

ESPECIAÇÃO DE METAIS

Constantes do produto de solubilidade de sais de Pb

Composto	$PbCO_3$	$PbCl_2$	$Pb(OH)_2$	$PbSO_4$	PbS
K_{sp}	$3,3 \times 10^{-14}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-16}$	$1,6 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^{-28}$

Diagrama Eh/pH para o Sistema Pb-S-C-O-H (25°C, 1 bar)



Fonte: Brookins
(1988).

FRAÇÕES TROCÁVEIS – ADSORÇÃO

- 3 a 5 g de amostra seca em estufa
- 50 mL de solução de NH_4OAc 1M (sal neutro) em pH= 7,0
- Centrifugação por 2 horas a 200 rpm
- Separação do sobrenadante
- Filtração em membrana com porosidade de 0,45 μm
- Adição de 50 mL de solução de EDTA – prevenir precipitação de Fe
- Determinação de metais

FRAÇÕES SORVIDAS AOS CARBONATOS

- 50 mL de solução tampão de NaOAc 1M e HOAc 0,001M em pH 5 ao resíduo da fração trocável
- Centrifugação a 200 rpm durante 5 horas
- Idem procedimento anterior

FRAÇÃO SORVIDA AOS ÓXIDOS FACILMENTE REDUTÍVEIS – OXIDATOS DE Fe e Mn NÃO CRISTALINOS

- **Lavagem do resíduo obtido na etapa anterior com água desionizada e desaerada**
- **Extração com 50 mL de solução de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,01 M em pH = 2 durante 12 horas**
- **Centrifugação em 4000 rpm por 15 minutos**
- **Filtração em membrana de 0,45 μm**

FRAÇÃO SORVIDA AOS ÓXIDOS MODERADAMENTE REDUTÍVEIS – ÓXIDOS AMORFOS DE Fe e Al

- **Resíduo da etapa anterior é lavado com água desionizada e desaerada**
- **Extração em ambiente escuro com 50 mL de solução tampão de oxalato 0,1 M em pH = 3 por 24 horas**
- **Centrifugação em 4000 rpm por 15 minutos**
- **Filtração em membrana de 0,45 μ m**

FRAÇÃO SORVIDA À MATÉRIA ORGÂNICA E NA FORMA DE SULFETOS METÁLICOS

- **Lavagem do resíduo da etapa anterior com água desaerada**
- **Digestão com solução de H_2O_2 a 30% e de HNO_3 0,02M, em temperatura de 85°C até secura**
- **Resíduo tratado com NH_4OAc 1M e HNO_3 6% durante 12 horas**

FRAÇÃO RESIDUAL

- Adição de 10 mL de HNO_3 ao resíduo da etapa anterior a temperatura de 95°C durante 2 horas até secura
- Lavagem do resíduo com água desionizada
- Separação do material sólido através da centrifugação

FRAÇÃO BIODISPONÍVEL

- Secagem da amostra à 60°C por um período de 96 horas
- 1,2500 g em polietileno de 250 mL
- 25 mL de solução de HCl 0,1 M
- Agitar em 250 rpm por 2 horas
- Filtrar em papel de filtração lenta

ABERTURA TOTAL

- Adicionar 1 mL de HCl , 3 mL de HNO₃ e 7 mL de HF a 0,5000 g de amostra seca em forno de microondas
- Amostra limpa – ataque com H₃BO₃ sólido para solubilização de fluoretos de alumínio e eliminação de HF