

ETAPAS PRELIMINARES

Marcos Y. Kamogawa
kamogawa@usp.br

SEQUÊNCIA ANALÍTICA

- Definição do problema
- Escolha do método
- Amostragem
- Pré-tratamento da amostra
- Medida
- Calibração
- Avaliação
- Ação

SEQUÊNCIA ANALÍTICA

- Definição do problema
- Escolha do método
- Amostragem
 - Fora do laboratório
 - Dentro do laboratório
- Tratamentos preliminares
 - Limpeza
 - Preservação
 - homogeneização
- Pré-tratamento da amostra
- Medida
- Calibração
- Avaliação
- Ação

AMOSTRAGEM

Aspectos estatísticos e práticos

Marcos Kamogawa

AMOSTRAR × COLETAR

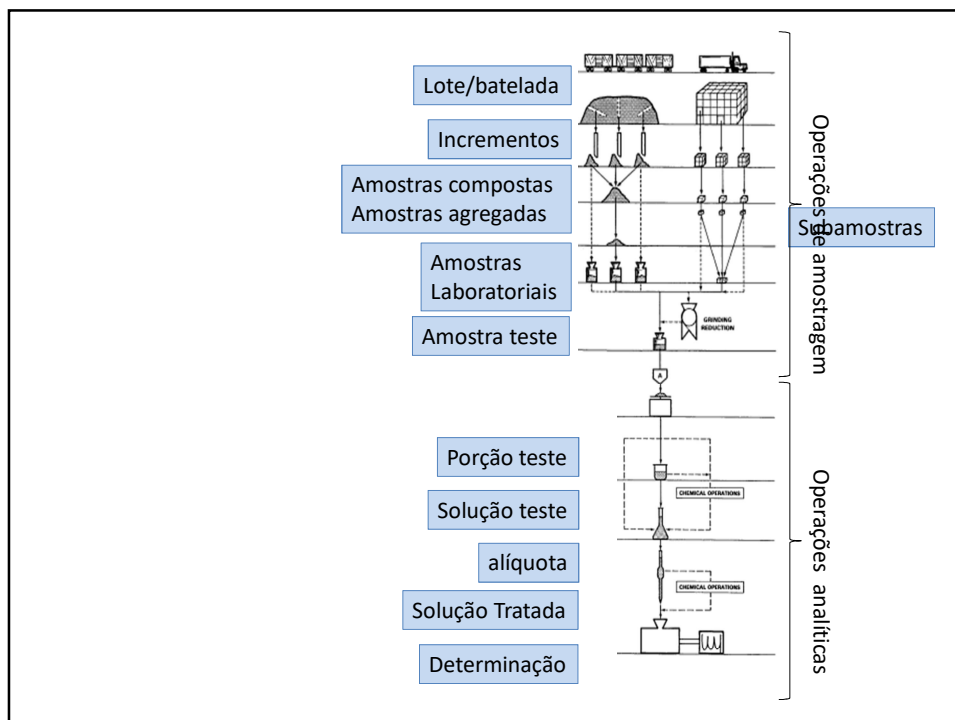
- *COLETAR* – ato de “pegar” ou retirar, isolar, ou de tomar uma alíquota do que se deseja conhecer analiticamente.
- *AMOSTRAR* – Um termo abrangente que contempla a preparação, o equipamento, os pontos, a representatividade dos pontos, as pessoas, ou seja, o estudo para a tomada da amostra.

INTERNATIONAL UNION OF PURE
AND APPLIED CHEMISTRY
ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION
COMMISSION ON ANALYTICAL NOMENCLATURE*

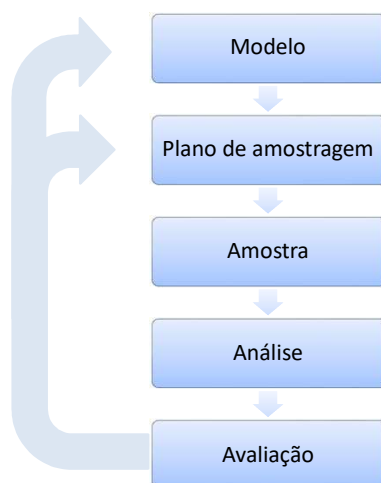
NOMENCLATURE FOR SAMPLING IN ANALYTICAL CHEMISTRY (Recommendations 1990)

Prepared for publication by
WILLIAM HORWITZ
*Center for Food Safety and Applied Nutrition, HFF-7,
Food and Drug Administration, Washington, DC 20204, USA*

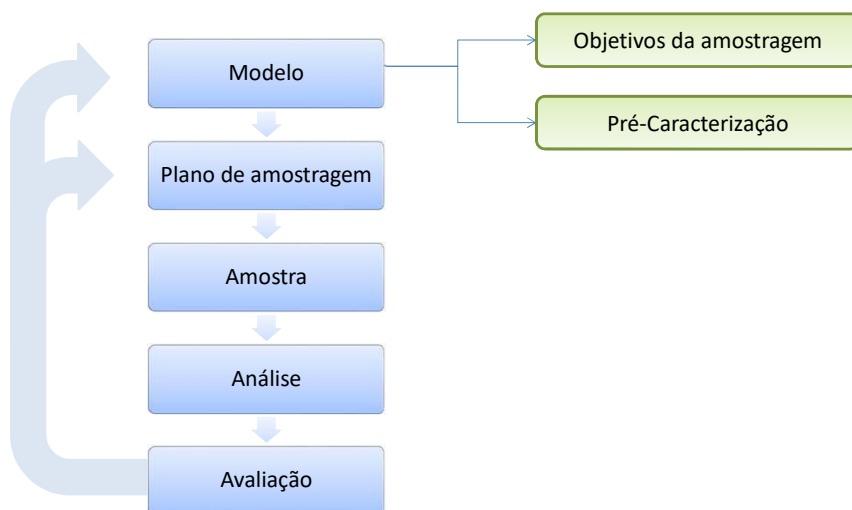
Pure & Appl. Chem., vol. 62, n° 6, pp. 1193-1208, 1990



Modelo da operação de amostragem



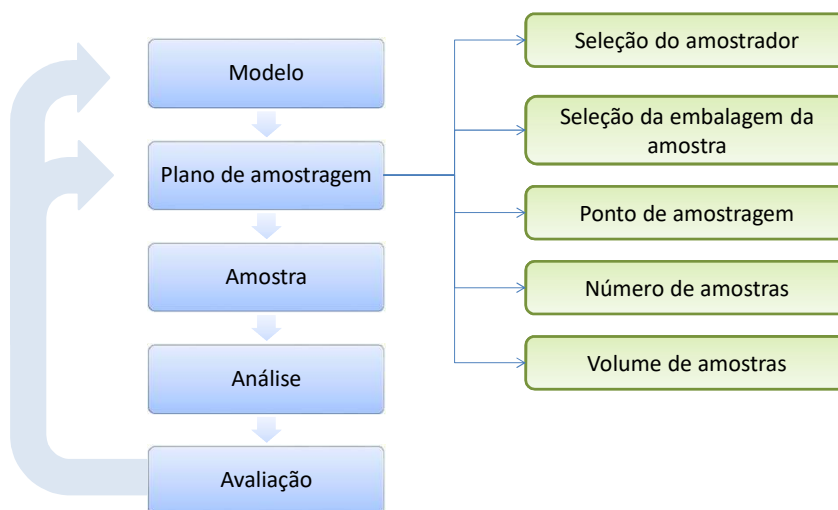
Modelo da operação de amostragem



Modelo

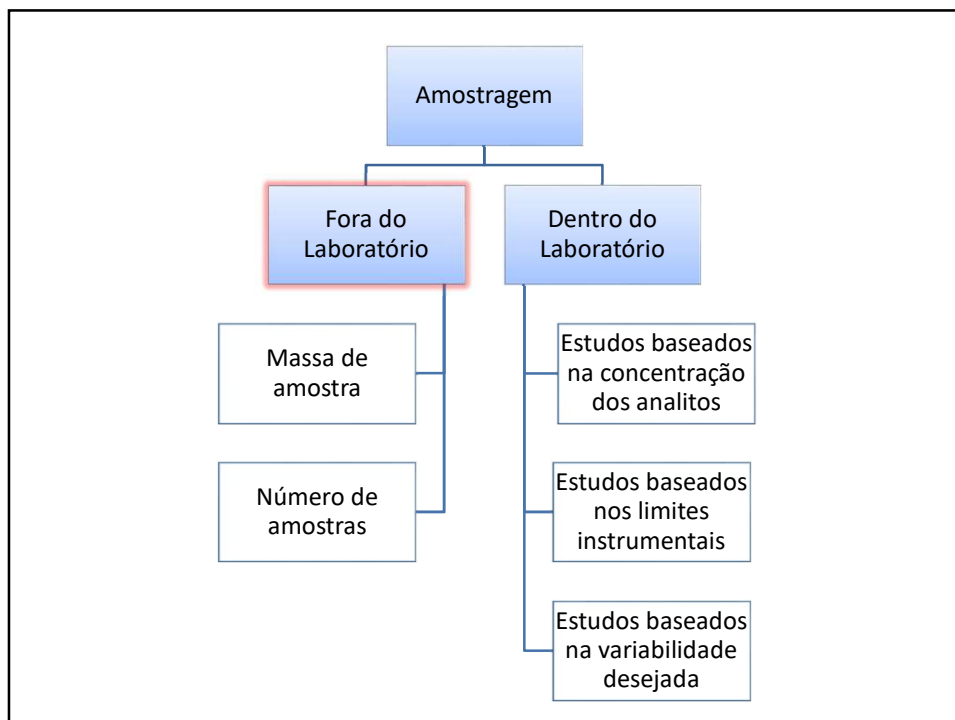
Um modelo deve identificar todas as suposições feitas sobre a população em estudo. Um vez que o modelo é completo, um plano de amostragem pode ser estabelecido.

Plano de Amostragem



Plano de Amostragem

O plano deve incluir o tamanho, número e localização dos incrementos de amostragem e, se for o caso, a extensão da composição a ser feita. Procedimentos para a redução da amostra bruta à amostra de laboratório, e para as parcelas de ensaio devem ser especificadas. Tudo deve ser escrito como um protocolo detalhado antes do trabalho ser iniciado.



Massa de amostra - Constante de Amostragem

- Ingamells, C.O., Switzer, P. A proposed sampling constant for use in geochemical analysis, Talanta, 20, 547-568, 1973.

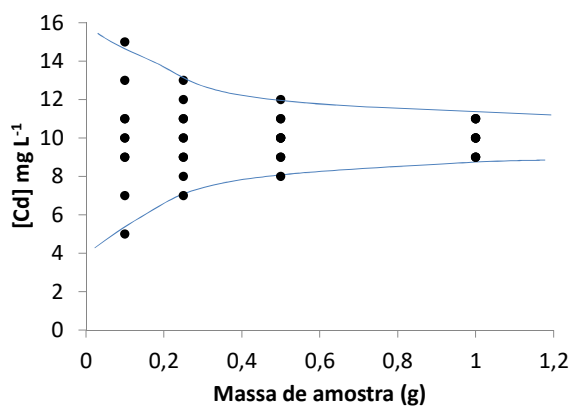
$$R = \sqrt{K_s/w} \quad \Rightarrow \quad K_s = R^2 w$$

R : Desvio padrão relativo %
 W : peso das subamostras (g)
 K_s : Constante de amostragem

Exemplo cálculo da massa de amostra

- Cenário:** Para a determinação de cádmio em uma amostra de lodo de esgoto, foi tomada uma amostra, e esta dividida em 10 frações iguais, em cada fração, uma porção teste de 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 grama de amostra foi empregada na quantificação do cádmio. Os resultados obtidos são:

subamostr a	[Cd] mg L ⁻¹			
	0,1 g	0,25 g	0,5 g	1 g
1	5	7	8	9
2	15	8	9	10
3	7	10	11	11
4	10	11	12	11
5	11	13	10	10
6	9	12	10	10
7	13	9	11	9
8	10	10	9	10
9	11	11	10	9
10	9	9	10	11



Massa (g)	Ks
0,1	80
0,25	83
0,5	67
1,0	67

Número de amostras - Valor Amostral Representativo

$$\text{Número de amostras} = \sqrt{n} + x$$

n = Total do produto.

x = Normalmente aplica-se o valor igual a 1.

- Aplicado em lotes (tambores, barricas, sacos, etc.)

EX: 1000 tambores

Número de amostras = $\sqrt{1000} + 1 = 31,6 + 1 = 33$ tambores amostrados

Militar Standard

Controle de inspeção, considerando que o produto não deve voltar. Trata o tamanho do lote em níveis de criticidade, no qual a partir da definição do valor crítico, coleta-se para análise visual ou laboratorial.

Tamanho do lote	Nível I	Nível II	Nível III	Código	Nº amostras
2 a 8	A	A	B	A	2
9 a 15	A	B	C	B	3
16 a 25	B	C	D	C	5
26 a 50	C	D	E	D	8
51 a 90	C	E	F	E	13
91 a 150	D	F	G	F	20
151 a 280	E	G	H	G	32
281 a 500	F	H	J	H	50
501 a 1200	G	J	K	J	80
1201 a 3200	H	K	L	K	125
3201 a 10000	J	L	M	L	200
10001 a 35000	K	M	N	M	315
35001 a 150000	L	N	P	N	500
150001 a 500000	M	P	Q	P	800
Acima de 500001	N	Q	R		

Número de amostras

- Distribuição normal da amostra

$$n = \frac{t^2 S_a^2}{R^2 \bar{x}^2}$$

Diagram illustrating the components of the sample size formula:

- t : T student
- S_a : Desvio padrão de análises prévias
- $\bar{x}$: Média de análises prévias
- R : Desvio padrão relativo aceitável
- n : Número de amostras

Número de Amostras

- Distribuição aleatória no material coletado (material biológico)

$$n = \frac{t^2}{R^2 \bar{x}}$$

Diagram illustrating the formula for the number of samples (n) based on random distribution in collected material (biological material):

- t^2 : T student
- R^2 : Desvio padrão relativo aceitável
- $\bar{x}$: Média de análises prévias
- n : Número de amostras

Número de amostras

- Distribuição binomial negativa no material coletado (ocorrência em grupos – propagação da contaminação ou contágio a partir de fontes simples)

$$n = \frac{t^2}{R^2} \left(\frac{1}{\bar{x}} + \frac{1}{k} \right)$$

Diagram illustrating the formula for the number of samples (n) based on negative binomial distribution in collected material (occurrence in groups – propagation of contamination or contagion from simple sources):

- t^2 : T student
- R^2 : Desvio padrão relativo aceitável
- $\bar{x}$: Média de análises prévias
- k : Índice de aglomeração
- n : Número de amostras

Exemplo do cálculo do número de amostras

- Cenário: Para a determinação de cádmio em amostras de lodo de esgoto foram previamente tomadas 10 amostras aleatoriamente de 67 g, obtendo os seguintes resultados:

Amostra	[Cd] mg L ⁻¹
1	5
2	15
3	7
4	10
5	11
6	9
7	13
8	10
9	11
10	9
Média	10
sd	2,8

$$n = \frac{t^2 S^2}{R^2 \bar{x}^2}$$

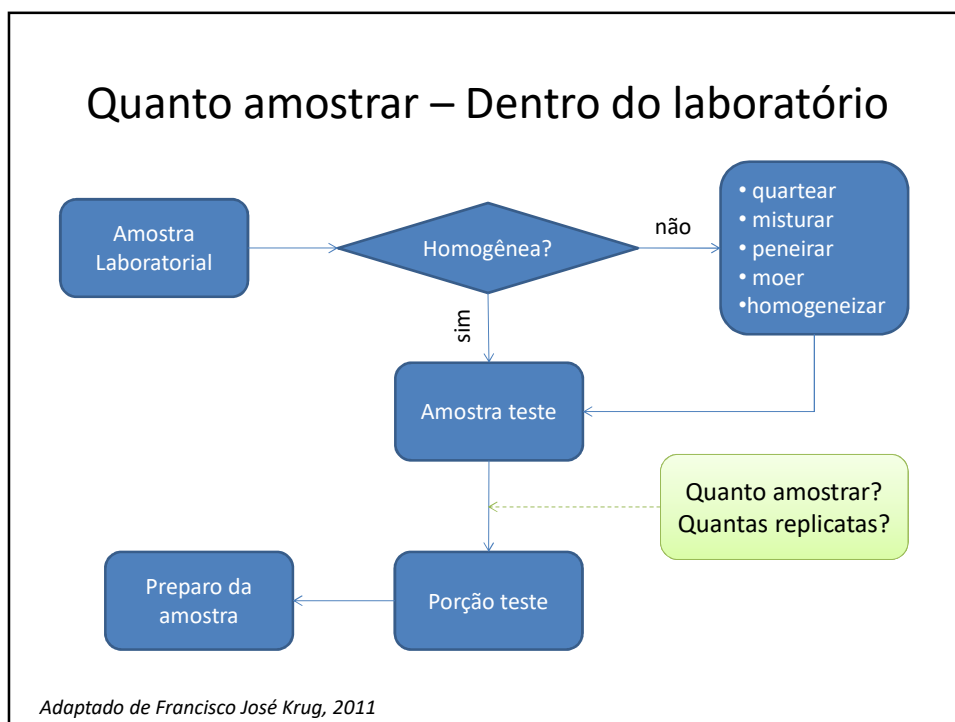
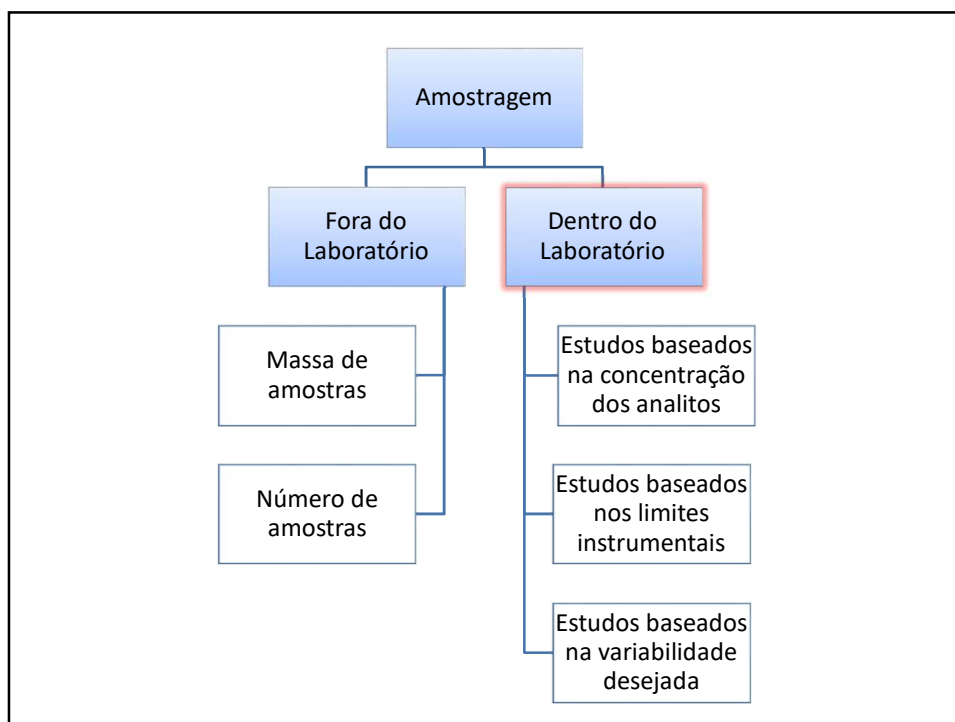
$t = \infty$ Desvio padrão
 $n = \frac{(1,96)^2 (2,8)^2}{(0,1)^2 (10)^2} = 30$
 Desvio padrão aceitável (10%) Média

Exemplo do cálculo do número de amostras

Número de amostras	t (n - 1)
30	2,045
33	2,037
33	

Repetições sucessivas,
Empregando o novo valor de t

Número de amostras de 67 g que devem ser coletadas para um desvio padrão 10% (95% de confiança).



Qual a massa de amostra?

Ex:

- Partículas esféricas A e B misturadas;
- 1% de A e 99% de B;
- Partículas com 1 mm de diâmetro;
- Densidade média de 1 g cm^{-3} ;

Calculo do volume ocupado pela partícula

$$V = \frac{4}{3} \pi (R)^3$$

$$V = \frac{4}{3} 3,14 (0,5)^3 = 0,524 \text{ mm}^3$$

$$V = 5,24 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$$

Calculo da massa da partícula

$$d = \frac{m}{V} = m = d \times V$$

$$m = 1 \text{ g cm}^{-3} \times 5,24 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$$

$$m = 5,24 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Número de partículas x massa de amostragem

$$1 \text{ partícula} \text{ ————— } 5,24 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$n^{\circ} \text{ partículas} \text{ ————— } 1 \text{ g}$$

$$n^{\circ} \text{ partículas} = 1,9 \times 10^3$$

Massa (g)	nº partículas
0,1	$1,9 \times 10^2$
0,5	$9,5 \times 10^2$
1,0	$1,9 \times 10^3$
2,0	$3,8 \times 10^3$
5,0	$9,5 \times 10^3$
10,0	$1,9 \times 10^4$

Variância da amostragem

- probabilidade

$$p = \text{probabilidade de coletar A} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$q = \text{probabilidade de coletar B} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1 - p$$

Variância da amostragem

- Se n partículas são coletadas aleatoriamente, o número esperado de partículas do tipo A é np
- O desvio-padrão de várias coletas é determinado a partir da distribuição binominal como sendo:

Desvio-padrão na operação de amostragem:

$$\sigma_n = \sqrt{npq}$$

Variância da amostragem

Massa (g)	nº partículas	np partículas A	Desvio- padrão	CV%
		<i>Partículas</i>		
0,1	$1,9 \times 10^2$	1,9	1,4	74
0,5	$9,5 \times 10^2$	9,5	3,1	33
1,0	$1,9 \times 10^3$	19	4,4	23
2,0	$3,8 \times 10^3$	38	6,1	16
5,0	$9,5 \times 10^3$	95	9,7	10
10,0	$1,9 \times 10^4$	190	13,7	7

Como melhorar os resultados?

Redução do tamanho da partícula

Ex:

- Partículas esféricas A e B misturadas;
- 1% de A e 99% de B;
- Partículas com 0,1 mm de diâmetro;
- Densidade média de 1 g cm^{-3} ;

Volume e massa

$$V = \frac{4}{3} \pi (0,05)^3 = 5,24 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$$

$$V = 5,24 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$$

$$m = 1 \text{ g cm}^{-3} \times 5,24 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$$

$$m = 5,24 \times 10^{-7} \text{ g}$$

Variância da amostragem

Massa (g)	nº partículas	np partículas A	Desvio-padrão	RSD%
		<i>Partículas</i>		
0,1	$1,9 \times 10^5$	1900	43	2,3
0,5	$9,5 \times 10^5$	9500	97	1,0
1,0	$1,9 \times 10^6$	19000	137	0,7
2,0	$3,8 \times 10^6$	38000	194	0,5
5,0	$9,5 \times 10^6$	95000	307	0,3
10,0	$1,9 \times 10^7$	190000	434	0,2

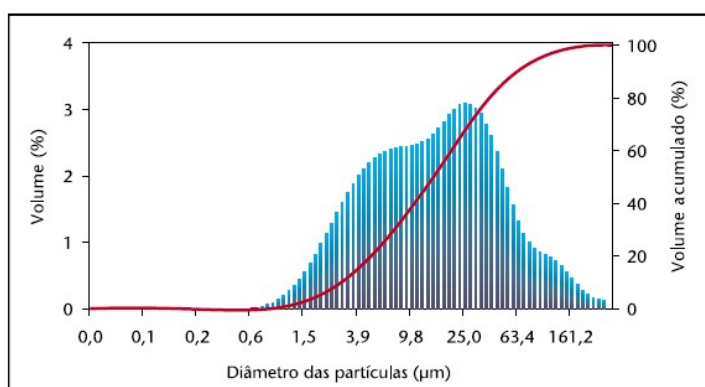


Figura 2. Distribuição do tamanho das partículas de carne de siri liofilizada, pré-congelada por 5 min e moída em moinho criogênico (Spex, modelo 6750) por 2 min.

SANTOS, D., TOMAZELLI, A.C., KRUG, F.J., NOBREGA, J.A., Moagem criogênica para o preparo de amostras em técnicas analíticas, Revista Analytica, 3, 40-44, 2003.

Qual o número de repetições?

- Para um desvio padrão relativo de 1% com uma massa de 0,5 g; quantas repetições serão necessárias para confiança de 95%.

$$n = \frac{t^2 S^2}{e^2}$$

Diagrama de anotações para a fórmula:

- t : T student
- S^2 : Desvio padrão de análises prévias
- e^2 : Desvio padrão relativo aceitável
- n : Número de amostras

Qual o número de repetições?

$$n = \frac{t^2 S^2}{e^2} = \frac{(1,96)^2 (0,01)^2}{(0,01)^2} = 4$$

$$n = \frac{(3,18)^2 (0,01)^2}{(0,01)^2} = 10$$

$$n = \frac{(2,26)^2 (0,01)^2}{(0,01)^2} = 5$$

$$n = \frac{(2,78)^2 (0,01)^2}{(0,01)^2} = 8$$

$$n = \frac{(2,36)^2 (0,01)^2}{(0,01)^2} = 6$$

$$n = \frac{(2,57)^2 (0,01)^2}{(0,01)^2} = 7$$

$$n = \frac{(2,45)^2 (0,01)^2}{(0,01)^2} = 6$$

Com uma amostragem de 0,5 g é necessário 6 replicatas para termos 95% de confiança de que a média dos desvios padrão estejam dentro de 1%.

Quanto amostrar – Dentro do laboratório

1. Considerando a concentração dos analitos na amostra.
2. Considerando o limite instrumental ou limite de quantificação maior que o limite desejado
3. Considerando o limite instrumental ou de quantificação menor que o desejado
4. Em função da variabilidade.

TRATAMENTOS PRELIMINARES

MARCOS Y. KAMOGAWA
KAMOGAWA@ESALQ.USP.BR

Tratamentos preliminares

- Secagem
- Limpeza
- Acondicionamento
- Moagem
- Seleção do tamanho da partícula

Propriedades
físico-químicas

Propriedades físico-químicas

Densidade

Troca iônica

Distribuição do
tamanho da
partícula

Área superficial

Carbono orgânico

Condutividade

Valor de pH

Temperatura

Umidade

Potencial redox

Ex: Resíduos sólidos

Pequena alteração das propriedades devido
a amostragem

A amostragem pode alterar estas propriedades

Paschke, A. Trends in Analytical Chemistry, vol. 22 (2), 2003.

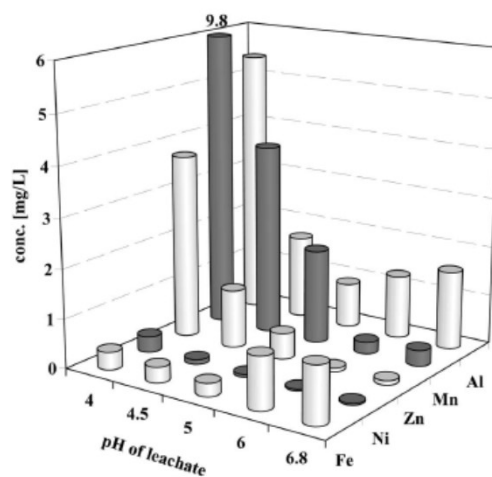
TEMPERATURA

- A temperatura influencia:
 - solubilidade
 - estabilidade do analito
 - densidade
 - tensão superficial
 - valor de pH
 - potencial redox
 - Intensificação da atividade biológica
 - Degradação de compostos orgânicos
 - Perdas de compostos voláteis.

TEMPERATURA

- Ex: Oxigênio dissolvido a $10^{\circ}\text{C} = 11,25\text{ mg L}^{-1}$
 $25^{\circ}\text{C} = 8,25\text{ mg L}^{-1}$ } 27%
- Ex: $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (Ac. Tartárico) a $10^{\circ}\text{C} = 126,3\text{ g por }100\text{ mL}$
 $30^{\circ}\text{C} = 156,4\text{ g por }100\text{ mL}$ } 24%

VALOR DE pH



Paschke, A. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 22 (2), 2003.

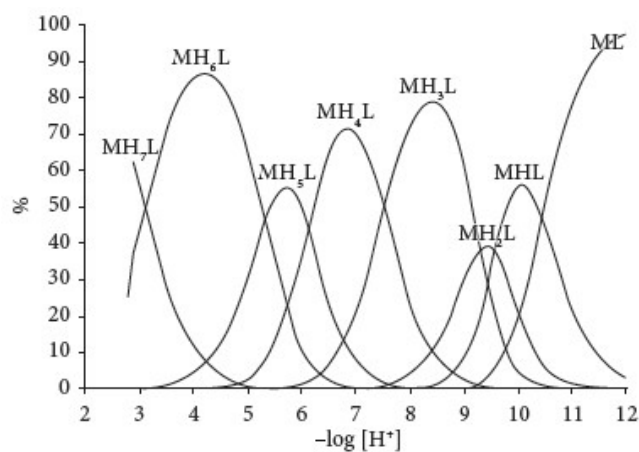
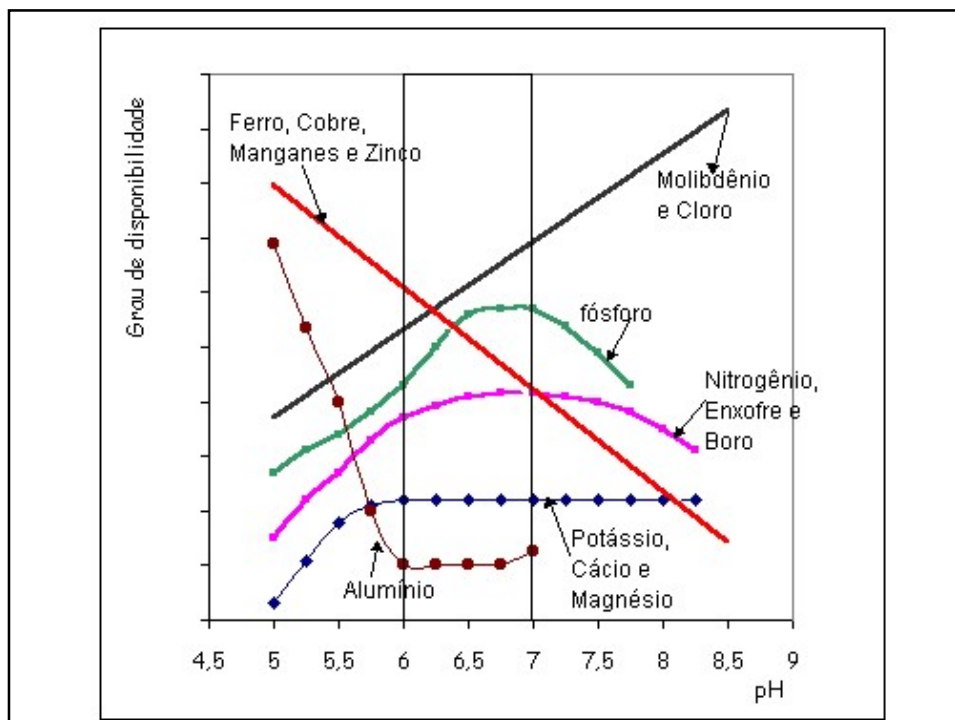


Figura 4. Curvas de distribuição das espécies em função do pH para o sistema contendo 0,1 mmol de ácido fítico e 0,05 mmol de Fe(II), $\mu = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ a $36 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Quirrenbach, H.R., Kanumfrel, F., Rossol, N.D., Carvalho Filho, M.A.
Ciênc. Tecnol. Aliment. vol.29 no.1 Campinas Jan./Mar. 2009



<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>

POTENCIAL REDOX

- Determina, junto com o pH, as espécies presentes
- Mobilização de metais pesados
 - Ex: Pb, Cd e Zn em solos contaminados
 - três pH (8, 5 e 3,3) e três potenciais redox (325, 0 e -100 mV)
 - A concentração dos metais aumenta com a diminuição do pH
 - A concentração aumenta com a diminuição do potencial redox
- Definição da espécie química
 - Em solos com altos valores redox (500-200 mV), a solubilidade do arsênio é menor, e a espécie presente é As(v). Em pH básico ou com a redução do As(v) e As(III) a solubilidade aumenta.

LIMPEZA

Marcos Kamogawa
kamogawa@esalq.usp.br

Limpeza - Objetivos

- Geralmente empregado para eliminação de contaminantes superficiais
- Ex.: Amostras de plantas (folhas, raízes, frutos); cabelo, tecidos, qualquer amostra comercial.
- Sempre deve ser realizada com a amostra “in-natura” se estiver seca a amostra absorverá a água.
- Procedimento deve ser rápido para evitar a perda de nutrientes

DOI: 10.1007/s10967-008-0815-3

Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 278, No.2 (2008) 435–439

Relevance of leaf surface contamination for assessing chemical composition of bromeliads in a restinga forest

C. Elias,* E. A. N. Fernandes, E. J. França, M. A. Bacchi, F. S. Tagliaferro

Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, P.O. Box 96, 13400-970 Piracicaba, SP, Brazil



Lavagem das folhas

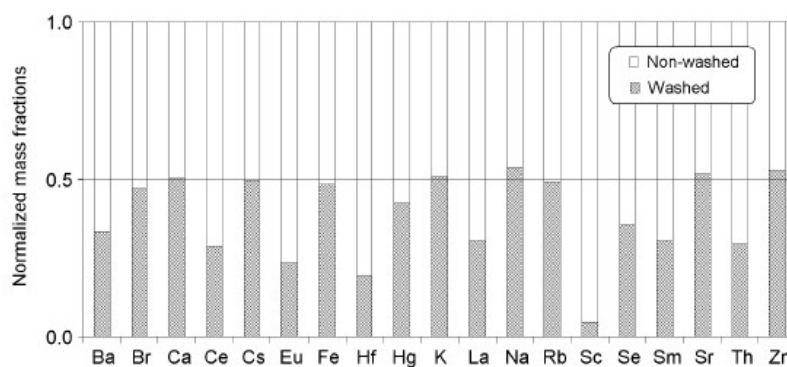
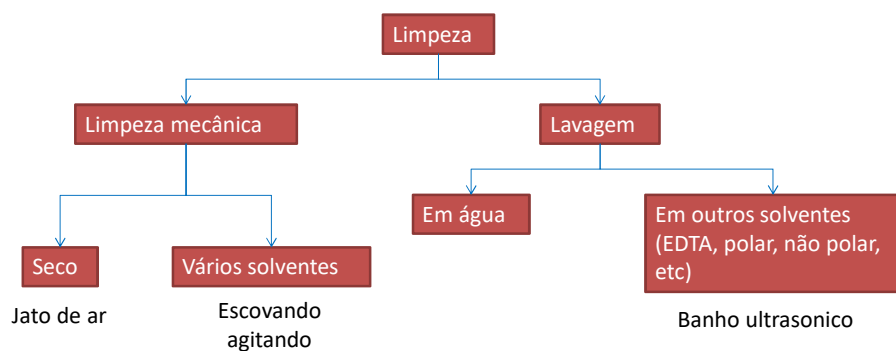


Fig. 1. Chemical composition of washed and non-washed leaves. Results are expressed as normalized mass fractions

LAVAGEM DE AMOSTRAS DE PLANTAS



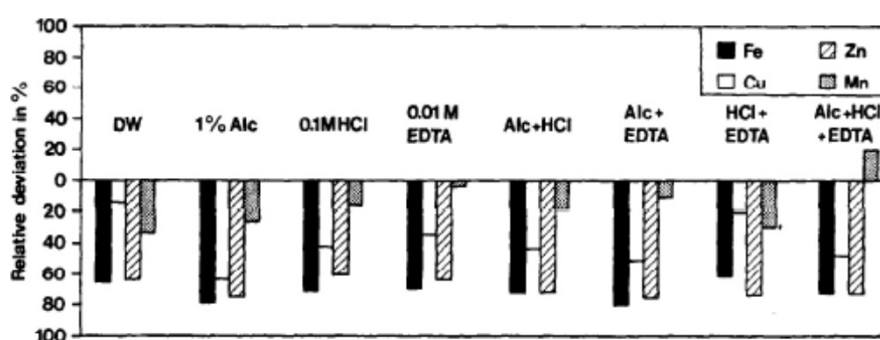
Markert, B. *Fresenius Zeitschr. Anal. Chem.*, 342, 409, 1992.

Agentes de limpeza utilizados em análise foliar

- Água destilada ou de torneira
- Água destilada seguido de clorofórmio
- Tolueno e tetrahidrofurano
- Água destilada e acetona
- Água destilada, solução detergente e ácido clorídrico
- Soluções de ácidos fracos
- Solução de EDTA
- Solução de Ácido clorídrico
- Solução de acetato de amônio

Oliva, S.R., Raitio, H., Boreal Environment Research, 8, 263-272, 2003.

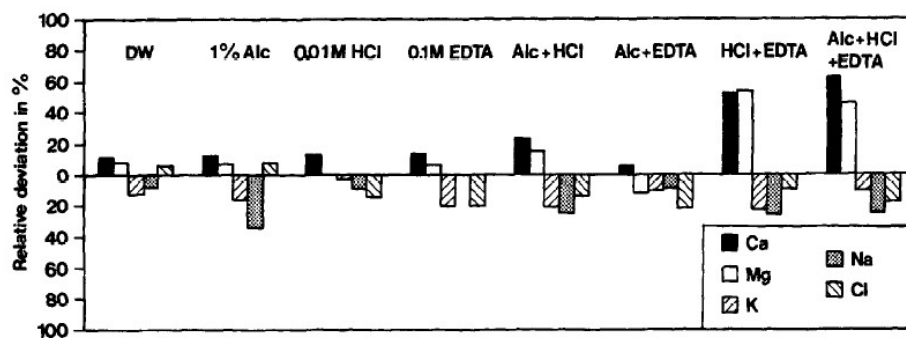
LAVAGEM DE FOLHAS



Lavagem de folhas de *Ailanthus altissima* empregando diferentes solventes. Melhor resultado com 1% de alconox® (detergente) e EDTA.

Markert, B. Fresenius Zeitschr. Anal. Chem., 342, 409, 1992.

LAVAGEM DE FOLHAS



Lavagem das folhas com 1% dealconox® e EDTA reduz a lixiviação de Ca, Mg, K, Na e Cl.

Markert, B. Fresenius Zeitschr. Anal. Chem., 342, 409, 1992.

Cuidados Operacionais e Manutenção

- Cuidados com a contaminação da amostra por absorção do solvente ou adsorção do contaminante nas paredes da amostra.
- Cuidados com a perdas de elementos
 - Avaliar a solubilidade do elemento de interesse
 - Tempo de lavagem
 - Temperatura

SECAGEM

Marcos Kamogawa
kamogawa@esalq.usp.br

Secagem - objetivos

- **Preservação das amostras** - as amostras húmidas podem provocar a deterioração e corrosão dos recipientes onde são guardadas (sacos de plástico, de papel, etc), com consequente perda de material e possível contaminação.
- **Determinação em base seca** – as eliminação da umidade da amostra reduz o erro de amostragem e de preparo das amostras
- **Operações de pré preparo** - (ex: a homogeneização e cominuição de amostras húmidas pode levar à perda das fracções mais finas, reduzindo a eficácia destes processos e obtendo-se no final uma amostra que não é representativa da totalidade do material amostrado).

Factors affecting arsenic speciation in environmental samples: sample drying and storage

JEN-HOW HUANG*† and GUNTER ILGEN‡

†Department of Soil Ecology and

‡Central Analytics, BayCEER, University of Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

Amostra in natura

Amostra seca

Liofilizador
Secagem a 25 °C em atmosfera de N₂
Secagem ao ar a 25 °C
Secagem ao ar a 60 °C

Extração Me-H₂O
(20% v/v), 1,0 g de
solo e 4 mL do
extrator. Ultrassom
por 10 min e
centrifugado (8800
g) por 10 min.
HPLC-ICP-MS

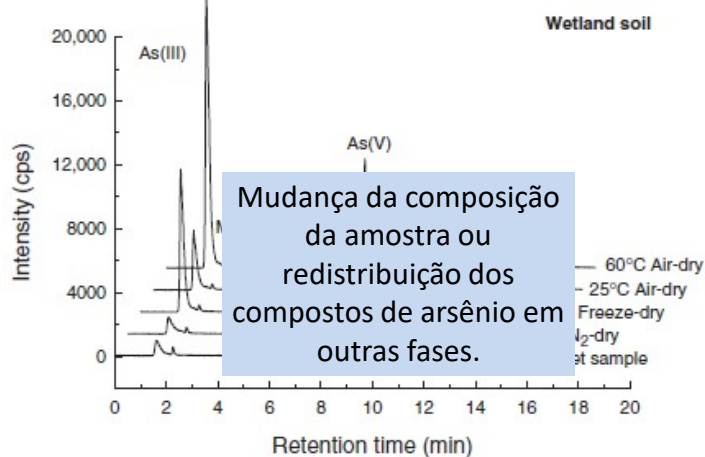


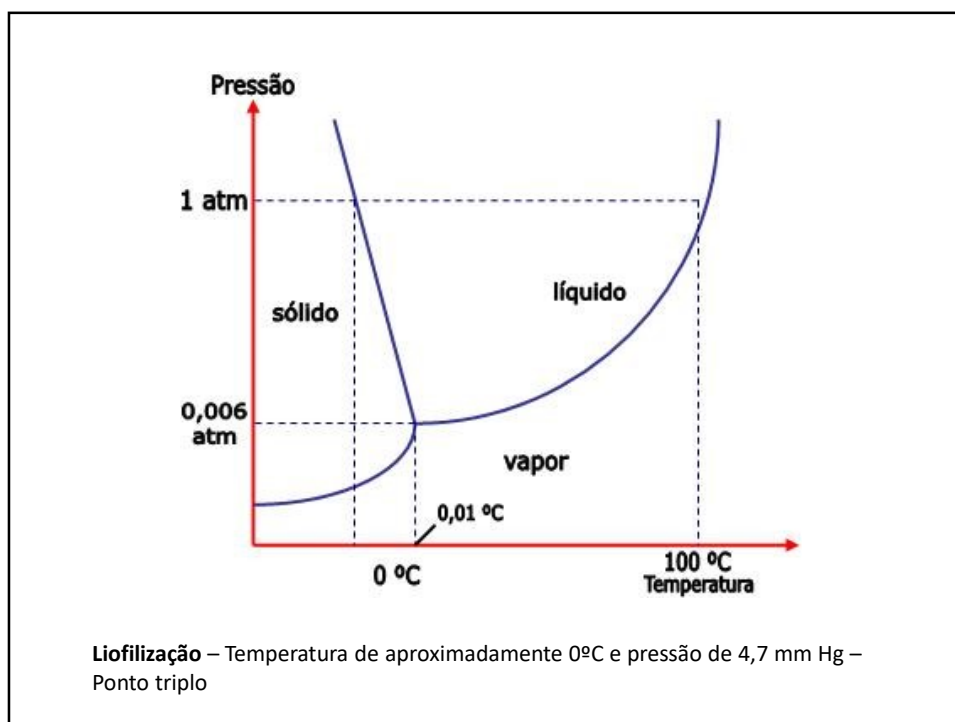
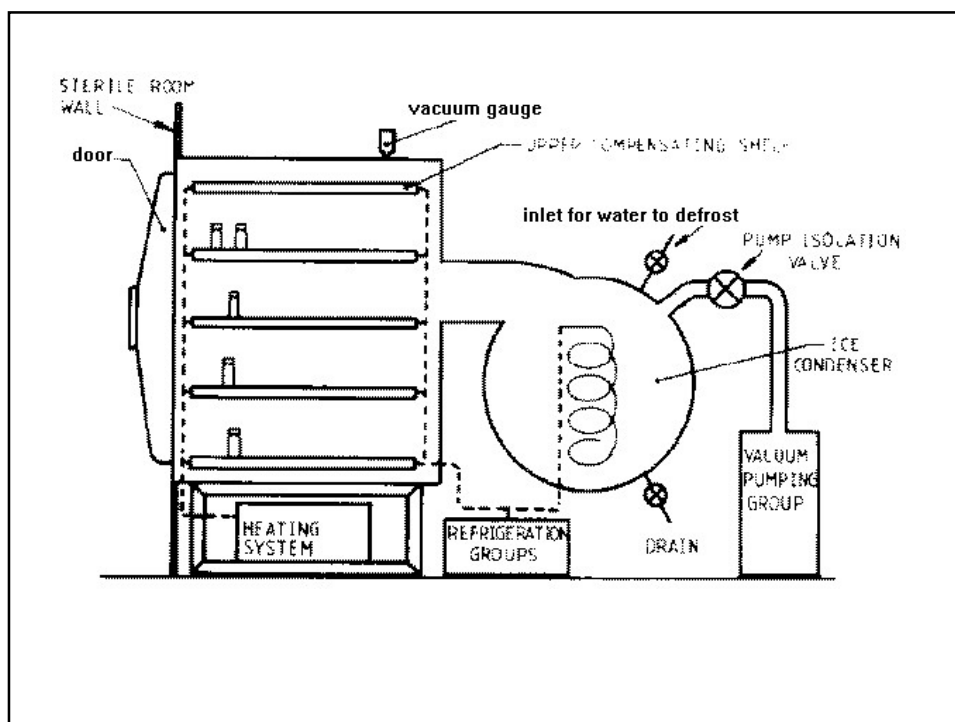
Figure 2. HPLC-Chromatograms of methanol–water extractable arsenic compounds (arsenite (As(III)), monomethylarsonic acid (MMA), dimethylarsinic acid (DMA), arsenate (As(V)) and trimethylarsine oxide (TMAO)) in wetland soils dried with different methods and wet samples.

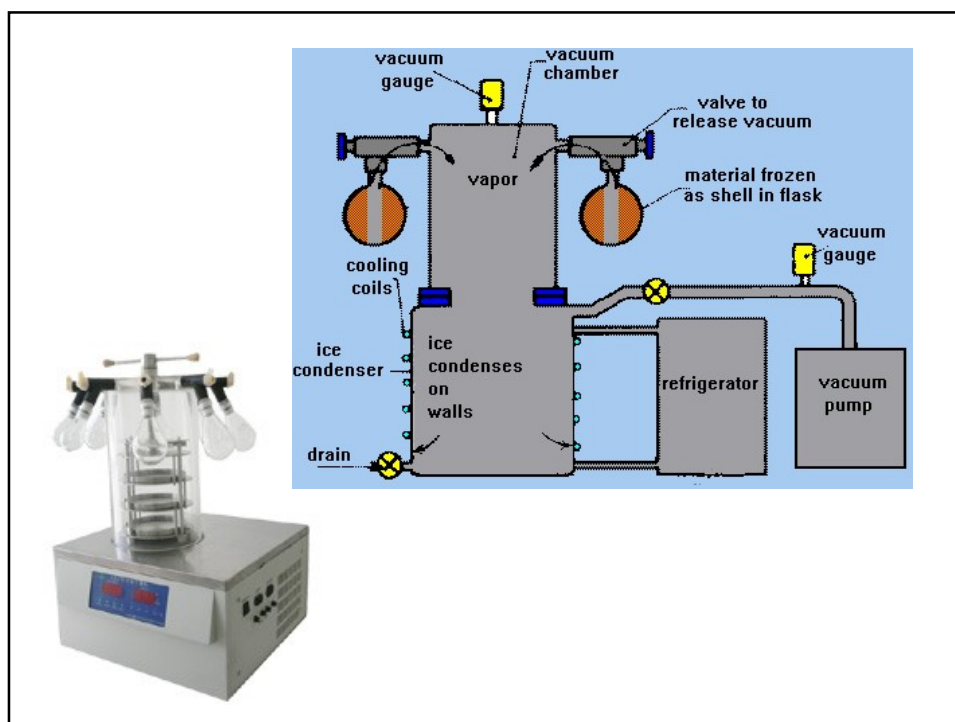
SECAGEM

- Secagem ao ar
- Secagem em estufa com circulação forçada de ar (60°C)
- Secagem em estufa a vácuo (15 torr, 40-50 °C)
- Liofilização (secagem a baixa temperatura)
- Secagem química



http://www.biociclo.com.br/novaetica/novaetica_estufas.html





filme

ARMAZENAMENTO

Marcos Kamogawa
kamogawa@esalq.usp.br

Armazenamento

- Preservar a amostra até o momento da análise química
- Interação analito – frasco
 - Propriedades físico-químicas
 - Material dos frascos
- Preservação por irradiação
 - Atividade biológica
- Adição de estabilizante/conservante
 - Atividade biológica
 - Hidrólise dos metais
 - Fixadores

Intern. J. Environ. Anal. Chem.
Vol. 86, No. 5, 20 April 2006, 347–358

Factors affecting arsenic speciation in environmental samples: sample drying and storage

JEN-HOW HUANG*† and GUNTER ILGEN‡

*Department of Soil Ecology and

‡Central Analytics, BayCEER, University of Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

Amostra in natura
Amostra liofilizada

Armazenadas 2 °C e a -20 °C

Extração Me-H₂O
(20% v/v), 1,0 g de
solo e 4 mL do
extrator. Ultrassom
por 10 min e
centrifugado (8800
g) por 10 min.
HPLC-ICP-MS

Table 4. Concentrations (ng As g⁻¹ dry weight) of methanol–water extractable arsenic compounds in untreated and freeze-dried mineral soils stored at different temperatures.

	As(III)	As(V)	Total As
Wet sample			
2°C	6.67 ± 0.27	1.81 ± 0.08	8.47
-20°C	4.31 ± 0.20	2.04 ± 0.14	6.34
Freeze-dried			
2°C	3.26 ± 0.06	2.52 ± 0.01	5.77
-20°C	2.71 ± 0.12	2.51 ± 0.04	5.11

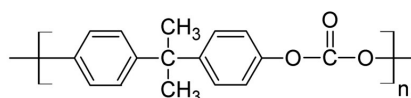
Mean values and standard derivation of three extraction replicates are shown.

Frascos poliméricos – Policarbonato (PC)

- Resistência ao impacto
- Não poroso
- Não adsorve gases ou líquidos
- Boa resistência química

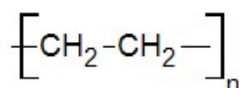
• Reage com:

- Aminas
- Hidrocarbonetos aromáticos
- Ésteres
- Graxas e óleos
- Metanol
- Pode ser congelado ou submetido a altas temperaturas
- Máxima temperatura: 135°C
- Mínima temperatura: -135°C



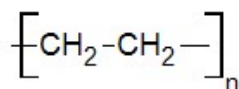
Frascos poliméricos – Polietileno de alta densidade (HDPE)

- Resistência ao impacto
- Baixo custo
- Pode ser congelado ou submetido a altas temperaturas
- Máxima temperatura: 120°C
- Mínima temperatura: -100°C
- Boa resistência química:
 - Reage com:
 - ácidos concentrados
 - aminas
 - Hidrocarbonetos aromáticos
 - Solventes apolares



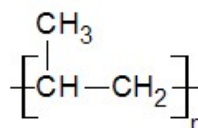
Frascos poliméricos – Polietileno de Baixa densidade (LDPE)

- Resistência ao impacto
- Flexível
- Pode ser aquecido por microondas
- Baixo custo
- Pode ser congelado ou submetido a altas temperaturas
- Máxima temperatura: 80°C
- Mínima temperatura: -100°C
- Boa resistência química:
 - Reage com:
 - ácidos concentrados
 - aminas
 - Hidrocarbonetos aromáticos
 - Solventes apolares



Frascos poliméricos – Polipropileno (PP)

- Resistência ao impacto
- Pode ser aquecido por microondas
- Baixo custo
- Boa resistência química
 - Reage com:
 - Aminas
 - Hidrocarbonetos aromáticos
 - ácidos concentrados
 - solventes apolares
- Máxima temperatura: 135°C
- Mínima temperatura: -40°C



Contaminantes presentes em alguns polímeros ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Elem.	LDPE	HDPE	PP	PFA	FEP	PTFE
Al	0,5	30	55		0,2	0,23
Ca		800				
K	>5	>0,6			90	
Na	1,3	15	4,8	0,1	0,4	0,16
Sb	0,005	0,2	0,6			
Ti		5	60			
Mn		0,01	0,02	0,02	0,06	
Zn		520				

Composição química de diferentes tipos de vidros

Tipo	Componentes Majoritários %						Propriedades
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	MgO	
Sílica fundida	99						Dilatação térmica muito baixa, viscosidade muito alta
Borosilicato (pyrex)	81	2		4	12		Baixa expansão térmica, pequena troca de íons
Vasilhames	74	1	5	15		4	Fácil trabalhabilidade, grande durabilidade

VAN VLACK, L. H. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo: Edgard Blücher, 1973, 7ª edição, p. 55-67

Impurezas em diferentes materiais (ng g⁻¹)

Elemento	Carbônio vítreo	PTFE Teflon®	Quartzo Heralux®	Quartzo Suprasil®	Vidro borossilicato
B	100	-	100	10	Principal
Na	350	25.000	1.000	10	Principal
Mg	100	-	100	100	600.000
Al	6.000	-	30.000	100	Principal
K	80.000	-	800-3000	100	10 ⁶
Ti	12.000	-	800	100	3.000
Fe	2.000	10	800	200	200.000
Cu	200	20	70	10	1.000
Zn	300	10	50	100	3.000
As	50	-	80	0,1	500-22.000

Teflon® marca DuPont, Heralux® e Suprasil® marcas Heraeus
Krug, F.J. – *Métodos de preparo de amostras*, 2008

MÉTODOS DE CONSERVAÇÃO POR IRRADIAÇÃO

- Prolonga a preservação de amostras que não podem ser aquecidas ou congeladas.
- Não indicada para determinação de vitaminas, enzimas, lipídeos e outras biomoléculas.
- **Radiação Ultravioleta:** Tem baixo poder de penetração.
- **Radiação Beta:** Também tem baixo poder de penetração.
- **Radiação Gama:** Tem melhor poder de penetração, eliminado uma série de microrganismos.

ADIÇÃO DE ESTABILIZANTE/CONSERVANTE

- **Reduz a atividade biológica**
 - Clorofórmio
 - Biocidas comerciais
- **Inibe a volatilização de espécies ácidas, básicas ou apolares**
 - Mudança do pH
 - Polaridade da solução $\longrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$
- **Remoção de compostos voláteis**
 - Remoção do oxigênio por
 - Adição de nitrogênio ou outro gás inerte
 - Vácuo
 - Desgaseificação por ultrassom
 - Temperatura

HOMOGENEIZAÇÃO

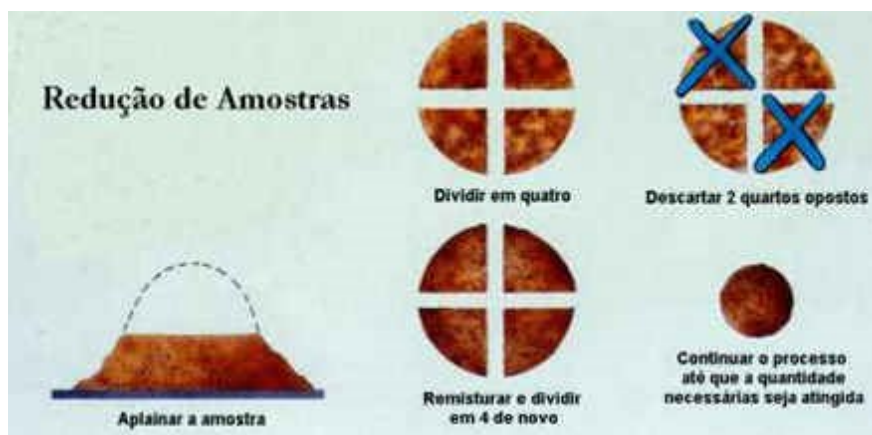
Marcos Kamogawa
kamogawa@esalq.usp.br

HOMOGENEIZAÇÃO

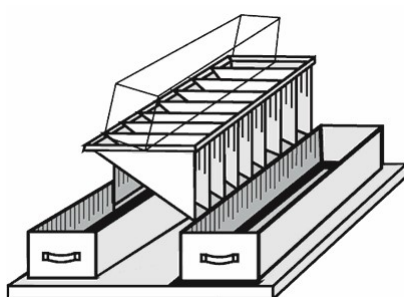
- A cominuição da amostra é uma das etapas mais importantes do procedimento analítico.
- Uma das etapas que mais agregam erros
- Razões e problemas
 - Tornar a amostra representativa
 - Reduzir a massa de amostra utilizada
 - Velocidade de reação química
 - Contaminação durante a etapa de moagem
 - Perdas por aquecimento

} Moagem

QUARTEAMENTO



QUARTEAMENTO



- Quarteador tipo “Jones”



http://www.fertipar.com.br/imagens/tec_quarteador.gif
<http://www.jafquimica.com.br/images/quarteador.jpg>

filme

Moagem

- Redução do tamanho da partícula – representatividade (massa da amostra)
- Velocidade de reações químicas – maior área superficial.

MOAGEM

- Ato de reduzir a pó
- Classificação da partículas
 - Giganto: > 300 μm
 - Macro: 30 – 300 μm
 - Grande: 10 – 30 μm
 - Média: 1 – 10 μm
 - Pequena: 300 – 1000 μm
 - Fina: 100 – 300 μm
 - Densa: 30 – 100 μm
 - Microcristalina: 1 a 30 μm
 - Criptocristalina: 0,1 a 1 μm
 - Raio-X cristalina: < 0,1 μm



The Science of the Total Environment 176 (1995) 45–61

**the Science of the
Total Environment**
An International Journal for Scientific Research
into the Environment and its Relationship with Man

Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices

B. Markert

Quebras das partículas

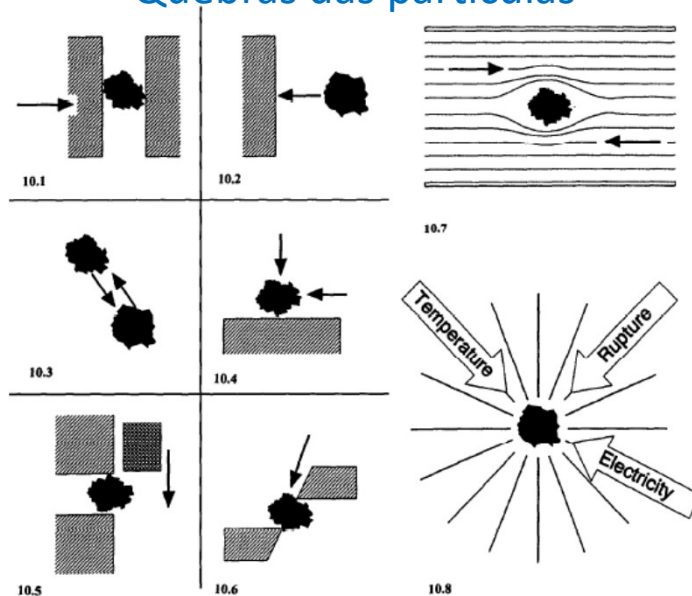


Fig. 10. Different breaking properties of a sample under various kinds of loads (taken from Markert, 1995).

Escala de dureza de Mohs

DUREZA	MINERAL
1	Talco
2	Gesso
3	Calcita
4	Fluorita
5	Apatita
6	Feldspato
7	Quartzo
8	Topázio
9	Corindon (rubi, safira)
10	Diamante

Tipos de Moinhos

- Moinhos de bolas
- Almofariz e pistilo
- Moinho orbital
- Moinho de disco
- Moinho de martelo
- Moinho de facas
- Moinho de pinos
- Moinho de energia fluída
- Moinho criogênico

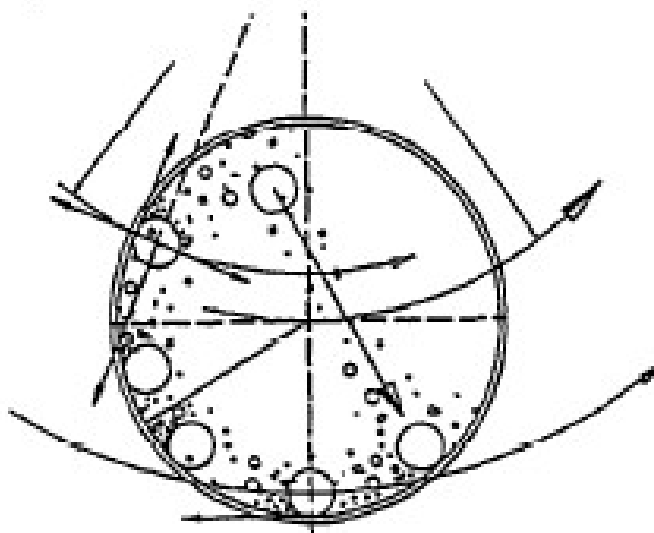
filme

Moinho de Bolas

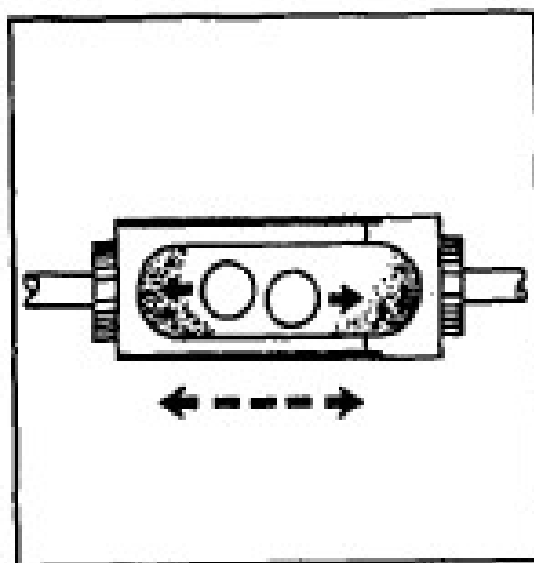


- Moagem, seca e úmida
- Moinhos do tipo rotatório
- Utilização: Algas, produtos cristalinos, carvão, pigmentos de tintas, rochas, solos, etc..

Funcionamento



Funcionamento

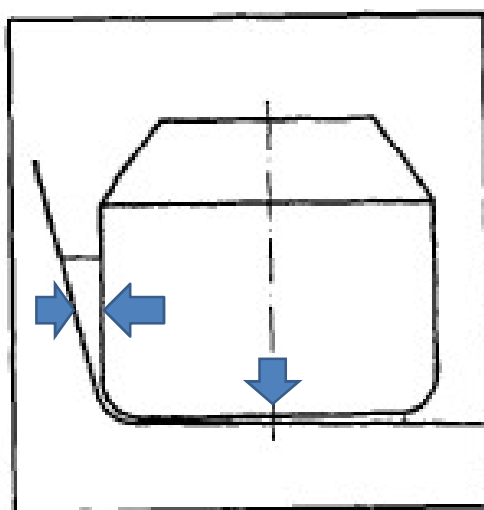


Moinho Almofariz/pistilo



- Robusto, substitui o método manual
- Utilização: controle de qualidade, mineração e metalurgia, agricultura, farmácia, etc..

Funcionamento



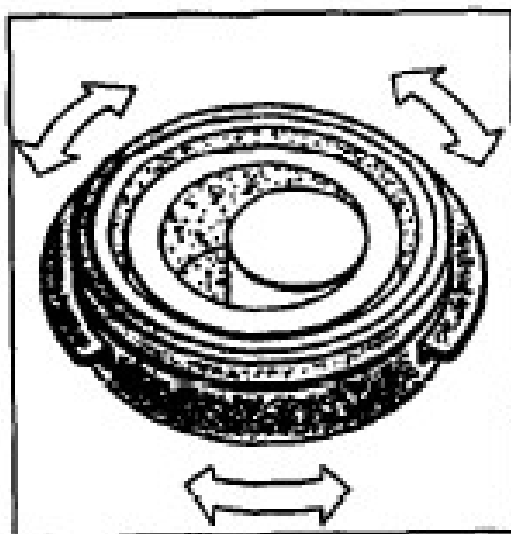
Moinho Orbital



- 1- Tampa da cuba (2) de alumina sinterizada.
- 2- Cubo de alumina sinterizada.
- 3- Cubo, anel e disco de aço especial.
- 4- Tampa da cuba (3) de aço especial.
- 5- Disco de cerâmica sinterizada para cuba (2).

- Robusto, trituração ultra-fino
- Eficiente e silencioso
- Utilização: materiais que necessitem de uma moagem fina.

Funcionamento

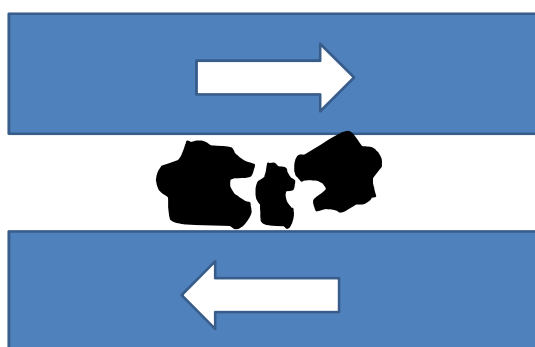


Moinho de Discos



- Utilização: Rochas, minérios e outros tipos de produtos duros e secos.

Funcionamento

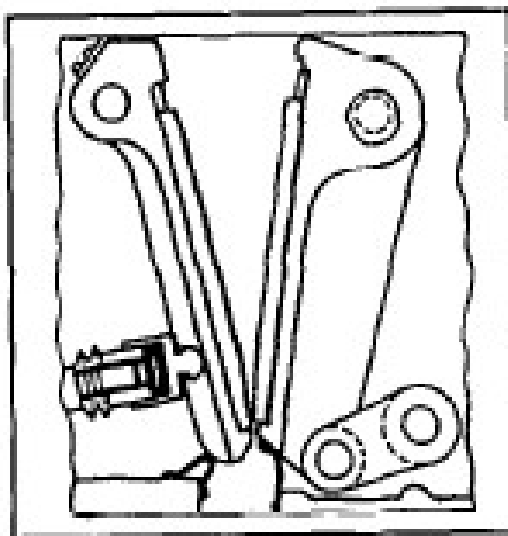


Moinho de Martelos



- Alta velocidade de operação.
- Cominuição dada pelo impacto e atrito.
- Utilização: análise de solo, grãos, material não fibroso

Funcionamento



Moinho de Facas

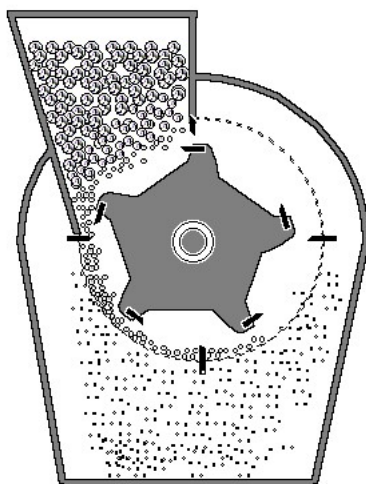


- Rápido, moagem uniforme.
- Cortadores rotatórios.

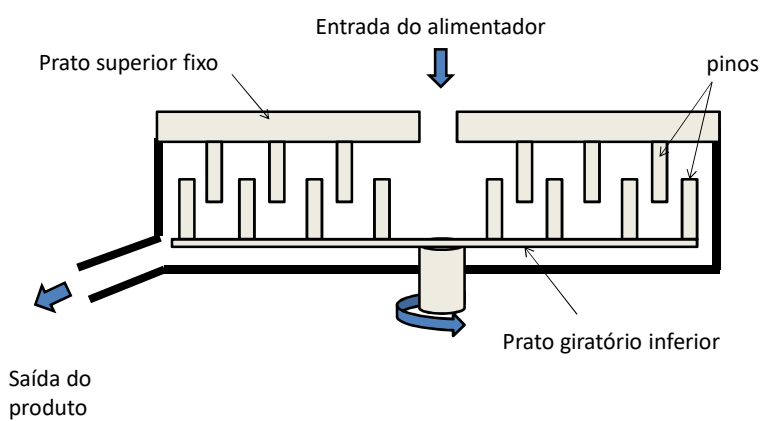
Características

- Utilização: Materiais fibrosos e resistentes, em que os cortes sucessivos são mais eficientes que a pressão ou impacto.
- A alimentação não deve exceder o comprimento das facas.
- A espessura também não deve ser grande
- São fabricados em aço inoxidável
- O tamanho do material é controlado pela malha da peneira.
- Facas rotatórias 2 à 12, fixas 1 à 7.

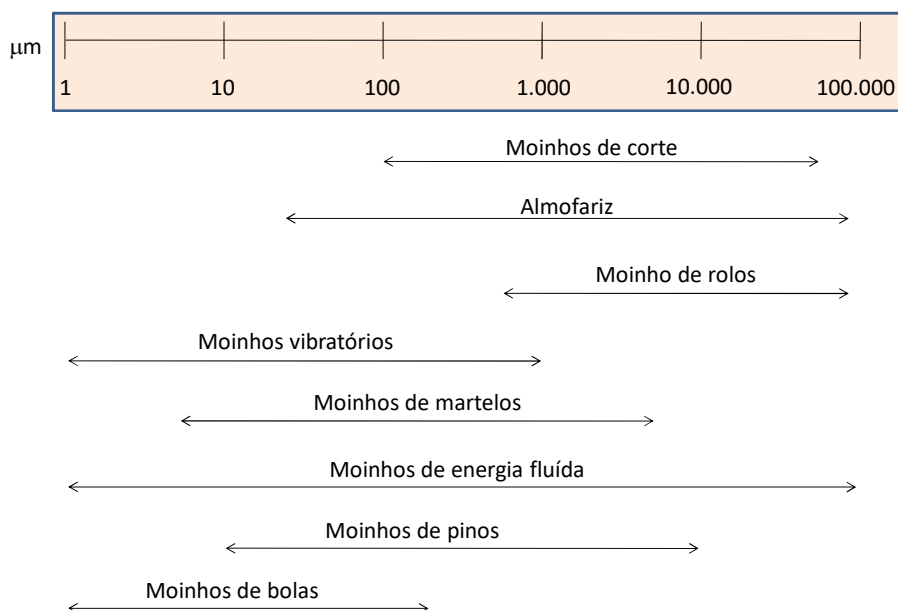
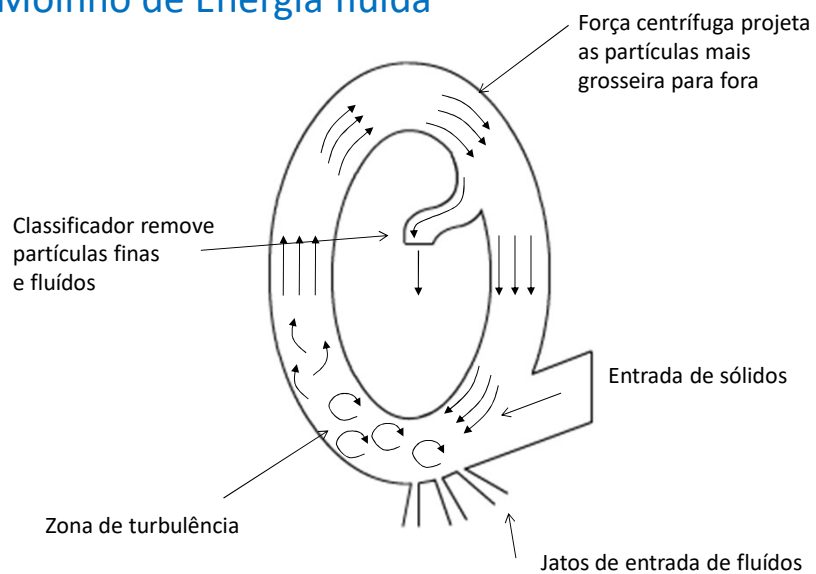
Funcionamento



Moinho de Pinos



Moinho de Energia fluída



Composição aproximada dos materiais constituintes dos equipamentos de moagem

Mineral	Composição
Ágata	
SiO ₂	99,91%
Al ₂ O ₃	0,02%
Na ₂ O	0,02%
Fe ₂ O	0,01%
K ₂ O	0,01%
MnO	0,01%
CaO	0,01%
MgO	0,01%

Composição aproximada dos materiais constituintes dos equipamentos de moagem

Mineral	Composição
Porcelana dura	
SiO ₂	61,0%
Al ₂ O ₃	34,0%
K ₂ O	3,0%
Óxidos residuais	2,0%
Alumina sinterizada	
Al ₂ O ₃	83,0%
SiO ₂	16,5%
Óxidos residuais	0,5%

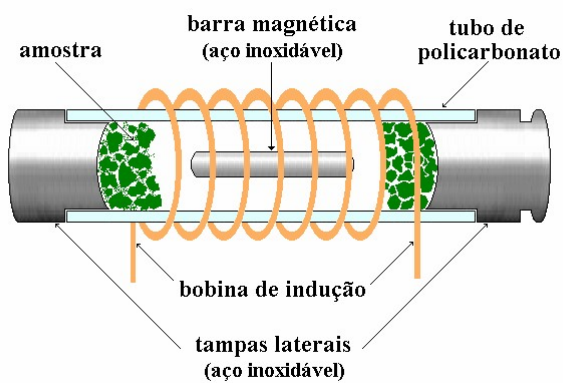
Composição aproximada dos materiais constituintes dos equipamentos de moagem

Mineral	Composição
Aço carbono	
Fe	99,11%
C	0,15%
Si	0,25%
Mn	0,40%
P	0,045%
S	0,045%

Composição aproximada dos materiais constituintes dos equipamentos de moagem

Mineral	Composição
Aço inox	
Fe	84,0%
Cr	13,0%
Si	1,0%
Mn	1,0%
C	0,45%

Moagem Criogênica

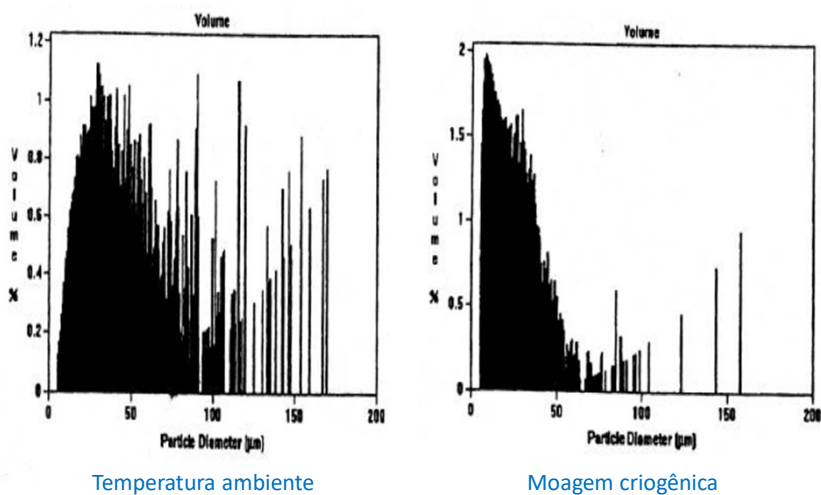


MOAGEM CRIOGÊNICA



Moinho criogênico
Spex modelo 6750 Freezer mill

Distribuição do tamanho de partículas de sementes de pinheiro com e sem moagem criogênica.



Engelsen & Wibetoe, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366:494, 2000.

Talanta 76 (2008) 254–258



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta



Study of contamination sources in the process of cryogenic grinding

Miloslav Pouzar^{a,*}, Anna Krejčová^a, Tomáš Černohorský^a, Květa Pešková^b

Table 3
Contamination caused by grinding set (samples C₁–C₃) and cross-contamination caused by previously ground sample (samples C₄–C₉)

	Fe (µg kg ⁻¹)	Cr (µg kg ⁻¹)	Mn (µg kg ⁻¹)	Cu (µg kg ⁻¹)	Pb (µg kg ⁻¹)	Ag (µg kg ⁻¹)
Ungrounded crude cellulose	74 ± 2.4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ungrounded cellulose pellet	71 ± 3.1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C ₁	195 ± 5.9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C ₂	187 ± 5.4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C ₃	209 ± 7.2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C ₄	397 ± 8.6	222 ± 6.3	241 ± 6.5	2146 ± 66	<LOD	<LOD
C ₅	483 ± 12	197 ± 5.7	188 ± 5.9	2205 ± 63	<LOD	<LOD
C ₆	451 ± 13	206 ± 6.7	224 ± 5.8	2035 ± 58	<LOD	<LOD
C ₇	326 ± 11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C ₈	312 ± 11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C ₉	294 ± 9.9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
LOD (3σ ^a)	5.6	7.6	7.5	10.4	7.9	6.6
LQ (10σ ^a)	18.8	25.4	25.0	34.8	26.3	22.1

^a σ: standard deviation of five replicate measurements of the lowest calibration standard solution by ICP-MS multiplied by dilution factor.

Reações químicas durante a moagem



PERGAMON

Progress in Materials Science 46 (2001) 1–184

www.elsevier.com/locate/pmatsci

Progress in
Materials
Science

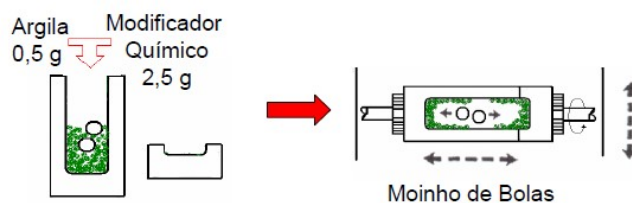
Mechanical alloying and milling

C. Suryanarayana

*Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden,
CO 80401-1887, USA*

Reações Químicas durante a moagem

Modificação Química de argilas

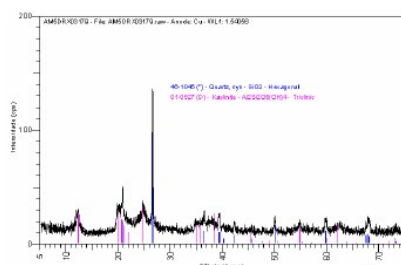


Suspensão:

120 mg material modificado / 100 mL solução 10% v/v HNO_3

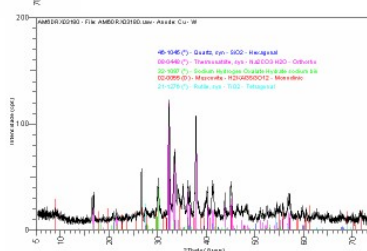
Joaquim de Araújo Nóbrega, V Workshop de preparo de amostras, 2004

Difração de RX – Argila São Simão



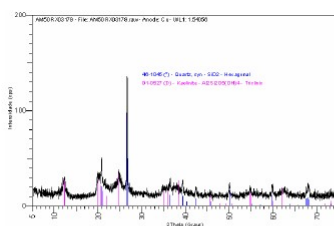
Sem modificação química

Modificada com Na_2CO_3



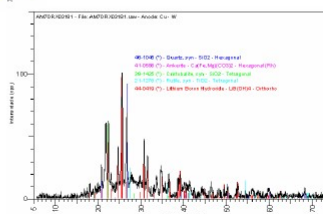
Joaquim de Araújo Nóbrega, V Workshop de preparo de amostras, 2004

Difração de RX – Argila São Simão



Sem modificação química

Modificada com LiBO_2



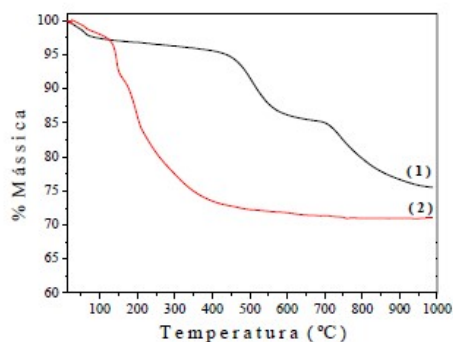
Joaquim de Araújo Nóbrega, V Workshop de preparo de amostras, 2004

Difração de RX – Argila São Simão

Amostra	Fases mineralógicas	Estequiometria	Estruturas
Argila São Simão sem modificador	Quartzo caulinita	SiO_2 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hexagonal Triclínica
Argila São Simão + Na_2CO_3	Quartzo Termonatrito Moscovita Rutilo	SiO_2 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{KAl}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ TiO_2	Hexagonal Ortorrômbica Monoclínica Tetragonal
Argila São Simão + LiBO_2	Quartzo Anquerita Cristobalita Rutilo Hidróxido de boro e lítio	SiO_2 $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ SiO_2 TiO_2 $\text{LiB}(\text{OH})_4$	Hexagonal Hexagonal Tetragonal Tetragonal Ortorrômbico

Joaquim de Araújo Nóbrega, V Workshop de preparo de amostras, 2004

Análise Termogravimétrica



1- Argila sem modificação

2- Argila modificada com LiBO_2

Joaquim de Araújo Nóbrega, V Workshop de preparo de amostras, 2004

PENEIRAMENTO

Marcos Kamogawa
kamogawa@esalq.usp.br

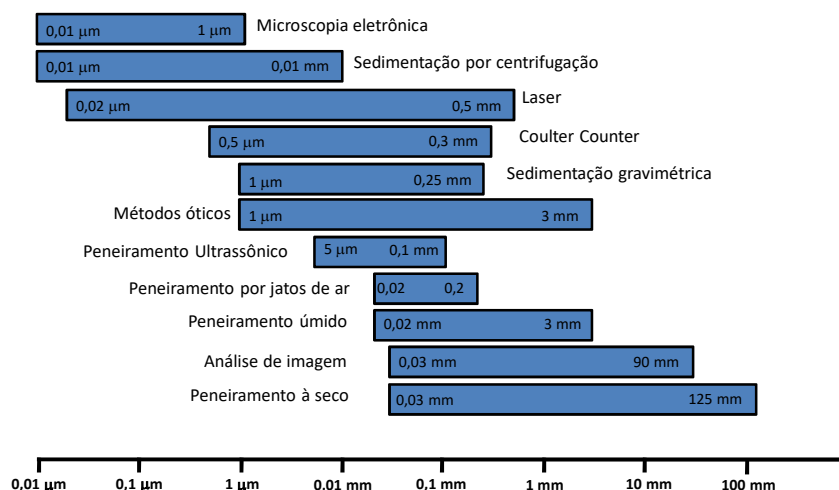
PENEIRAMENTO

- Método mais usado para avaliação e classificação da distribuição do tamanho de partícula.
- Utilizado para inferir sobre a homogeneidade da amostra.
- Cuidados com a segregação da amostra
 - Diferenças de durezas dos constituintes da amostra
 - Diferentes materiais (celulose, amido, etc)

Peneiramento

- O tamanho da partícula é responsável por importantes propriedades físico-químicas como:
 - Propriedades mecânicas
 - Reações de superfície
 - Sabor
 - Miscibilidade
 - Propriedades de filtração
 - Condutividade

MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS



www.retsch.com

PENEIRAMENTO

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



Parâmetros Avaliados

- Tempo de vibração (vertical e/ou horizontal)
 - 1 minuto, variação de 0,1% (DIN 66 165)
- Seco ou úmida (suspensão)
- Peneiras de 20 μ m a 16 mm



Filme