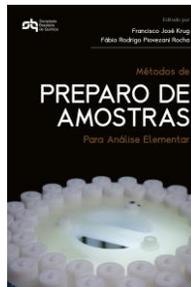


## Preparo de amostras para determinação de elementos em materiais orgânicos

Francisco José Krug  
fjkrug@cena.usp.br

CEN 0260 Métodos Instrumentais de Análise Química

F.J. Krug, F.R.P. Rocha (Eds.), **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**.  
São Paulo: EdITSBQ, 2016, p. 313-383.



## A seqüência analítica

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

## Pré-tratamento de vegetais e alimentos: aspectos gerais

### Pré-tratamento da amostra

É oportuno observar que, entre todas as operações analíticas, a etapa de pré-tratamento das amostras é a mais crítica. Em geral, é nesta etapa que se cometem mais erros e que se gasta mais tempo.

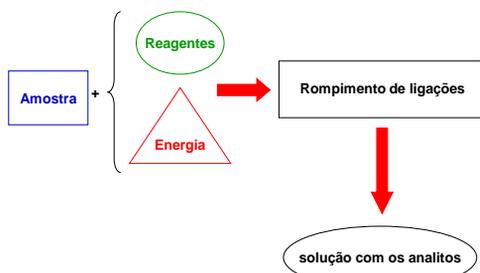
É também a etapa de maior custo.

## Pré-tratamento de amostras

- **Análise de amostras sólidas**
  - Secagem
  - Moagem
  - Cominuição
  - Análises por SS-GFAAS, **EDXRF**, **LIBS**
- **Transformação de amostras sólidas em soluções**
  - Secagem
  - Moagem
  - Decomposição da matéria orgânica
  - Análises por **FAAS**, **GFAAS**, **ICP OES**, ICP-MS, **MAS**



## Princípio geral dos métodos de decomposição de materiais orgânicos



Slide adaptado do original do Prof. Antônio Celso S. Costa, DQ-UFBA

## Teores de carbono em diferentes materiais

Matriz	Amostra	% Carbono
<i>Tecido Animal</i>	Leite em pó desnatado	42
	Leite em pó	52
	carne magra	50
	Fígado bovino	51
	Peixe	52
	Sangue humano	52
	Sangue de porco	52
	Tecido de ostra	46
	Rim de porco	49
	Músculo (tecido)	41
Ovo de galinha	50	
<i>Glicídeos</i>	Glucose	37
	Açúcar de cana (sacarose)	42
	Lactose	42
	Celulose	43
	Amido	41
<i>Lipídeos</i>	Manteiga, óleos vegetais, gorduras vegetais, sebo	74..78

## Métodos de decomposição de materiais orgânicos

- **Via seca**
  - Sistemas abertos
    - Forno tipo mufla com aquecimento resistivo
    - Forno de microondas
  - Sistemas fechados
    - Frasco de combustão de Schöniger
    - Trace-O-Mat
- **Via úmida**
  - Sistemas abertos
    - Digestão em tubos com aquecimento por convecção
      - HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>
      - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Se
  - Sistemas fechados
    - High Pressure Asher
      - HNO<sub>3</sub>
    - Assistida por radiação microondas
      - HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## Métodos de decomposição de materiais orgânicos

- **Via seca**
  - Sistemas abertos
    - Forno tipo mufla com aquecimento resistivo
      - Forno de microondas
  - Sistemas fechados
    - Frasco de combustão de Schöniger
    - Trace-O-Mat
- **Via úmida**
  - Sistemas abertos
    - Digestão em tubos com aquecimento por condução
      - HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>
      - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Se
  - Sistemas fechados
    - High Pressure Asher
      - HNO<sub>3</sub>
    - Assistida por radiação micro-ondas
      - HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

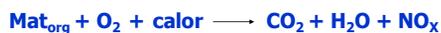
## Pré-tratamento de vegetais e alimentos

- Lavagem
- Secagem: 25 a 60°C
- Moagem: partículas < 500 µm
- Decomposição:
  - **Via seca**
    - Forno tipo mufla em cadinhos de porcelana
    - Frasco de combustão de Schöniger
    - Combustão em sistema dinâmico
  - Via úmida

## Decomposição por via seca



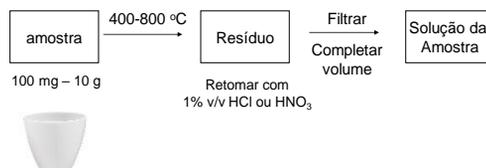
Materiais orgânicos contendo nitrogênio:



## Fornos tipo mufla



## Decomposição por via seca em muflas



## Decomposições por via seca em forno tipo mufla

- Ainda é usada em muitas empresas;
- Com o advento de métodos mais robustos e eficientes, tem sido recomendada para a determinação da maioria dos elementos de interesse em alimentos
- Recomendada para determinação de cloro, como cloreto, pela AOAC

## Decomposição de materiais orgânicos por via seca em sistemas abertos

### Vantagens

- relação entre *massa de amostra* e *volume final* muito flexível
- requer pouca atenção do operador
- não requer ácidos concentrados
- não requer capelas especiais
- solução final compatível com método de determinação

### Desvantagens

- perdas de elementos por volatilização
- perdas de amostra como aerossol sólido
- perdas de amostra como espuma
- alto risco de contaminação
- algumas cinzas são de difícil dissolução

## Pré-tratamento de vegetais e alimentos

- Lavagem
- Secagem: 25 a 60°C
- Moagem: partículas < 500 µm
- Decomposição:
  - Via seca
  - **Via úmida**
    - Sistemas abertos
    - Sistemas fechados

## Pré-tratamento de vegetais e alimentos

- **Decomposições por via úmida com oxidantes:**

- HNO<sub>3</sub>
- HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Se

## Ácido nítrico

- A 62,2% forma mistura azeotrópica  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  com PE de 121°C.
- Em concentrações menores que 2 mol l<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$  o potencial de oxidação é muito baixo;
- Ácido mais comum para a decomposição de materiais orgânicos.

## Digestões com ácido nítrico

O ácido nítrico é o agente oxidante mais comum usado na digestão de amostras orgânicas, conforme a seguinte reação:



Metais são convertidos em nitratos solúveis, permitindo determinações quantitativas

## Carbono residual após digestão com $\text{HNO}_3$ em sistema aberto

Material	% Carbono residual	Resíduos orgânicos não dissolvidos
Amido	2...11	Não
Celulose	2...12	Não
Cana de açúcar	2...10	Não
Farinha de trigo	4...6	Não
Alga marrom	14...16	Não
Espinafre	16...17	Não
Acículas de pinus	10...21	Não
Folhas de plátano	17...23	Não
Leite em pó desnatado	10...12	Não
Leite em pó	26...29	Sim
Alimento a base de peixe	26...39	Sim
Carne magra	25...30	Sim
Fígado bovino	24...32	Sim
Sangue de porco	9...22	Não
Sangue humano	25...29	Não
Óleo de semente de girassol	43...46	Sim

## Temperaturas desejáveis para a digestão de amostras biológicas

### Decomposições com $\text{HNO}_3$

- Altos teores de **GORDURAS** (queijo, manteiga, óleo vegetal)

**170°C**

- Altos teores de **PROTEÍNAS** (carne bovina, soro, albumina)

**150°C**

- Altos teores de **CARBOHIDRATOS** (trigo, milho, açúcar, etc.)

**140°C**

## Digestão em blocos digestores com $\text{HNO}_3$



Moagem



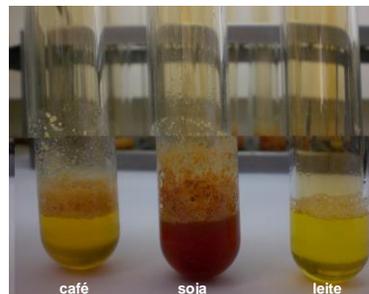
100 – 500 mg



Digestão com 5-10 ml  $\text{HNO}_3$

- Digestão a frio durante 12 h é recomendável
- Requer digestão complementar com  $\text{HClO}_4$  (1-2 ml)
- Digestões durante 3-12 h (depende da matriz)
- ☺ Baixo custo de instrumentação
- ☺ Alta frequência analítica (40-100 amostras/digestão)

Café, farinha de soja e leite em pó após 12 h com  $\text{HNO}_3$  concentrado em temperatura ambiente

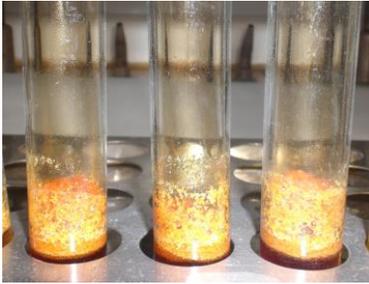


café

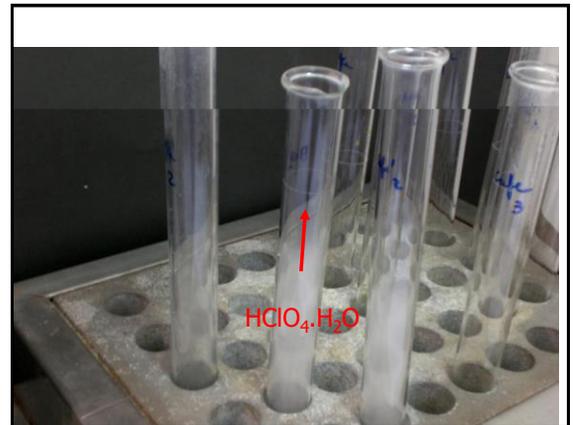
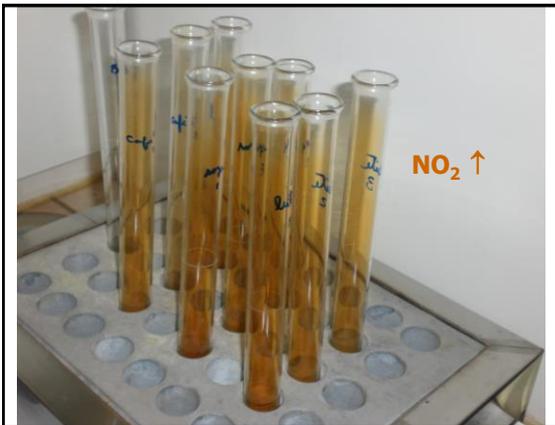
soja

leite

Farinha de soja ("full fat soya flour") após 12 h com  $\text{HNO}_3$  concentrado em temperatura ambiente



### Digestões com $\text{HNO}_3$ e $\text{HClO}_4$



### Digestões com $\text{HNO}_3$ e $\text{HClO}_4$ e determinações por ICP OES

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	<sup>57</sup> <sub>71</sub>	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	<sup>89</sup> <sub>103</sub>															

Ácidos nítrico e perclórico

Outros métodos de decomposição

### Digestão em blocos digestores com $\text{HNO}_3$ e $\text{HClO}_4$



Moagem

100 – 500 mg

Digestão

#### Aspectos restritivos

- Compra de  $\text{HClO}_4$  depende de aprovação governamental (explosivo)
- Geração de resíduos (soluções ácidas)
- Vapores corrosivos de  $\text{NO}_2$  (capelas e tratamento dos gases)
- Digestões podem demorar 5 dias (depende da matriz)

## Ácido perclórico

- Ponto de ebulição da mistura azeotrópica  $H_2O/HClO_4$  com 72%  $HClO_4$  é de 203°C Poderosíssimo ácido oxidante quando usado a quente
- O ácido concentrado a quente decompõe materiais orgânicos violentamente
- Quase todos os percloratos são solúveis

## Decomposições por via úmida em sistemas fechados

## Digestão em sistemas fechados

- ☺ Menor contaminação pelo ar
- ☺ Não há perdas de elementos por volatilização
- ☺ Menor volume de ácidos de alta pureza
- ☺ Menores brancos → melhores limites de detecção
- ☺ Menor tempo de preparo de amostras
- ☺ Menores teores de carbono residual
- ☺ Redução dos custos da análise

f1rug@conia.usp.br

## Digestões assistidas por radiação micro-ondas



- ☺ Menor risco de contaminação
- ☺ Digestões de boa qualidade com ácidos diluídos ( $HNO_3$ )
- ☺ Menor geração de resíduos (soluções ácidas, vapores tóxicos)
- ☺ Decomposições relativamente mais rápidas (10 - 30 min)
- ☺ Manutenção de elementos mais voláteis (As, Hg e Se)

## Análise de digeridos de alimentos por ICP OES

H																			He	
Li	Be																			
Na	Mg																			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	<sup>37</sup> / <sub>71</sub>	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	<sup>88</sup> / <sub>103</sub>																		

Digestão assistida por radiação micro-ondas com  $HNO_3 + H_2O_2$

## Análise de digeridos por ICP OES

H																			He	
Li	Be																			
Na	Mg																			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mg	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	<sup>37</sup> / <sub>71</sub>	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	<sup>88</sup> / <sub>103</sub>																		

$HNO_3 + H_2O_2$

Outros métodos