

# PREPARO DE AMOSTRAS

Disciplina Análise Instrumental – LOQ4001

Prof. Dr. Antonio Aarão Serra

28 de fevereiro de 2020

*Prof. Me. Bruno L. Cortez de Souza*  
✉ [engbrunocortez@usp.br](mailto: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



# QUÍMICA ANALÍTICA



DIGA NÃO AO BISFENOL A  
A VIDA NÃO TEM PLANO B

**CAMPANHA CONTRA OS  
DESREGULADORES ENDÓCRINOS**

**Soc. Bras. de Endocrinologia e Metabologia - SP**



**Tem veneno  
na sua  
comida?**

## **I Encontro de Agroecologia da Região Serramar**

**27** de abril – 18h

Feira agroecológica e apresentações culturais

**28** de abril – 9h às 19h

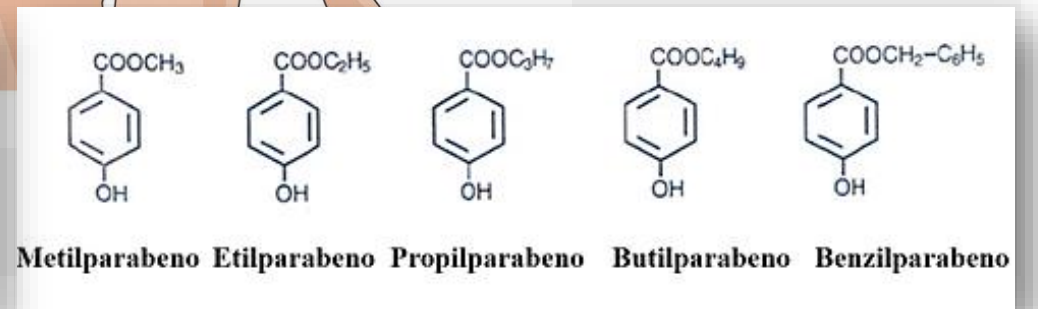
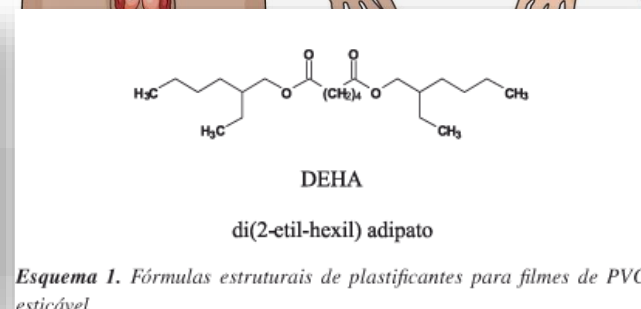
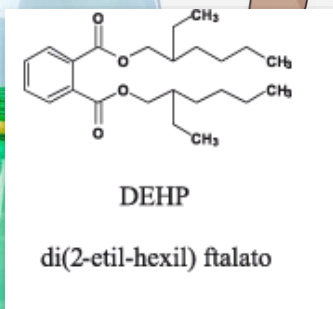
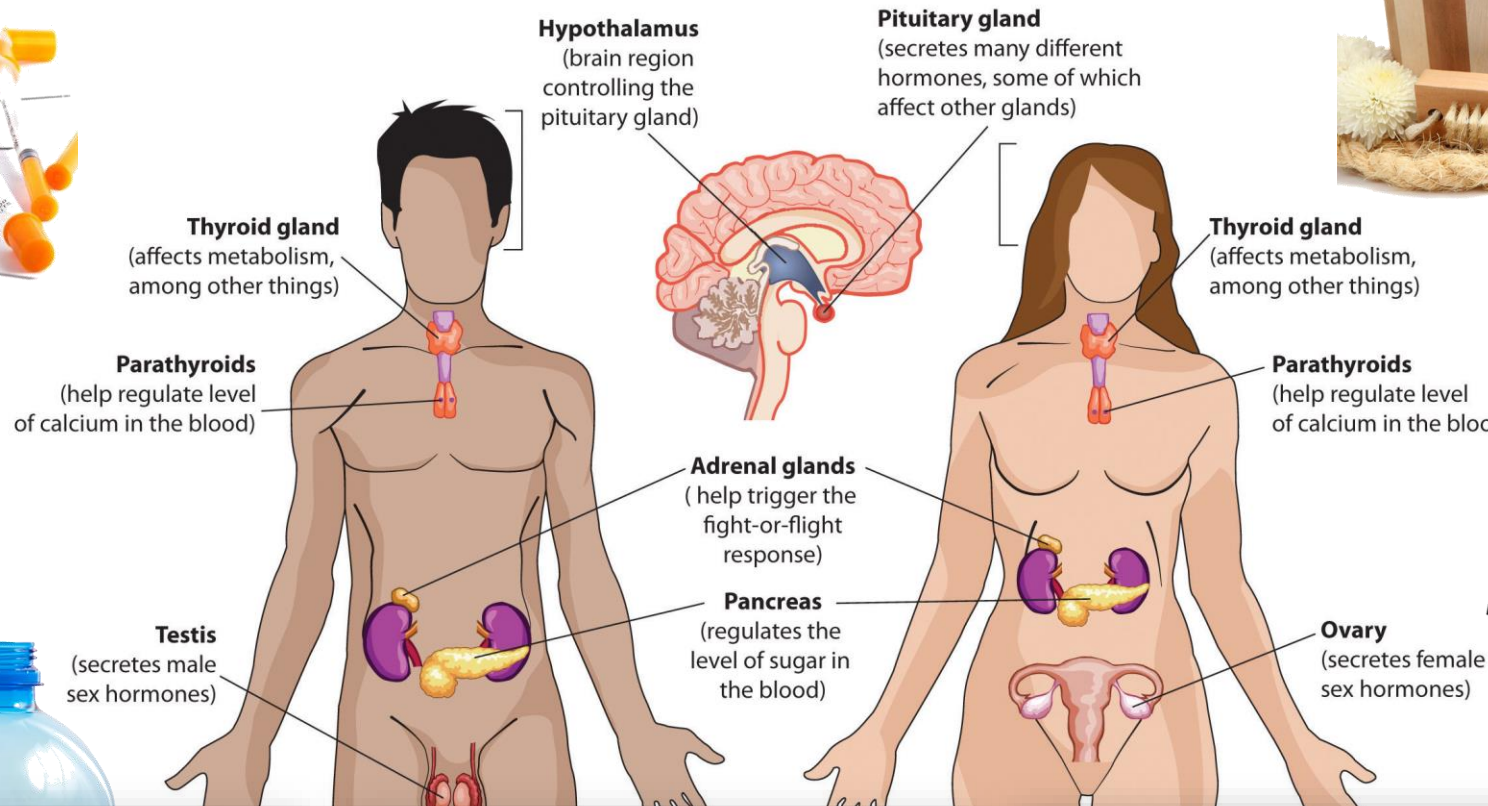
Feira agroecológica, aula pública, apresentações culturais,  
atividades infantis e oficinas

**Local:**

Praça Feliciano Sodré, s/ nº  
Centro – Casimiro de Abreu



# FTALATOS E PARABENOS



Esquema 1. Fórmulas estruturais de plastificantes para filmes de PVC esticável

## IPT investiga cosmético que entrou em combustão após aplicação na pele

### O problema

Um produto cosmético pegou fogo na pele de um usuário após a aplicação. O fabricante procurou o [Laboratório de Análises Químicas \(LAQ\)](#) do IPT para realizar um estudo de teor alcoólico na formulação cosmética em situações diversas, a fim de avaliar a possibilidade de combustão de seu produto após aplicação na pele.

### O trabalho do IPT

O LAQ realizou testes em pele artificial em ambiente confinado após a aplicação imediata e em tempos de exposição variados, determinando o teor alcoólico no ambiente. A partir do teor de etanol obtido, também foi possível avaliar o ponto de fulgor do produto nos diversos tempos.

A equipe do laboratório concluiu que, com a concentração alcoólica inicial e em tempo de exposição inferior a dois minutos, o produto seria capaz de entrar em combustão e provocar queimaduras em seu usuário, caso estivesse em ambiente propício (por exemplo, próximo a uma churrasqueira).

### Solução

A empresa revisou a formulação do produto para garantir a segurança de seus clientes.

## A IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE QUÍMICA

### Identificação de produto orgânico soluciona problema no processo produtivo

#### O problema

Processos produtivos são passíveis de contaminação por diversos fatores, sejam eles oriundos de máquinas, insumos ou mesmo manipulação humana. Uma indústria de aromas procurou o [Laboratório de Análises Químicas \(LAQ\)](#) do IPT para a caracterização de pontos pretos que apareciam em seu processo de produção de concentrados para bebidas.

#### O trabalho do IPT

Foram selecionados dois produtos - um sem contaminação e outro contaminado com os pontos pretos - para a caracterização química. Após uma análise prévia dos concentrados, foram identificadas as técnicas apropriadas para a identificação química do resíduo.

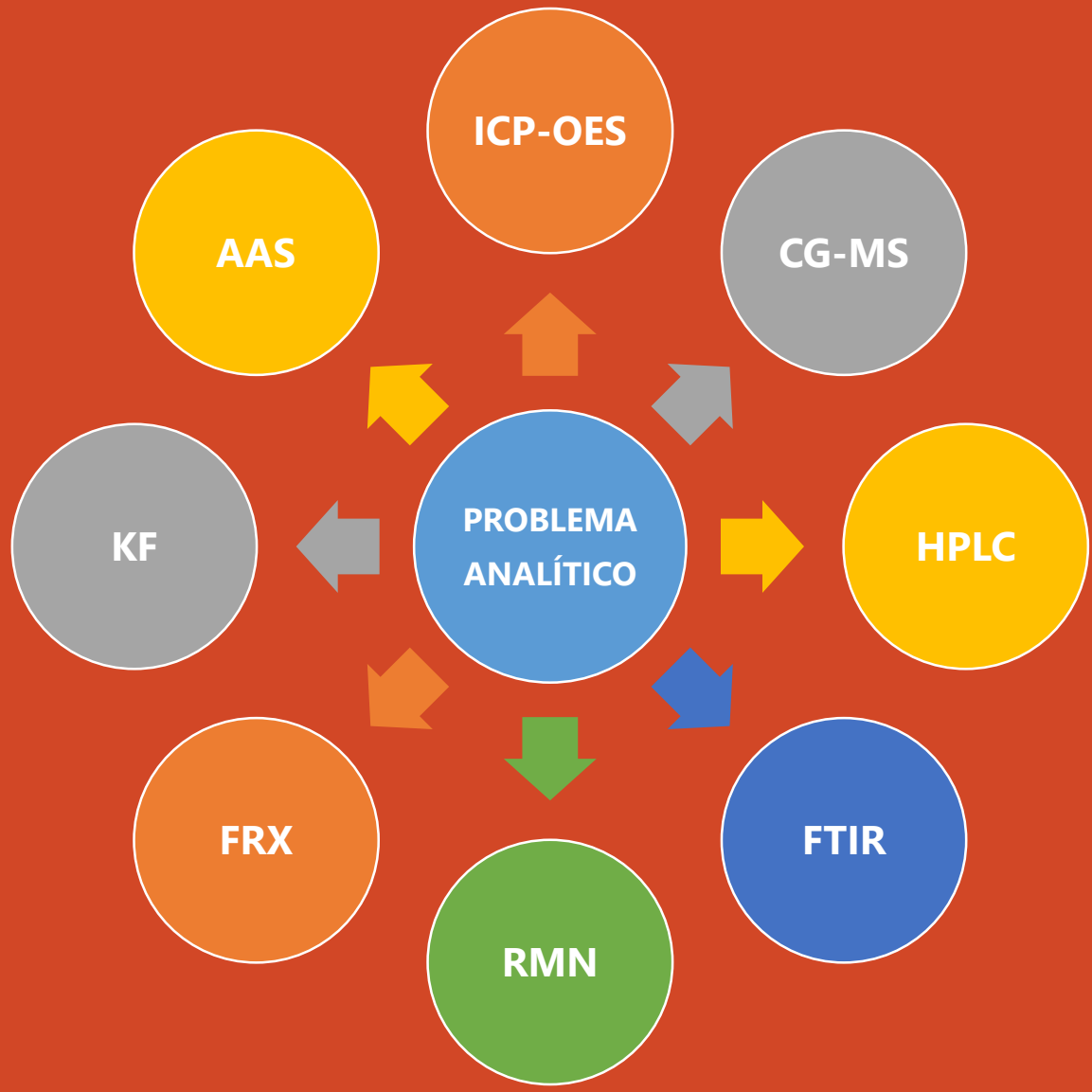
Os concentrados pretos foram separados com solventes e analisados por um conjunto de técnicas instrumentais. O material foi identificado como um produto orgânico oriundo da degradação de um dos processos do produto.

#### Solução

De posse dessa informação, o cliente percebeu que uma das etapas do processo fornecia calor acima do exigido, degradando parte do produto. A alteração da temperatura facilmente solucionou o problema, evitando prejuízos para o fabricante.

# DEFINIÇÃO DO PROBLEMA







# DA DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

---

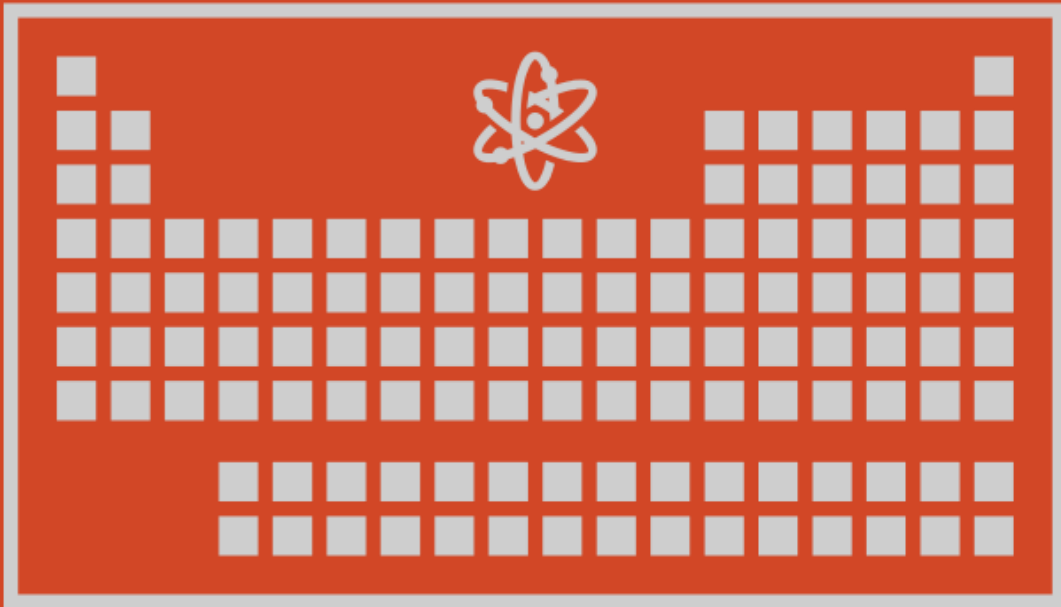
- Qual a **informação analítica** necessária?
- Qual o **método** mais adequado?
- Como obter **amostra(s) representativa(s)**?
- Como **preparar a amostra**?

*(i. e. convertê-la em uma forma adequada para a análise)*

- Quais os procedimentos de **calibração/medição**?
- O **resultado** obtido é confiável?



Qual a informação analítica  
necessária?

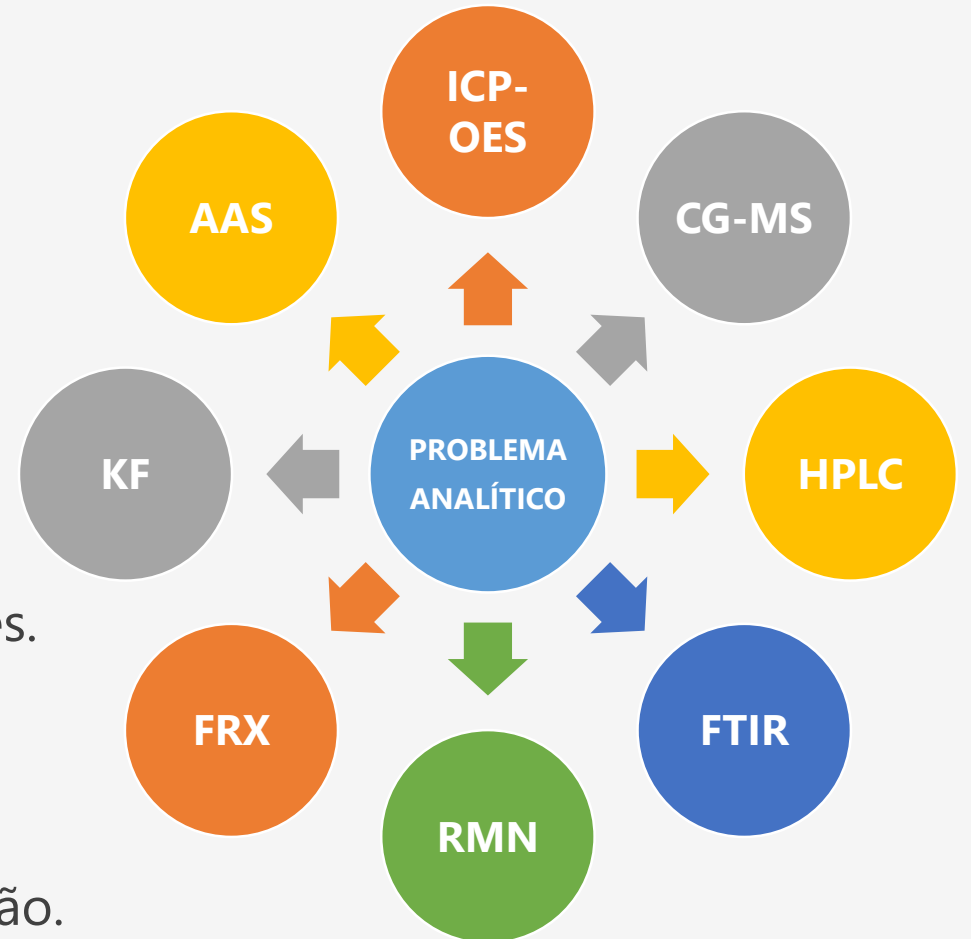


***Real objetivo da análise: o procedimento mais completo pode não ser o ideal.***

# Qual o **método** mais adequado?

---

- ❑ 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



# ELEMENTOS OU COMPOSTOS A SEREM DETERMINADOS

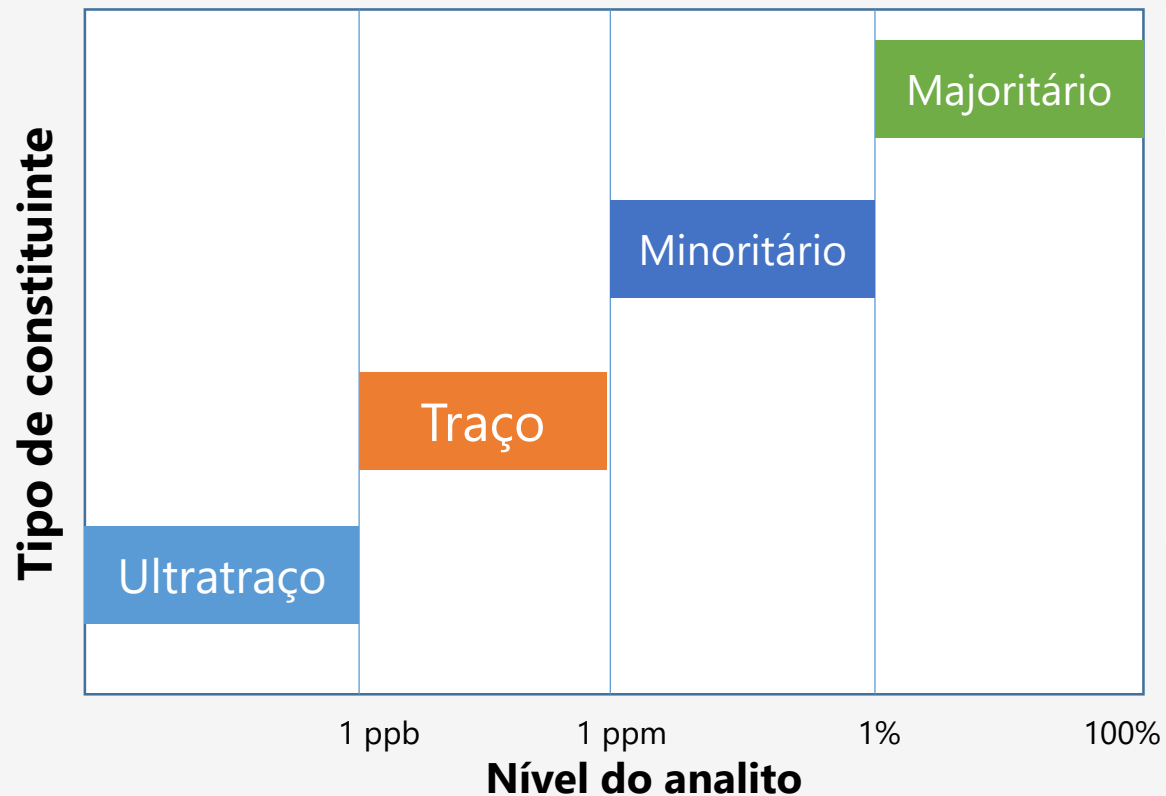


AMOSTRA: Bagaço de cana-de-açúcar

- O que eu quero analisar?
  - Analito: Cádmio
- Qual método vou utilizar?
  - GF-AAS
- Interferentes na matriz?
  - SIM. Fração orgânica.

# FAIXA DE CONCENTRAÇÃO

## 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	Ultra traço



*bauxita*

# TIPO, COMPOSIÇÃO E HOMOGENEIDADE DA AMOSTRA



*Ainda são poucos os métodos que podemos usar a amostra "tal qual"*

## Separações Pré-concentração

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



## Análise direta

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



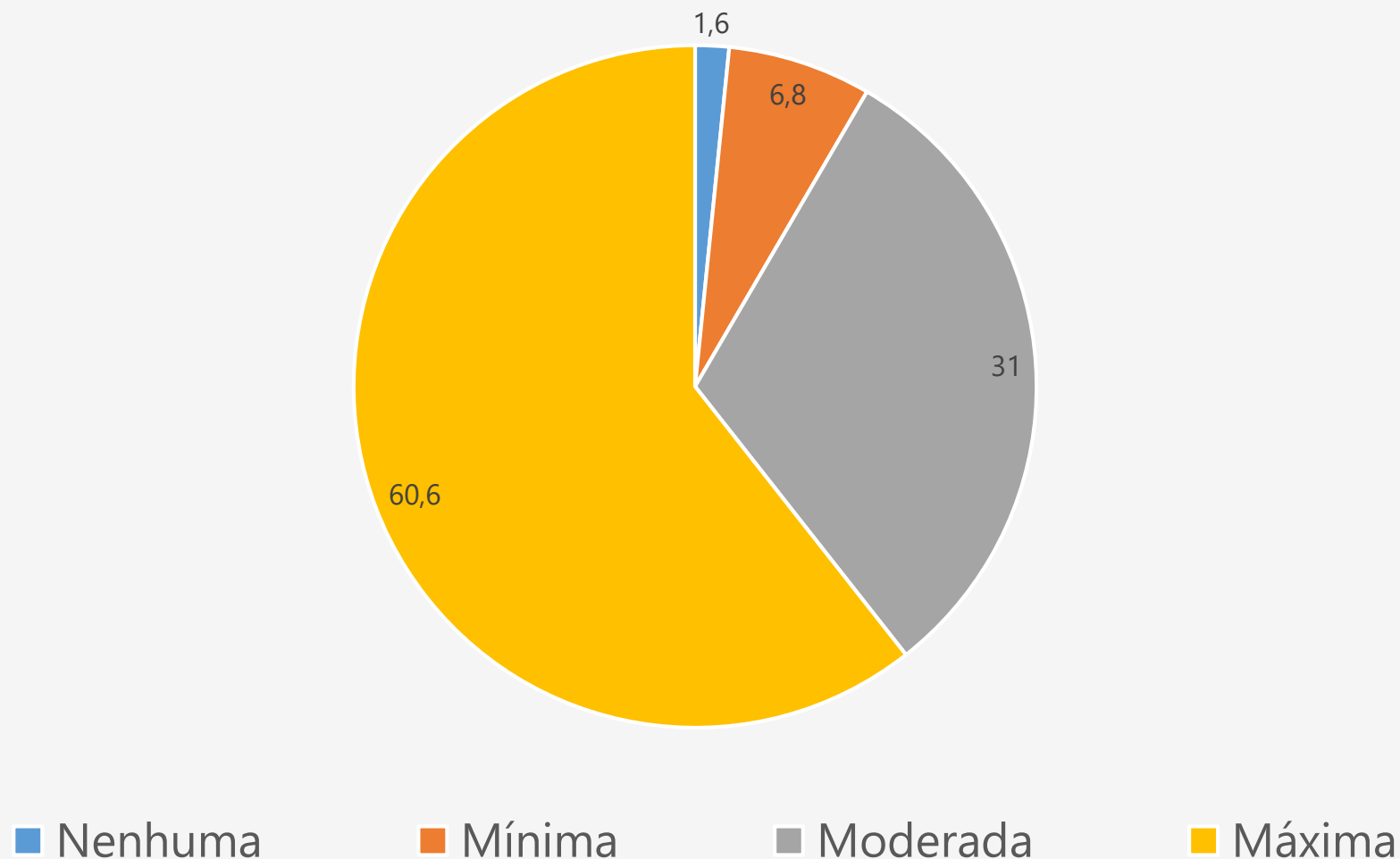
Epsilon 4 X-ray Fluorescence Spectrometer  
from Malvern Panalytical



Panalytical Zetium XRF Spectrometers

# PREPARO DA AMOSTRA

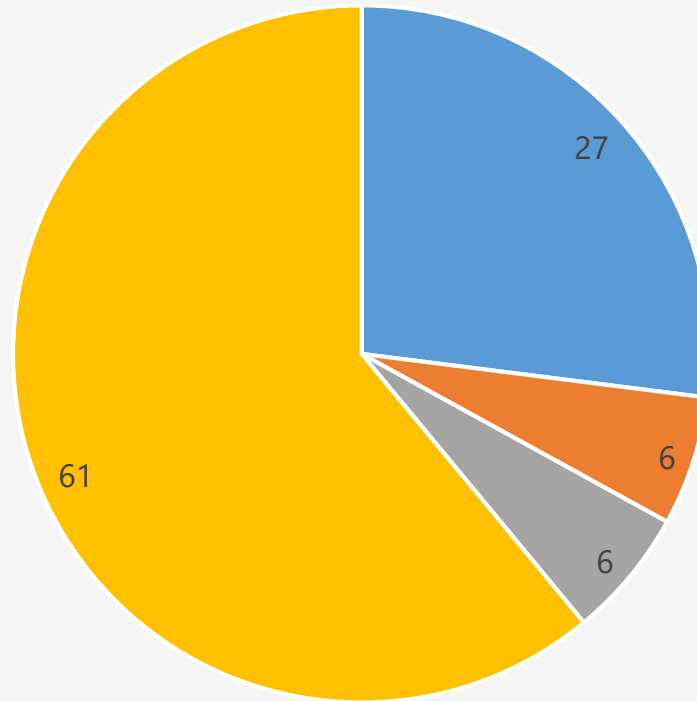
A importância do preparo de amostras nos métodos analíticos





# PREPARO DA AMOSTRA

## Distribuição do tempo gasto em uma análise

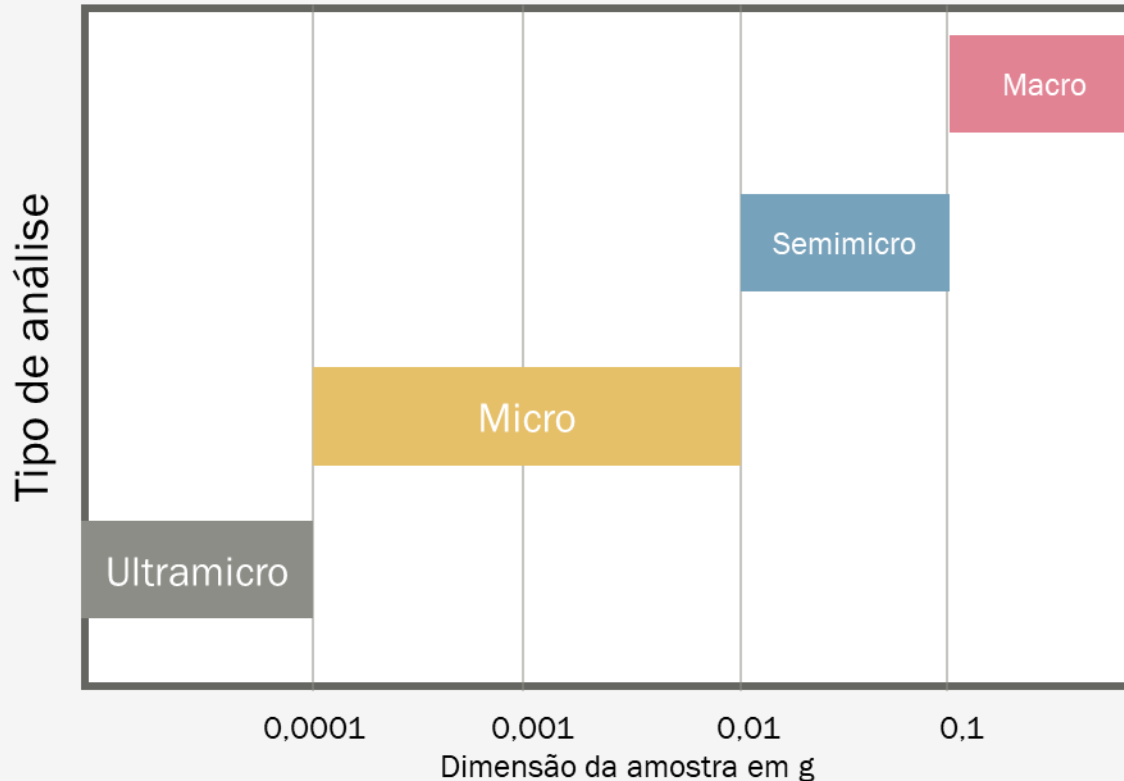


■ Tratamento de dados   ■ Coleta   ■ Análise   ■ Preparação das amostras

# QUANTIDADE DA AMOSTRA DISPONÍVEL PARA A ANÁLISE



# QUANTIDADE DA AMOSTRA DISPONÍVEL PARA A ANÁLISE



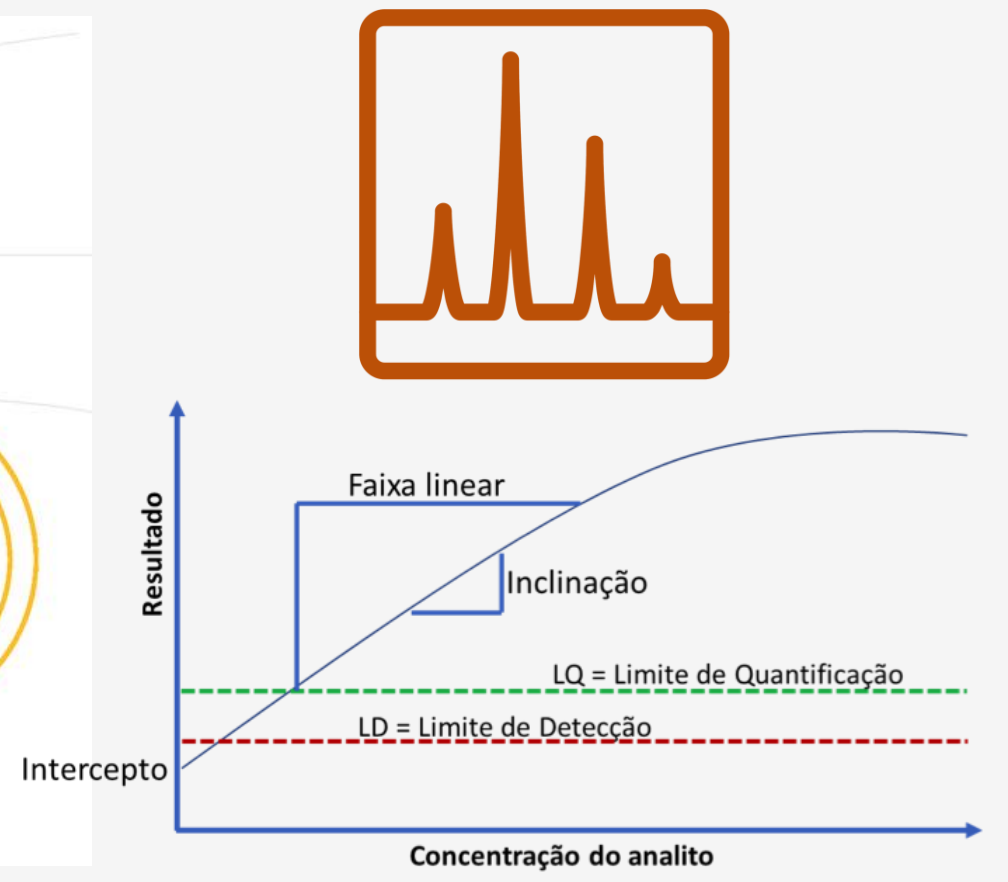
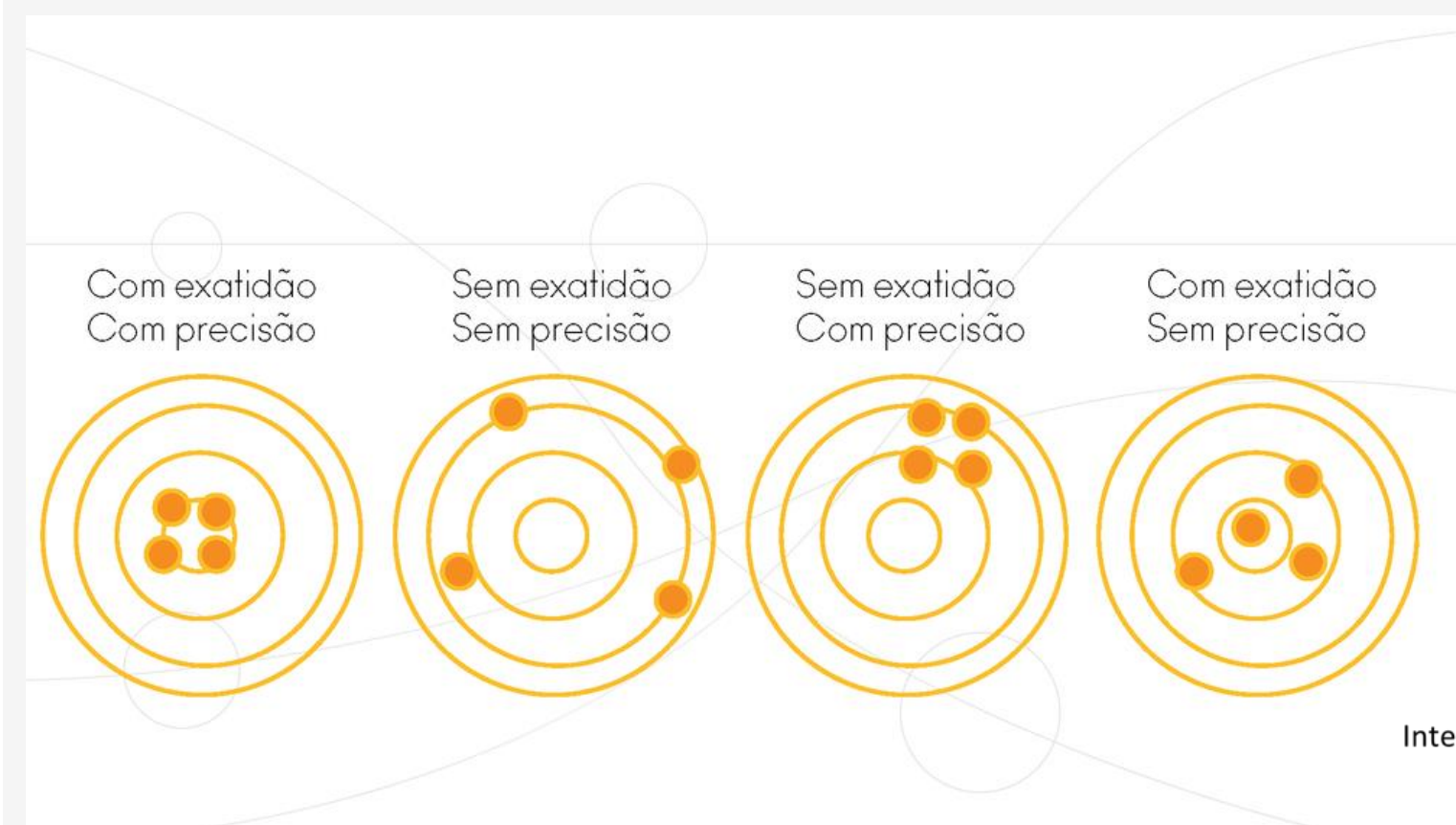
Dimensão da amostra	Tipo de análise
> 0,1 g	Macro
0,01 a 0,1 g	Semimicro
0,0001 g a 0,01 g	Micro
< 10 <sup>-4</sup> g	Ultramicro

**AMOSTRAGEM**  
***Dimensão da amostra***

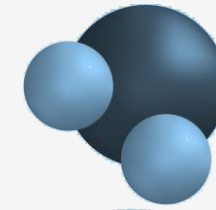
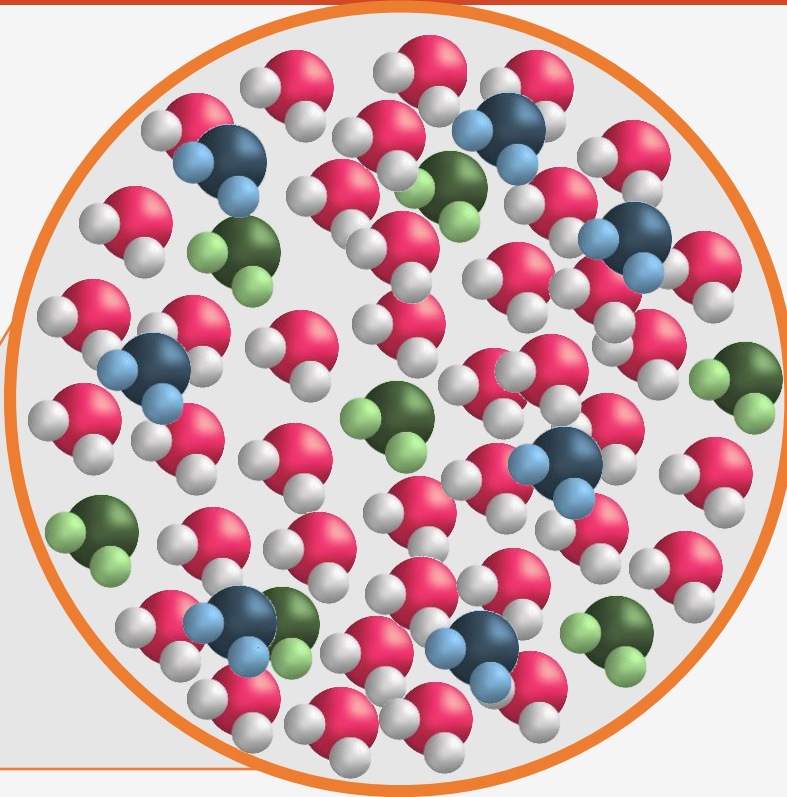
# QUANTIDADE DA AMOSTRA NECESSÁRIA PARA A ANÁLISE



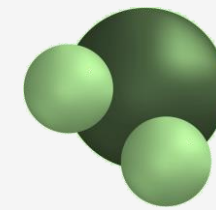
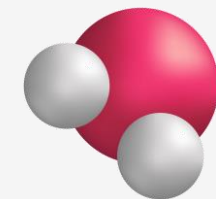
# EXATIDÃO, PRECISÃO, SELETIVIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO



# EXATIDÃO, PRECISÃO, SELETIVIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO



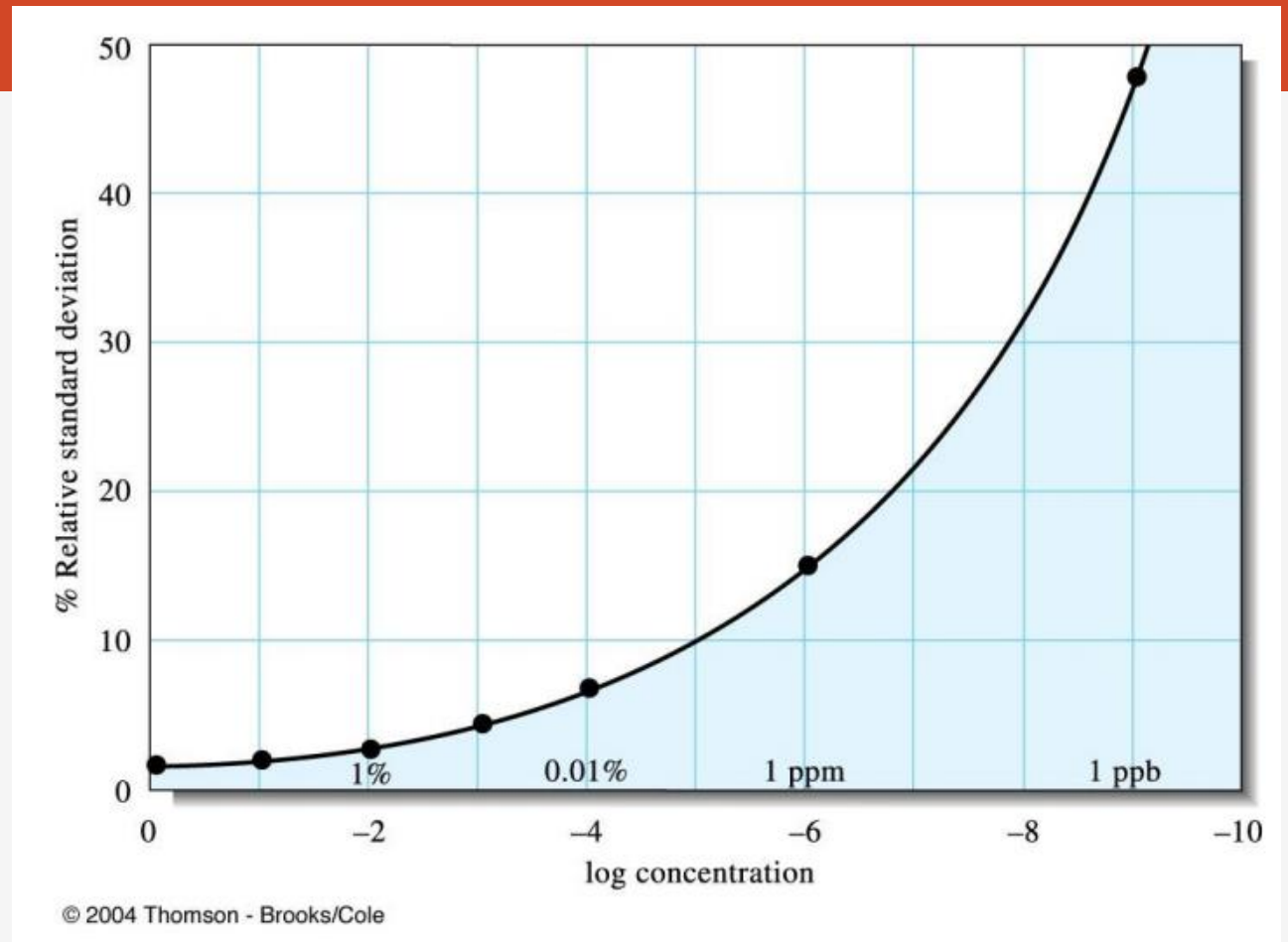
ANALITO



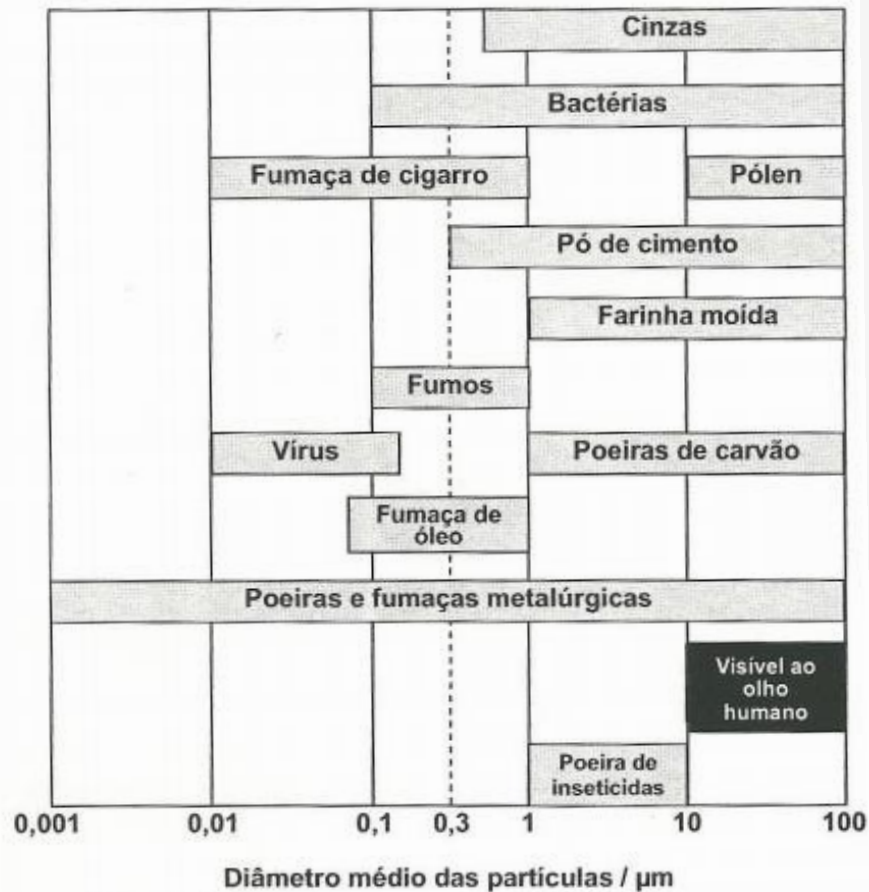
MATRIZ

# EXATIDÃO, PRECISÃO, SELETIVIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO

ERROS INTERLABORATORIAIS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO



# EXATIDÃO, PRECISÃO, SELETIVIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO



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



# EXATIDÃO, PRECISÃO, SELETIVIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO

Elemento	torneira	desionizada	destilada em quartzo
Al	57	0,10	<0,002
Br	95	0,10	-
Ca	55 000	1	<0,0003
Cd	0,70	<0,10	<0,007
Cl	14 100	1	<0,0004
Co	-	<0,10	0,02
Cr	-	<0,10	0,0002
Cs	0,02	-	<0,00001
Cu	-	0,20	<0,002
F	1,40	-	<0,0002
Fé	-	0,20	<0,0005
Hg	-	<1	-
I	9,40	-	<0,001
K	28 000	0,04	<0,0001
Mg	10 400	0,30	<0,0002
Mn	2,20	0,05	<0,0005
Mo	-	0,02	-

Na	8100	0,03	<0,0002
Ni	30	<0,1	<0,0002
P	43	0,004	<0,0003
Pb	8,50	0,10	<0,003
Rb	10	-	<0,001
S	14100	4	<0,0003
Sb	0,60	<0,50	<0,002
Se	3,30	-	-
Si	4900	0,50	-
Sn	0,60	0,10	<0,004
Sr	11000	0,06	<0,007
Th	-	-	<0,0002
Ti	-	<0,1	-
Tl	-	-	<0,0001
V	18,50	<0,1	0,40
Zn	5,60	<0,1	<0,002

# EXATIDÃO, PRECISÃO, SELETIVIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO

## 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 ( $\text{SiO}_2$ ) – mg/l	0.01	0.02	não se aplica

Fonte: Elga

# AMOSTRAGEM

MATERIAIS SÓLIDOS  
NÃO PULVERIZADOS



# AMOSTRAGEM



# REQUISITOS ESPECIAIS

*Local da análise, Controle de Produção*



# ASPECTOS RESTRITIVOS

*Custos, tempo disponível, espaço, analista*

## ANÁLISES QUÍMICAS

Análises Químicas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X – (FRX)	
Análise quantitativa de rochas silicatadas, areias, argilas e talcos (10 óxidos maiores + P.F.; pastilha fundida com tetraborato de lítio).	150,00
Análise quantitativa de calcários e rochas carbonáticas (10 óxidos maiores e SrO + P.F.; pastilha fundida com tetraborato de lítio).	150,00
Análise quantitativa de calcários e rochas carbonáticas (10 óxidos maiores, Sr, Ba, S e Cl + P.F.; pastilha prensada).	**180,00
Análise quantitativa de minérios de Ferro (favor consultar para elementos quantificáveis; pastilha prensada).	**250,00
Análise quantitativa de cimento (10 óxidos maiores e S + P.F., pastilha fundida com tetraborato de lítio).	**200,00
Análise química semiquantitativa ("varredura química") em amostras inorgânicas em geral, exceto amostras tóxicas ou perigosas (pastilha prensada) *.	250,00

## PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Procedimento	
Britagem (500gr), quartejamento, secagem e pulverização (50 g) até granulometria inferior a Mesh 325 (em casos de preparação desvinculada de outras análises posteriores).	50,00
Adicional de preparação a cada 100 gr de amostras excedente.	50,00



**LAMIR**  
laboratório de análise de minerais e rochas

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

Marcelo Antônio MORGANO<sup>2,\*</sup>, Sônia Cláudia do Nascimento QUEIROZ<sup>3</sup>, Márcia Miguel Castro FERREIRA<sup>3</sup>

---

### 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.

# VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

## Materiais de Referência Certificados

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 de 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,1	0,3	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,5	0,1	
TiO <sub>2</sub>	1,77	0,04	
SiO <sub>2</sub>	0,78	0,04	
ZrO <sub>2</sub>	0,35	0,02	
MnO	0,31	0,02	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,02	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,042	0,005	
K <sub>2</sub> O	0,022	0,004	
ZnO	0,013	0,002	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aproveitável	52,0	0,3	%
Perda ao Fogo (1075°C)	30,0	0,5	
SiO <sub>2</sub> (reativa)	0,4	0,1	

Propriedades	Valores Informativos	Incertezas Expandidas	Unidade
Perda ao fogo (1000°C)	30,0		%
F	0,1		
SO <sub>3</sub>	0,07		
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,012		
Ge	0,01		
CaO	0,007		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004		
MgO	0,002		
Be	2		mg.kg <sup>-1</sup>
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  
Patricia Hama  
CRQ IV 04161340 - RE 08835  
Pesquisadora

Centro de Metrologia em Química  
Laboratório de Referências Metroológicas  
Ricardo Rezende Zucchini  
CREA 0601957763 - CRQ IV 04362476 - RE 8272.7  
Responsável pelo Laboratório

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



# VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

## Materiais de Referência Certificados

### 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 D<sub>3</sub> 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 D<sub>3</sub> 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 D<sub>3</sub> 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 D<sub>3</sub> was performed by M.M. Phillips of the NIST Chemical Sciences Division and J. Roseland 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

Steven J. Choquette, Director  
Office of Reference Materials

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

SRM 1577c

Page 1 of 6

# VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

## Materiais de Referência Certificados

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
Pb	-	0.040 ± 0.005	-	0
Se	0.45 ± 0.04	10.3 ± 0.9	1.33 ± 0.13	1
Zn	146 ± 7	134 ± 5	16.0 ± 1.1	138

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

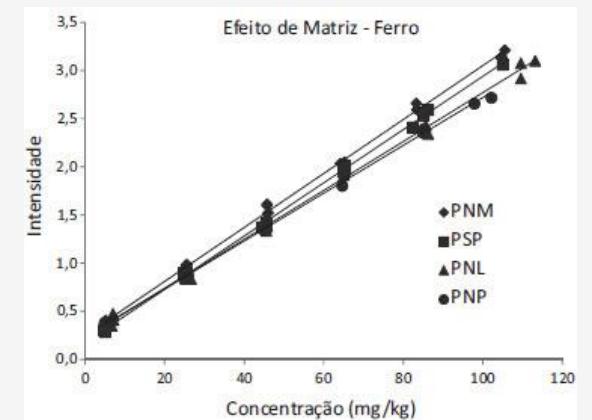
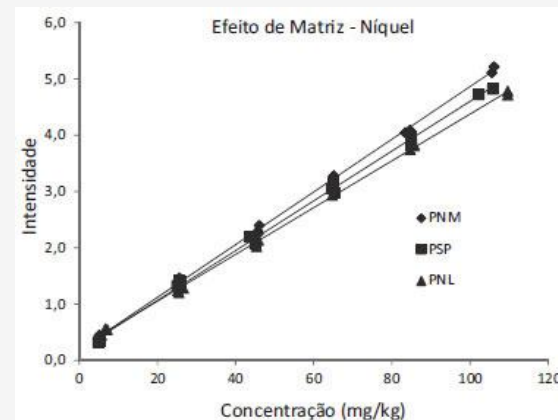
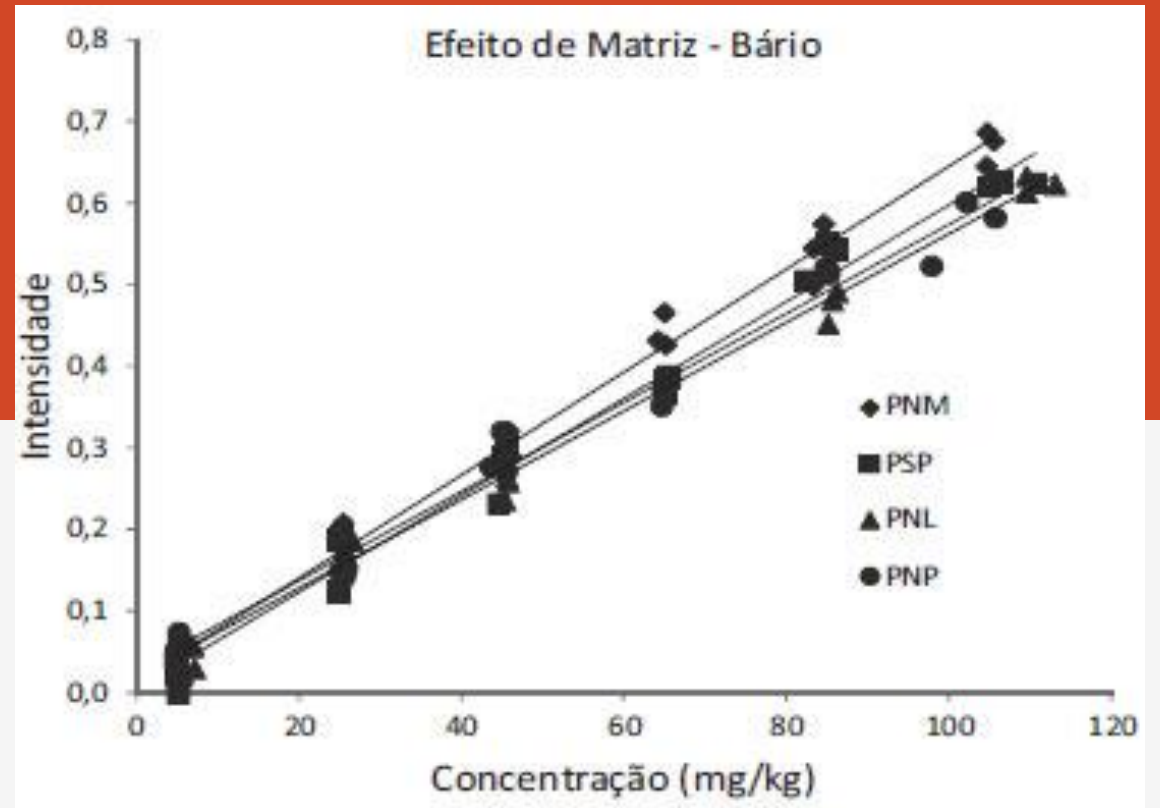
Directorate F – Health, Consumers and Reference Materials

**CERTIFIED REFERENCE MATERIALS**  
2018

# 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.

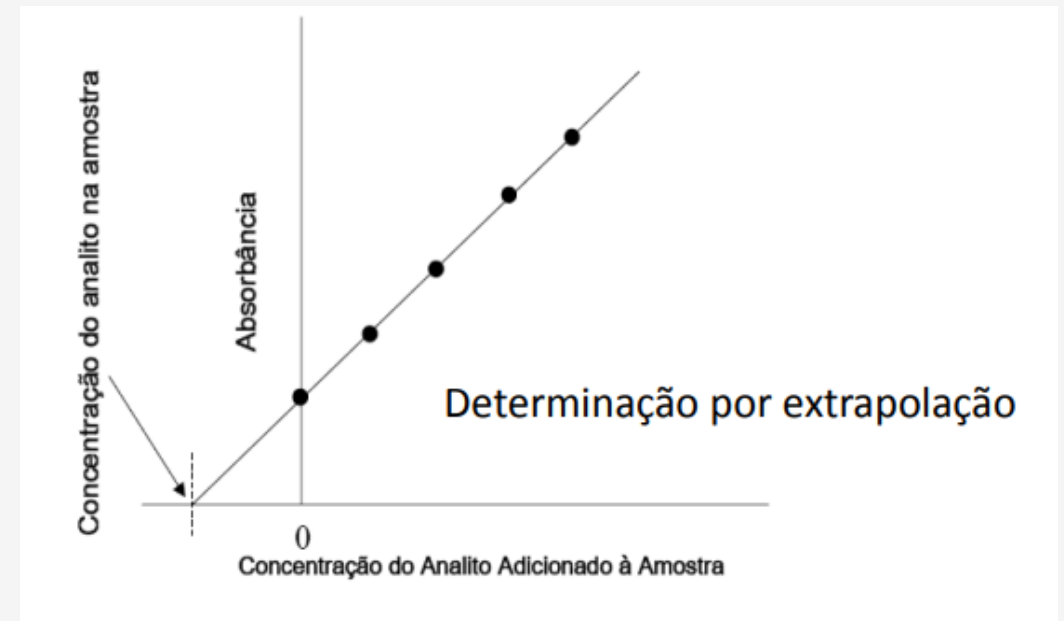
A influência de outros elementos no material é chamada de **efeito matriz**.



# VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

## Método da Adição de Padrão

- ❑ Adições de quantidades conhecidas do analito na amostra (fortificação/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.



# VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

## Uso de método alternativo



# COMO OBTER AMOSTRAS REPRESENTATIVAS?



# AMOSTRAGEM

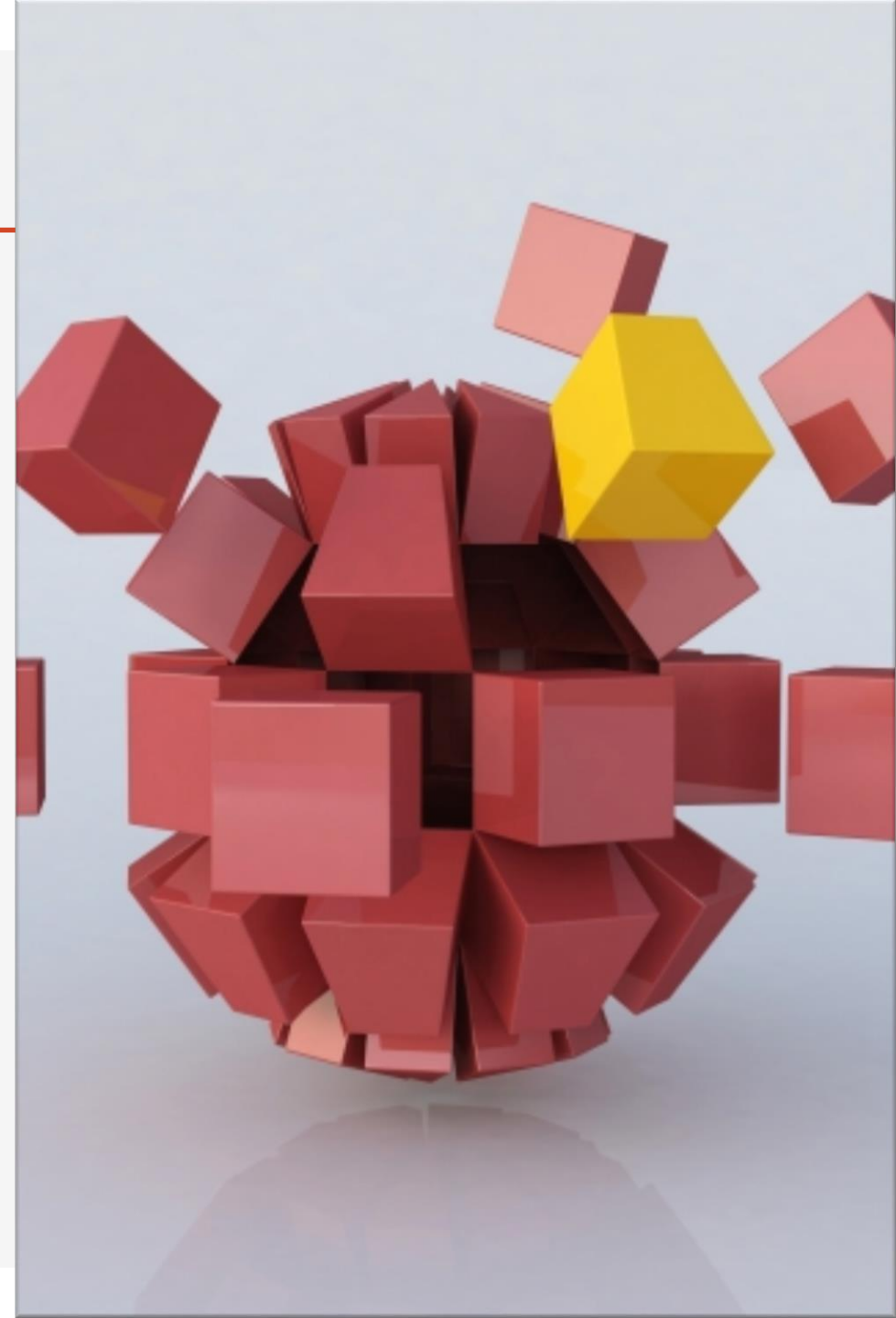
---

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)*

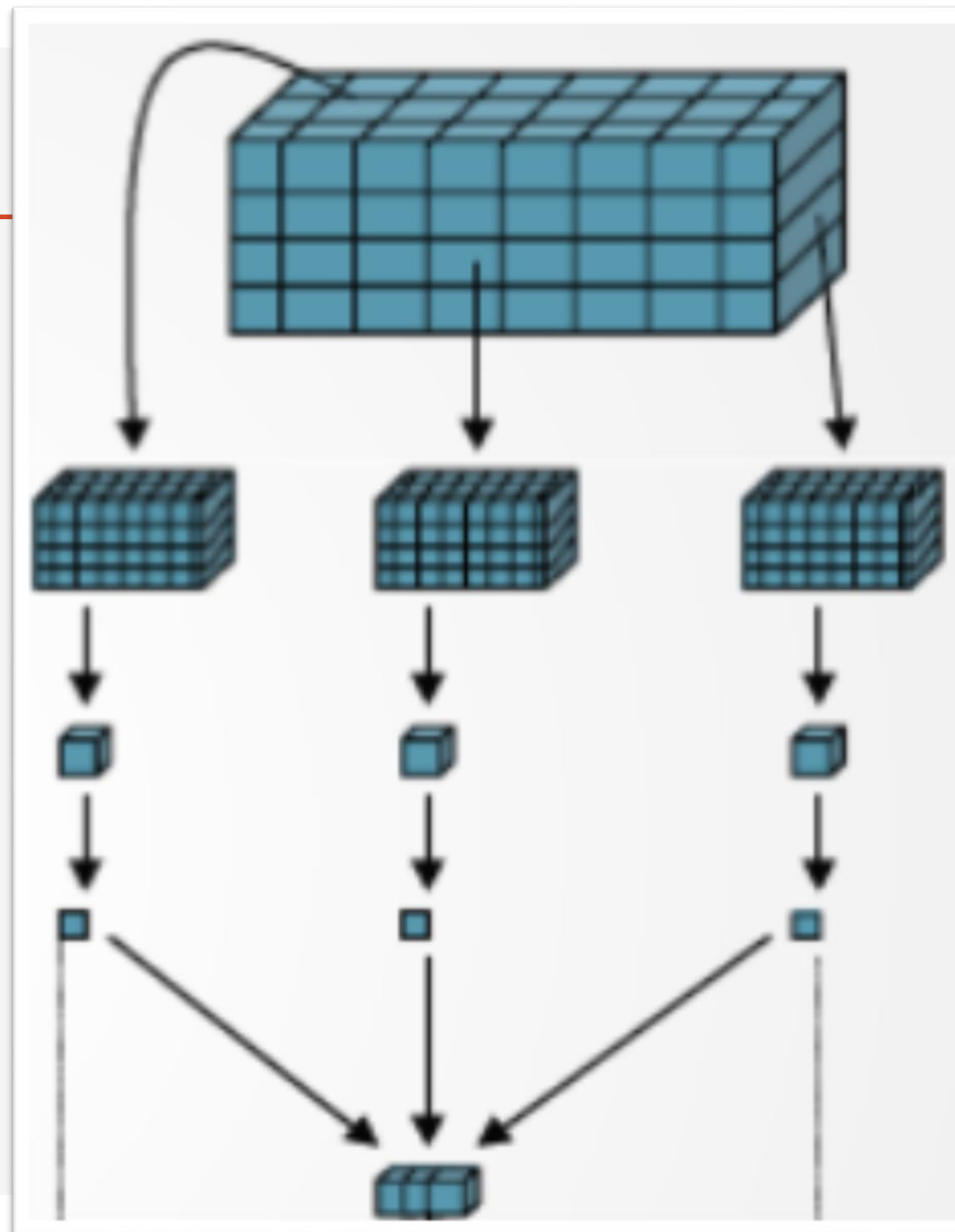
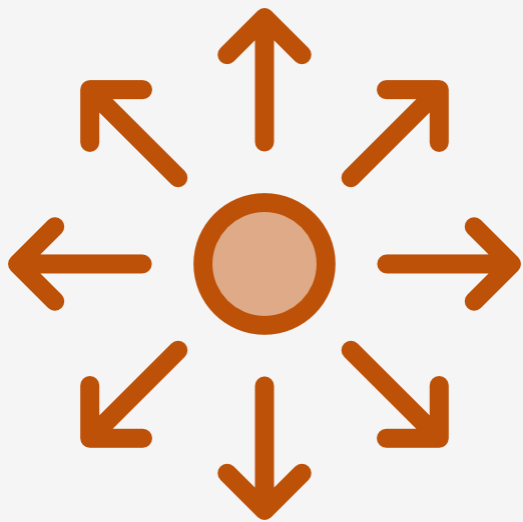
Reduzir a amostra bruta para uma amostra de laboratório



# AMOSTRAGEM

---

Deverá levar a resultados  
**representativos e reprodutivos**





# AMOSTRAGEM

---

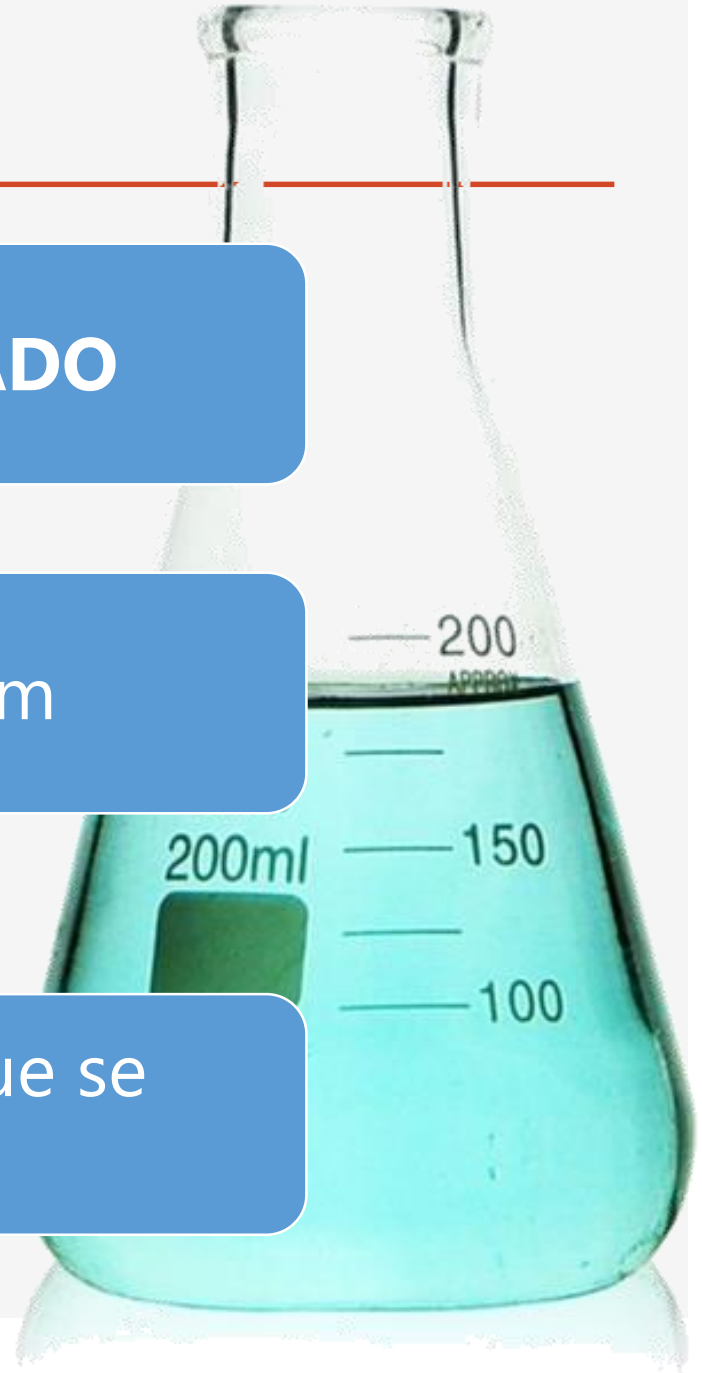
Estabelecer ou seguir um **PROTOCOLO APROPRIADO**

- 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



# 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 EPA - <i>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**.

# AMOSTRAS HOMOGÊNEAS x HETEROGÊNEAS

---



# AMOSTRAGEM

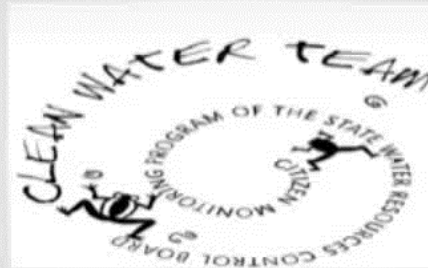
---



# AMOSTRAGEM

---

## SAMPLING USING THE CLEAN HANDS DIRTY HANDS TECHNIQUE



August 2011

STATE WATER RESOURCES CONTROL BOARD

# AMOSTRAGEM



# 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**





# ACONDICIONAMENTO DA AMOSTRA

Parâmetro	Preservação	Frasco	Validade
pH e temperatura	---	---	Imediatamente <i>in situ</i>
Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> e F <sup>-</sup>	---	Plástico ou vidro	Até 28 dias
Cl <sup>-</sup>	---	Plástico ou vidro	Imediatamente <i>in situ</i>
I <sup>-</sup>	Refrigeração em 4 °C	Plástico ou vidro	Até 24 horas
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Refrigeração em 4 °C	Plástico ou vidro	Até 48 horas
S <sup>2-</sup>	Refrigeração em 4 °C, adição de ZnAc <sub>2</sub> e NaOH até pH 9	Plástico ou vidro	Até 7 dias
Metais dissolvidos	Filtrar <i>in situ</i> , acidificar (pH 2) com HNO <sub>3</sub>	Plástico	6 meses
Metais totais	acidificar (pH 2) com HNO <sub>3</sub>	Plástico	6 meses
Cr(VI)	Refrigeração em 4 °C	Plástico	24 horas
Hg	acidificar (pH 2) com HNO <sub>3</sub>	Plástico	28 dias
Carbono orgânico	Refrigeração em 4 °C, adição de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 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)



reagentes



energia



Reagentes complementares



Rompimento das ligações



ANALITO



Solução

Destruição da estrutura cristalina





**VIA  
SECA?**

**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 O<sub>2</sub>, 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



# SISTEMA ABERTO – MÉTODOS CONVECCIONAIS

---

Placa aquecedora

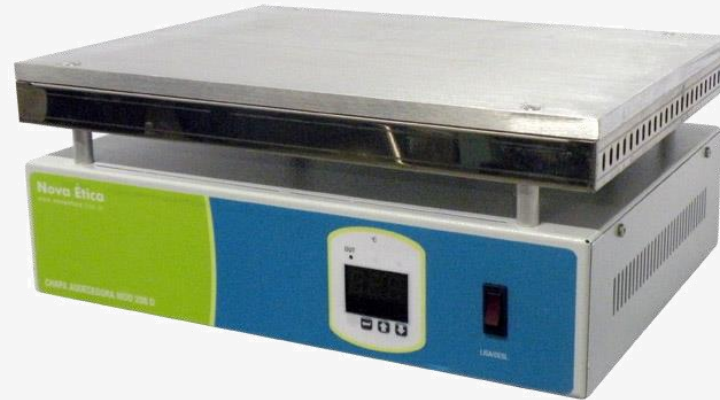
Banho-maria

Bloco digestor

Estufa

Mufla

Chama (Bico de Bunsen)



# SISTEMA ABERTO – MÉTODOS CONVECIONAIS

---

## □ DIGESTÃO ÁCIDA

### **Ácidos diluídos:**

- Digestão de alguns metais, carbonatos, sulfatos e óxidos

### **Ácidos concentrados e com aquecimento:**

- Força do ácido; Ponto de ebulição; Poder oxidante / Poder complexante; Solubilidade dos sais dos metais; Segurança na manipulação; pureza.

## SISTEMA ABERTO – MÉTODOS CONVECIONAIS

---

### □ DIGESTÃO ÁCIDA

**HNO<sub>3</sub>**: solubilização incompleta, alta temperatura, consumo de reagentes, perda de voláteis

**HClO<sub>4</sub>**: alto poder oxidante, explosão combinado com HNO<sub>3</sub>

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**: processo de oxidação lento, alto ponto de ebulição, combinado com HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



# PUREZA DOS REAGENTES

## 2029 ÁCIDO ACÉTICO UV/HPLC - ESPECTROSCÓPICO

ACETIC ACID UV/HPLC - SPECTROSCOPIC

ÁCIDO ACÉTICO UV/HPLC - ESPECTROSCÓPICO

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> M: 60,05 1 L = 1,05 kg

BOLETIM DE GARANTIA

Dosagem (C.G.)	Mín. 99,5%
Não Voláteis	Máx. 0,0005%
Água (K.F.)	Máx. 0,5%
TRANSMITÂNCIA NO UV	
λ (nm)	T (%)
280	Mín. 85
≥ 350	Mín. 98
Espessura de Célula = 1cm	
Referência = Água Destilada	
Filtração em Membrana de Teflon 0,2 μm	

ONU: 2789 CLASSE: 8 N° RISCO: 83 CAS: [64-19-7] PT. FUSÃO: 17 °C PT. EBULIÇÃO: 116 - 118 °C PT. FULGOR: 39 °C

ÍND. REFRAÇÃO: 1,37 CÓD. IMDG: 8/III IATA/CAO: 8/III



S: 23-26-36

R: 10-35

2029.06

2029.08

2029.66

FR 1000 mL

FR 2500 mL

FR 4000 mL

## 141 ÁCIDO ACÉTICO (GLACIAL) P.A. ACS

ACETIC ACID

ÁCIDO ACÉTICO

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> M: 60,05 1 L = 1,05 kg

BOLETIM DE GARANTIA

Dosagem	Mín. 99,7%
Cor (APHA)	Máx. 10
Anidrido Acético [(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O]	Máx. 0,01%
Res. Evaporação	Máx. 0,001%
Cloreto(Cl)	Máx. 0,0001%
Sulfato (SO <sub>4</sub> )	Máx. 0,0001%
Ferro (Fe)	Máx. 0,00002%
Metais Pesados (como Pb)	Máx. 0,00005%

## 1871 ÁCIDO ACÉTICO SUPRA PURO (PPB)

ACETIC ACID

ÁCIDO ACÉTICO

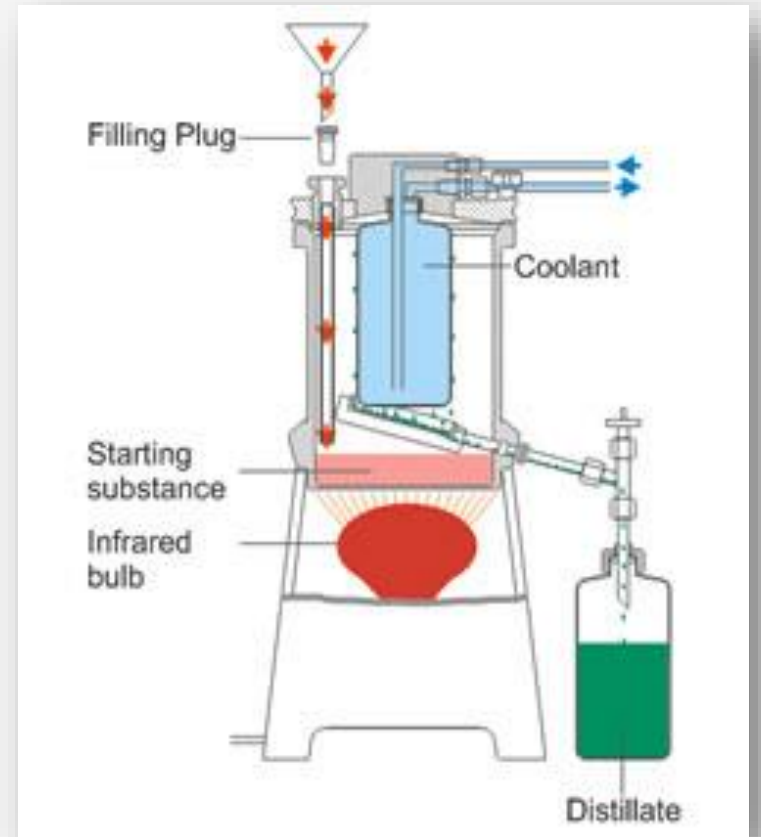
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> M: 60,05 1 L = 1,05 kg

BOLETIM DE GARANTIA

Dosagem (Acidimétrica)	Mín. 99,8%
Cor	Máx. 5 Hazen
Acetaldeído	Máx. 2 ppm
Temperatura de Solidificação	Mín. 16,3 °C
Cloreto (Cl)	Máx. 100 ppb
Fosfato (PO <sub>4</sub> )	Máx. 50 ppb
Sulfato (SO <sub>4</sub> )	Máx. 400 ppb
Prata (Ag)	Máx. 1,0 ppb
Alumínio (Al)	Máx. 2,0 ppb
Arsênio (As)	Máx. 0,5 ppb
Ouro (Au)	Máx. 0,5 ppb
Boro (B)	Máx. 0,5 ppb
Bário (Ba)	Máx. 0,5 ppb
Berílio (Be)	Máx. 0,5 ppb
Bismuto (Bi)	Máx. 0,5 ppb
Cálcio (Ca)	Máx. 20,0 ppb
Cádmio (Cd)	Máx. 0,5 ppb
Cobalto (Co)	Máx. 0,5 ppb
Cromo (Cr)	Máx. 5,0 ppb
Cobre (Cu)	Máx. 1,0 ppb
Ferro (Fe)	Máx. 20,0 ppb
Gálio (Ga)	Máx. 0,5 ppb
Germânio (Ge)	Máx. 0,5 ppb
Mercúrio (Hg)	Máx. 2,0 ppb
Índio (In)	Máx. 0,5 ppb
Potássio (K)	Máx. 2,0 ppb
Lítio (Li)	Máx. 0,5 ppb
Magnésio (Mg)	Máx. 2,0 ppb

# DESTILADOR DE ÁCIDOS

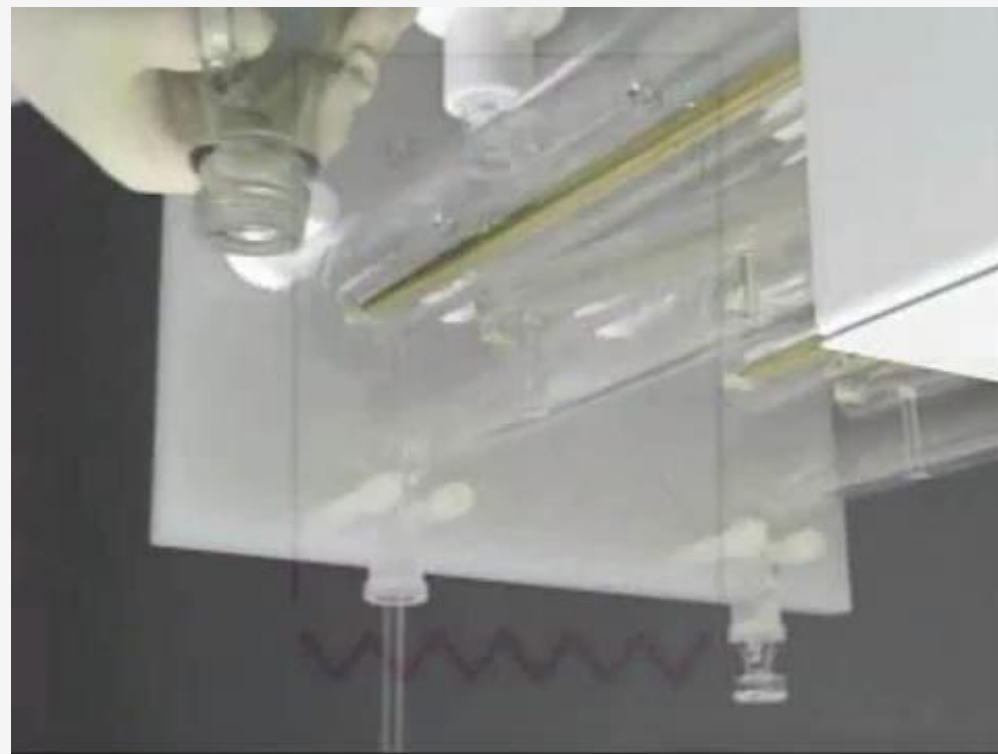
Equipamento de purificação por **destilação sub-boiling** para obtenção de ácidos com alta pureza para determinação de elementos no nível de **ultra traço**.



# DESTILADOR DE ÁCIDOS

---

SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE  
ÁCIDO *DuoPur* – *Milistone*®



# DESTILADOR DE ÁCIDOS

---

## PONTO DE EBULIÇÃO

*Pressão Atmosférica*

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



Linear Formula:  $H_2SO_4$  | Molecular Weight: 98.08 | CAS Number: 7664-93-9

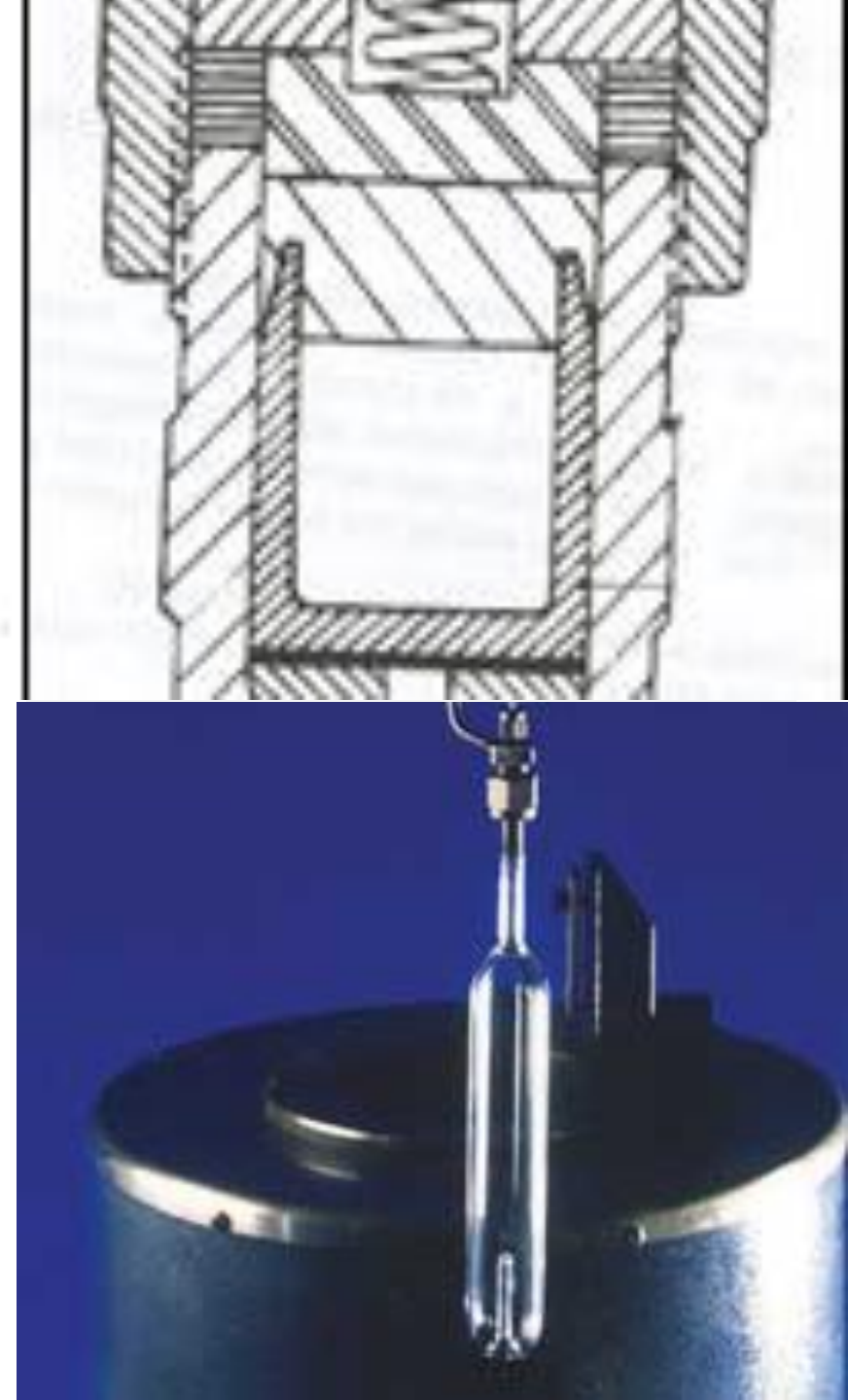
339741	99.999%	Sigma-Aldrich	SDS	Fechar
SKU - Tamanho da Embalagem	Disponibilidade	Preço (BRL)	Quantidade	
339741-100ML	✓ Previsão de entrega em 30.04.19	834.00	0	★ i
339741-500ML	✓ Existe apenas 1 em estoque (em breve haverá mais disponível) - DE	3,080.00	0	★ i
339741-2.5L	✓ Disponível para enviar no 26.03.19 - DE	6,130.00	0	★ i

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	★ i
1015181000	✓ Previsão de entrega em 08.03.19	8,095.00	0	★ i

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

# SISTEMAS FECHADOS

- Frasco de combustão de O<sub>2</sub>
- Frasco de combustão de Schöniger
- Frasco de Cárius
- Bomba de teflon<sup>®</sup>
- Sistema pressurizado (Knapp)





# SISTEMAS FECHADOS

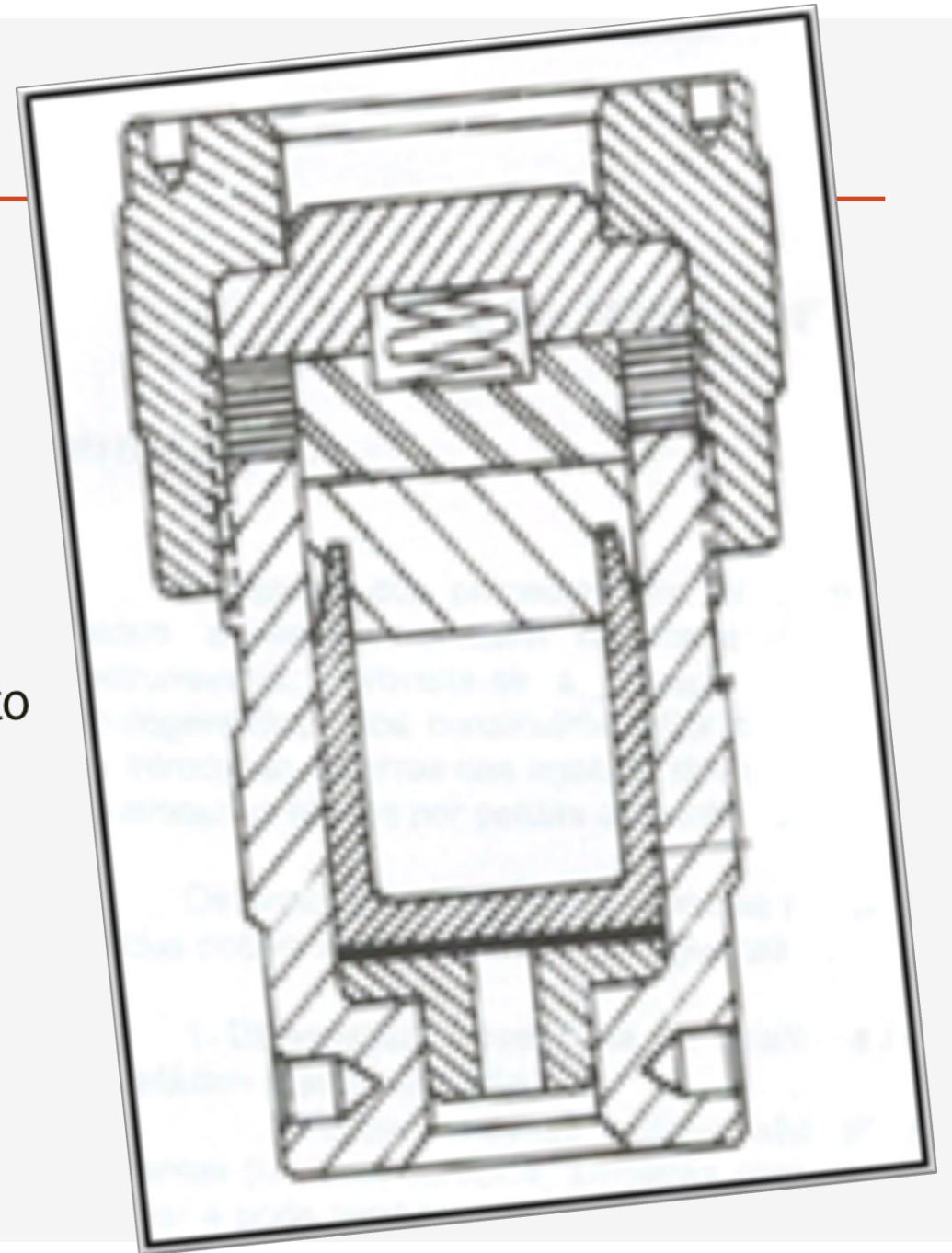
White : PTFE Inner

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*





# DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR IV

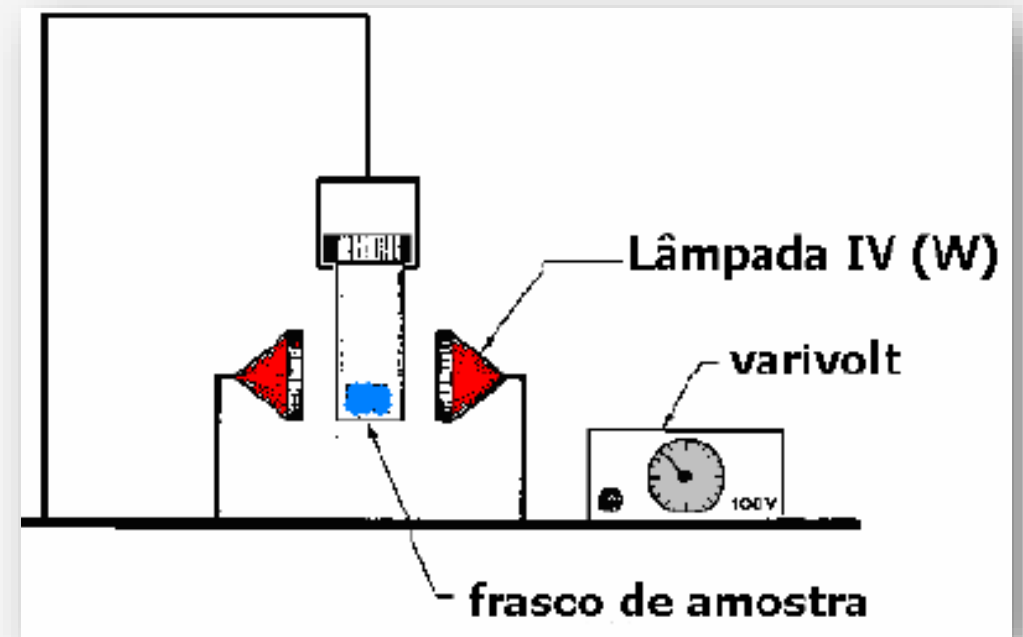
---

Vibrações moleculares e variação nas vibrações moleculares

- **AQUECIMENTO** e propagação do calor gerado

200 mg de fígado bovino  
HNO<sub>3</sub> conc. = 2 mL  
(suspensão)  
10 V : 120-180 seg

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
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 MICROONDAS

---

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



# DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS

---

- ❑ 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 MICROONDAS

---

- ❑ 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

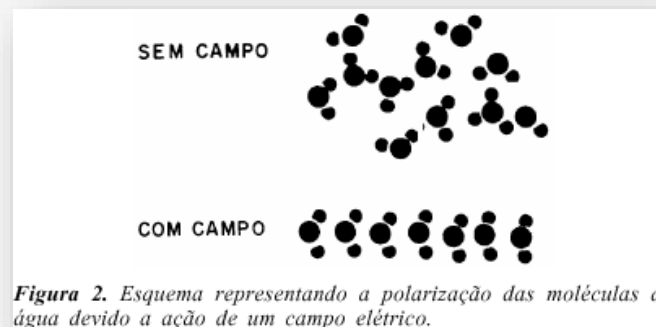
Ligação química	Energia de ligação química (eV)
H-CH <sub>3</sub>	4,5
H-NHCH <sub>3</sub>	4,3
H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	3,8
H-OH	5,2
Ligação de hidrogênio	0,21

# DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS

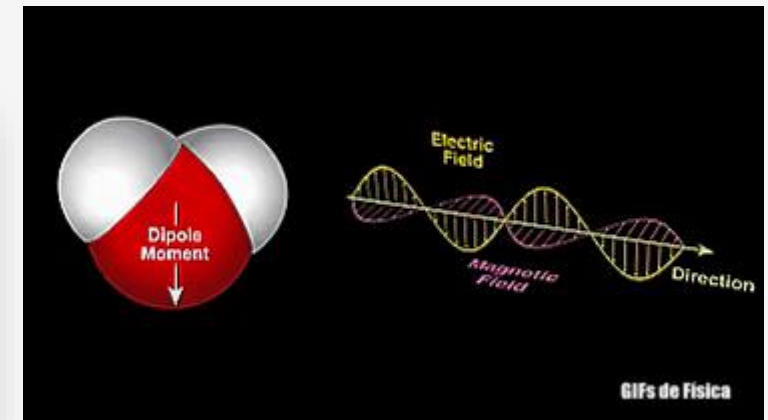
## ❑ MECANISMOS DE AQUECIMENTO PROVOCADO POR MICROONDAS

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

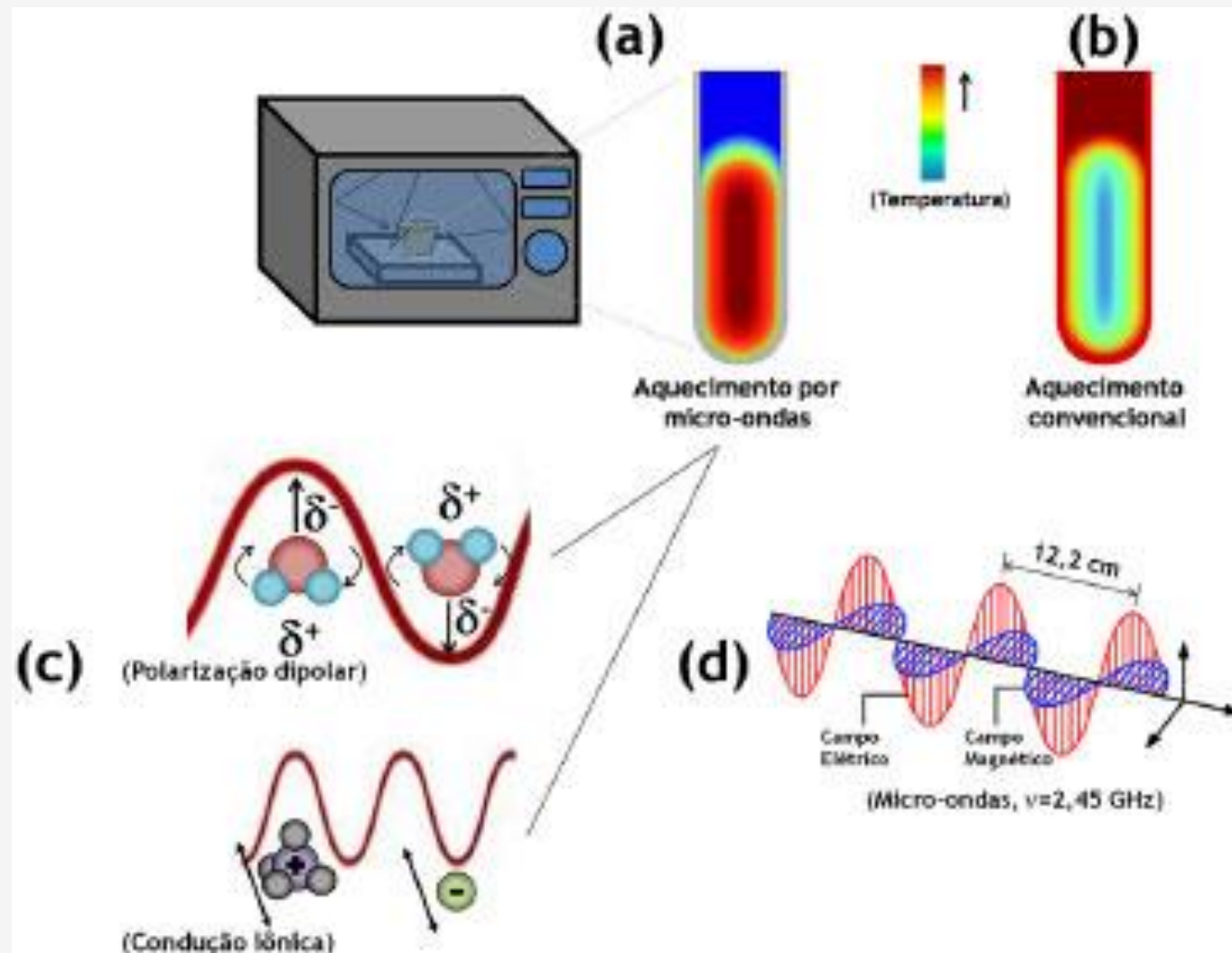
- ❑ Rotação de dipolo
- ❑ Condução iônica



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



# DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS



# DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS

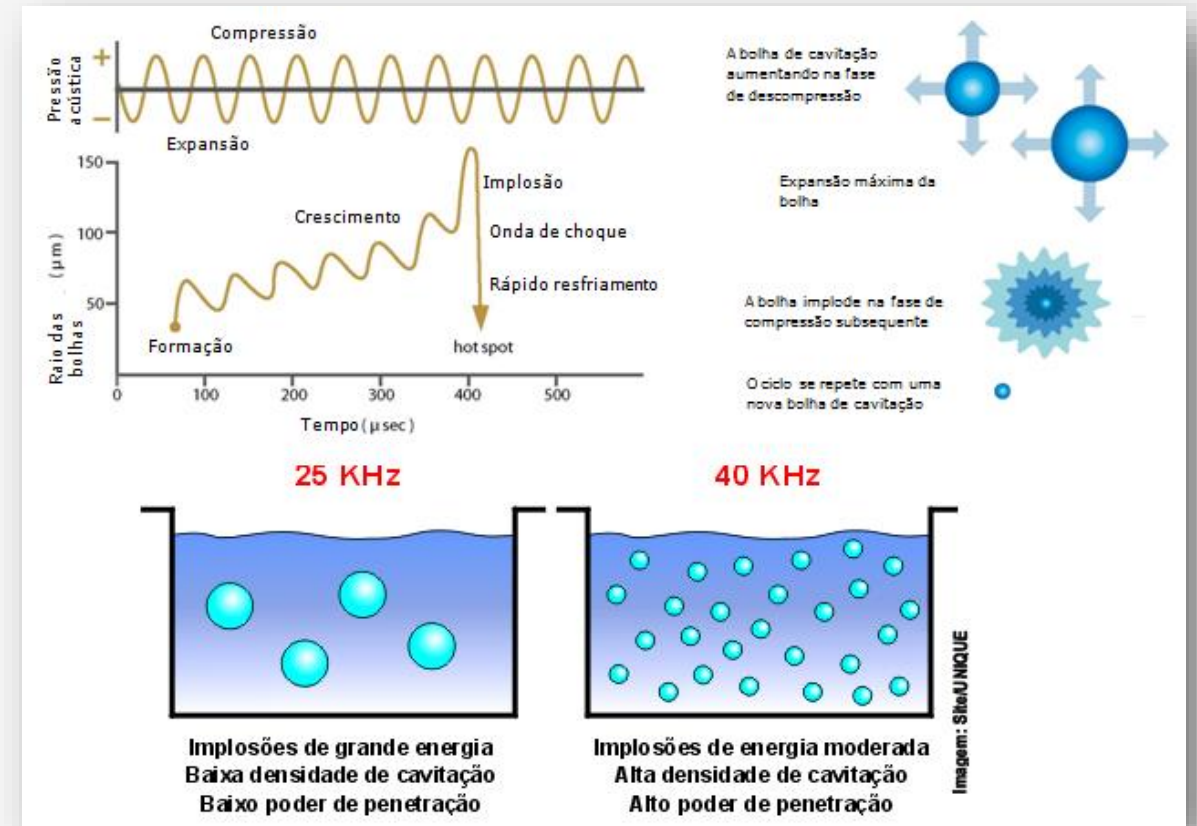
---





# 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



# 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

---

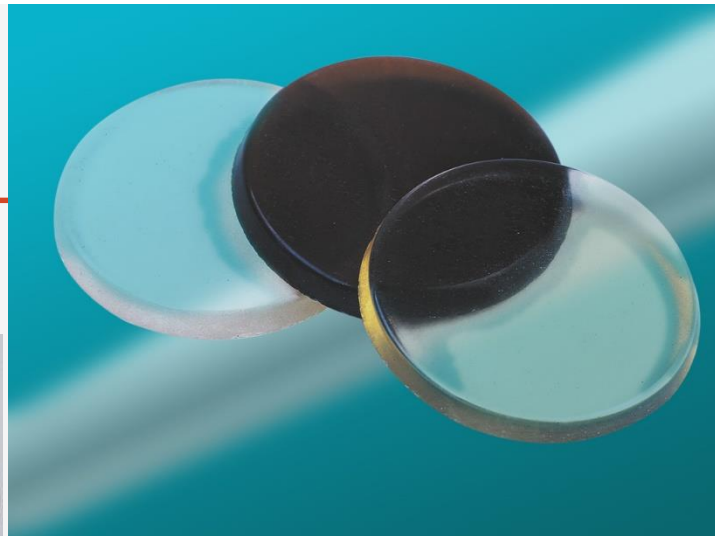
## FORNECIMENTO DE ENERGIA

- Bico de gás
- Forno Mufla
- Forno Mufla com micro-ondas





# FUSÃO



# FUSÃO

AMOSTRA	MASSA FUNDENTE	CADINHO	T (°C)	TEMPO (min)
500 mg silicatos	3-4 g NaOH	Ni	500	30
2 g bauxita	5-10 g KOH	Ag	400-450	5-10
0,2 g escórias	9 g LiBO <sub>2</sub>	Pt-Au	900	10
2 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9 g H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pt	1000	60
0,5 g cromita	7 g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pt	1100	20



# FUSÃO

---



# PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NO PREPARO DE AMOSTRAS





**MOLUSCO BIVALVE**



**FÍGADO DE BOI**



**RIM ANIMAL**



**TINTAS**

**CINZAS**

# CINZAS

---

*Para amostras orgânicas*

*C, N, H, Analitos*



[Química Nova](#)

Print version ISSN 0100-4042

Quím. 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 determination by atomic spectrometry techniques**

**Fabrina R. S. Bentlin; Dirce Pozebon<sup>\*</sup>; 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

---

- 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





# TENDÊNCIAS ATUAIS

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

