



Departamento de Química  
U F J F



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
QUÍMICA ANALÍTICA AVANÇADA I

## **Apostila de Apoio**

---

### **PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE ELEMENTAR**

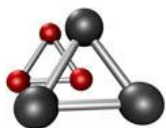
---

**Rafael Arromba de Sousa<sup>a</sup>, Náira da Silva Campos<sup>a</sup>, Ricardo Orlando<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química, UFJF;

<sup>b</sup> Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química, UFMG.

**Juiz de Fora, junho de 2015**



## 1) Contexto geral, definições e aspectos práticos da preparação de amostras

**Palavras chave:** Homogeneidade, umidade, estocagem, perdas por volatilização

Dentre as técnicas espectroscópicas usadas para análise química, mais especificamente para a determinação da composição elementar, destacam-se a espectrofotometria no UV-Vis, espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica em chama (FAES) e ainda a espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). Neste contexto, vale lembrar também da espectrometria de massas (MS), que não é uma técnica espectroscópica propriamente, mas que também pode ser utilizada para as mesmas finalidades que as anteriormente citadas.

No caso do uso da MS para a determinação de elementos inorgânicos, como os metais, a técnica é comumente utilizada numa configuração instrumental chamada de espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS). A técnica de ICP-MS, por sua vez, demanda um preparo de amostra semelhante ao empregado para aquelas outras técnicas e, portanto, também será considerada nesse texto.

Dentre essas técnicas, apenas a espectrofotometria no UV-Vis e a MS possibilitam a determinação tanto de analitos orgânicos quanto inorgânicos. As demais são empregadas apenas para determinar analitos inorgânicos, dentre os quais se destacam as espécies metálicas, devido ao seu caráter essencial (nutrição), tóxico ou mesmo tecnológico.

Além disso, algumas técnicas possibilitam a análise de amostras no estado sólido, enquanto outras apenas no estado líquido (geralmente uma solução aquosa) ou ainda como uma suspensão. Entretanto, quando se pensa em análises químicas, as técnicas usadas necessitam, geralmente, de algum tipo de preparo de amostra, que **transforma a forma original da amostra em uma forma mais conveniente e/ou mais apropriada para a análise.**

Os procedimentos de preparo de amostras, previamente a uma análise espectroscópica, serão semelhantes e exigem cuidados que tem os objetivos de



minimizar os erros e garantir boas exatidão e precisão. Por outro lado, alguns dos detalhes experimentais que são considerados pelos analistas devem-se, muitas vezes, a peculiaridades dos analitos e/ou a sua faixa de concentração e, não somente, às características da técnica analítica que será utilizada.

Como a análise propriamente “começa” na amostragem, se apenas uma porção da amostra for coletada e analisada, um fator importante que deverá ser ponderado é a **homogeneidade** da fração amostrada. Para evitar erros devido à heterogeneidade de amostras, as amostras sólidas devem ser bem homogeneizadas, e, se não estiverem na forma de pó, devem ser pulverizadas e, posteriormente, homogeneizadas.

Por outro lado, mesmo as amostras bem homogeneizadas podem apresentar problemas de repetibilidade do fracionamento, principalmente quando os analitos de interesse estiverem em concentração na ordem de partes por milhão ou inferior (os chamados “traços”). Nesses casos, deve-se avaliar qual a quantidade de amostra a ser utilizada, no sentido de se obter resultados representativos e repetíveis. É por isso que muitos protocolos analíticos sugerem uma massa mínima de amostra e que não deve ser alterada sem antes se fazer uma avaliação crítica deste parâmetro.

Em relação à apresentação da amostra, ou seja, como a amostra chega ao laboratório após a amostragem, algumas amostras exigem cuidados especiais. São elas as amostras higroscópicas (como os sais à base de cloreto) ou os que contêm água em sua composição (alimentos *in natura*). Nesses casos, o **teor de “umidade”** das amostras deve ser sempre considerado, pois o grau de hidratação (ou desidratação da mesma) alterará a composição da amostra, cujos componentes tornam-se mais ou menos concentrados devido à massa de amostra, que varia com a umidade. Em termos práticos, se as amostras não forem previamente secas, o teor de água deve ser considerado na emissão do resultado final da análise, ou seja, expresso em termos de massa seca ou massa úmida. E no caso de análises comparativas de amostras diferentes, mas de um mesmo tipo, a variação do teor de uma substância pode não ser significativa se as diferentes amostras tiverem diferentes quantidades de água, ou seja, o resultado deve ser normalizado em função dos seus teores de umidade.



Nesse sentido, é preciso ficar claro para o analista o que de fato faz parte da amostra a ser analisada e, por isso, a umidade ambiente, poeira e contaminantes provenientes de recipientes devem ser sistematicamente evitados, desde a amostragem até a realização da análise, incluindo a **estocagem da amostra** ou da solução de amostra.

Nesse aspecto, também é importante considerar que componentes da amostra (ou da amostra em solução) podem reagir ou interagir com o recipiente em que é estocada. Um exemplo clássico disso é a reação de “corrosão” do vidro por substâncias alcalinas. Desta forma, se uma amostra com caráter alcalino for estocada em vidro, parte do vidro irá se juntar à amostra, contaminando-a. Nesses casos, frascos de plástico devem ser usados preferencialmente.

Outras situações em que os frascos de plásticos são recomendados são aquelas em que os analitos são íons metálicos, pois os mesmos poderiam interagir com as paredes do vidro, ficando aderidos (sorvidos) a elas, o que leva a uma redução da sua concentração na amostra/ solução. Esse problema será ainda mais significativo quanto menor a sua concentração na amostra. Por outro lado, algumas substâncias orgânicas como combustíveis e solventes não podem ser armazenados em plástico, porque dissolveriam parte ou todo o recipiente. Logo, não existe um tipo de recipiente que seja sempre adequado.

Além disso, a estocagem da amostra deve garantir a integridade das mesmas e isto inclui o uso de frascos escuros (tipo “âmbar”), quando necessário.

Sendo assim, na sequência analítica, após a amostragem, homogeneização, fracionamento e armazenamento adequados, a amostra pode ser efetivamente preparada de acordo com o método mais apropriado e disponível.

Em geral, para a determinação de elementos inorgânicos os diferentes métodos se baseiam em procedimentos de dissolução ou, decomposição (principalmente da porção orgânica da amostra) e, para isso, empregam-se ácidos ou reagentes alcalinos. Nessas situações, é importante usar reagentes de grau analítico e, muitas vezes, com alto grau de pureza.

No caso dos ácidos, um recurso muito utilizado é a sua destilação, antes do uso. Isto faz com que um ácido que não seja de alta pureza (p.e. PA) se torne um ácido de alta pureza. Esta preocupação se faz importante principalmente quando se pretende realizar determinações ao nível de  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ou  $\mu\text{g L}^{-1}$ , pois se o



nível de contaminação do ácido for da mesma ordem de grandeza que o analito, a exatidão e a precisão das determinações podem ser prejudicadas.

Além disso, a escolha de um ácido que seja adequado à determinação e/ou à técnica a ser utilizada, é outro ponto a ser avaliado. O uso de ácido fluorídrico (HF), por exemplo, gera extratos que danificam partes dos equipamentos de ICP-AES e ICP-MS, como a tocha que é geralmente de quartzo. Nesses casos, se não for possível usar outro ácido, o mesmo pode ser removido por meio de reação com ácido bórico.

Outro inconveniente relacionado ao uso de ácidos é a obtenção de “digeridos”, soluções de amostras, com viscosidades superiores às dos padrões a serem usados nas calibrações. Isso também pode causar erros na quantificação e ocorre quando são empregadas quantidades excessivas de ácidos e, principalmente, quando o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) é utilizado.

Em relação ao  $H_2SO_4$  também vale lembrar que alguns sulfatos são insolúveis como o de Ca, Ba e Pb e que, por esse motivo, amostras contendo esses elementos não podem ser tratadas com este ácido.

Quanto ao nível dos analitos, além de ser necessário escolher uma técnica com a detectabilidade adequada, o tratamento de amostra também precisa ser adequado, pois o mesmo tem a função de transformar a amostra em uma solução apropriada para análise, na qual os analitos mais voláteis devem estar preservados. Logo, se uma análise contempla a determinação de espécies que se volatilizam com facilidade, como As, Cd, Hg e Se, **perdas por volatilização** devem ser evitadas no caso do tratamento envolver etapas de aquecimento. Para isso, o aquecimento das amostras deve ser realizado em frascos fechados (e que suportem a pressão gerada durante o aquecimento!). Uma alternativa possível, para esses casos em que não se tem os frascos para altas pressões, são os tubos com refluxo, capazes de impedir a perda dos vapores formados durante o aquecimento.

Nesse sentido, uma maneira muito usual de realizar o aquecimento de forma controlada durante o preparo das amostras é empregar equipamentos de micro-ondas, próprios para laboratório. Esses equipamentos contêm inclusive, frascos de amostras (chamados de vaso) que são fechados de forma a evitar as perdas por volatilização.



Por fim, vale lembrar que cada amostra diferente, mesmo que seja de um mesmo tipo, pode se comportar de uma forma peculiar e, por isso, os métodos de tratamento de amostras já estabelecidos podem não ter sempre a mesma eficiência, exigindo assim adaptações. Nesse cenário, os parágrafos acima tendem a resumir aspectos gerais a serem sempre considerados, mas, sem a pretensão de “esgotar” o assunto. O principal intuito deste item é sugerir possíveis causas de problemas corriqueiros (ineficiência, inexatidão e imprecisão), quanto de possíveis soluções.



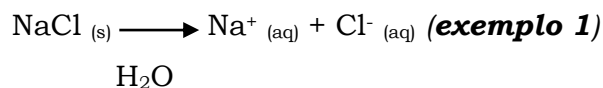
## 2) Métodos tradicionais empregados no preparo de amostras prévio a análises elementares

**Palavras chave:** Dissolução, abertura, digestão, microondas

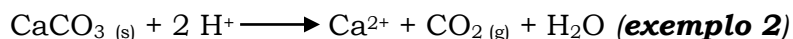
### 2.1) Dissolução (ou solubilização) em meio ácido ou alcalino

**Dissolução** é a transformação de uma amostra sólida em uma solução, geralmente aquosa, envolvendo ou não uma reação química.

A dissolução, em água, de uma amostra de cloreto de sódio “não envolve” uma reação química propriamente, pois a água tem apenas o papel de solvatar os íons que constituem a amostra salina:



Já no caso de uma amostra de carbonato de cálcio, a dissolução deve ser feita em meio ácido e para que ocorra a dissolução da mesma, o sal deve reagir com algum ácido para formar íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_2$  (g):



Assim, ao serem comparadas essas reações, nota-se que no *exemplo 1* não ocorre a formação de “novas” substâncias, pois os íons sódio e cloreto já estavam presentes no sal de cloreto de sódio. Entretanto, no caso do *exemplo 2* tem-se a formação de gás carbônico, que é uma substância que não estava presente na amostra original.

Nesse contexto, é normal que o preparo da amostra provoque alterações nas amostras, podendo ser físicas ou físico-químicas. Consequentemente, um método de preparo não pode decompor ou eliminar a espécie de interesse. Por outro lado, modificações químicas podem ocorrer desde que essas não prejudiquem, de alguma forma, a identificação do analito.

Além disso, após a dissolução da amostra com solventes ou reagentes, que podem ser ácidos ou bases, a solução obtida geralmente é diluída em água ou em um meio adequado para que a concentração do analito fique dentro da faixa de trabalho ou, ainda, para minimizar efeitos de matriz. Assim, **a diluição da**



**amostra não corresponde à etapa de dissolução.** Por outro lado, algumas amostras necessitam de simples diluição como forma de preparo. São exemplos desses casos, dependendo da análise e da técnica a ser utilizada: amostras de água, reagentes líquidos e algumas suspensões (bebidas e sangue).

Por outro lado, nos casos em que a técnica analítica permite um preparo mais simples, ou o uso de **suspensões**, é importante que a amostra diluída se mantenha estável e homogênea até o momento da análise.

Além disso, a dissolução das amostras se caracteriza por ser feita em temperatura ambiente, diretamente em béqueres comuns ou, com o auxílio de aquecimento, o qual tende a tornar mais rápido o processo de dissolução.

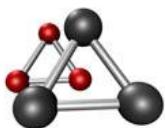
Em geral, reagentes ácidos são mais utilizados para a dissolução de uma grande variedade de amostras; mas dependo do ácido, cuidados especiais devem ser tomados, tanto em relação à segurança do analista quanto à garantia dos resultados. Um exemplo importante é o **caso do ácido fluorídrico (HF)**, que é usado para dissolver materiais com sílica. Por esse motivo, no laboratório, esse ácido não pode ser manipulado em recipientes de vidro, apenas nos de plástico, pois podem reagir com os recipientes. Já em contato com a pele do analista, o ácido fluorídrico pode não ser percebido imediatamente, somente algumas horas depois, quando ele estiver reagindo com os ossos o que torna esse reagente bastante perigoso.

## 2.2) Abertura (Decomposição por Via Seca)

Embora o termo “abertura” seja frequentemente usado para se referir aos procedimentos de preparo de amostra que envolvem etapas de decomposição da matriz original, formalmente o mesmo corresponde aos métodos de FUSÃO e de COMBUSTÃO.

**A fusão** é a decomposição de materiais inorgânicos que ocorre em elevadas temperaturas, mas à pressão ambiente. Neste processo, a amostra é colocada em um cadinho (geralmente de porcelana ou platina) e a “queima” é realizada na presença de um fundente (hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos e boratos)





normalmente em fornos muflas, que operam em temperaturas entre 400 e 500 °C. Ao final do processo, obtém-se como produtos óxidos e/ou carbonatos dos analitos, que são solúveis em água ou soluções ácidas. A fusão é normalmente aplicada quando se deseja determinar componentes majoritários da matriz e apresenta como principais vantagens o fato de ser eficiente para o preparo de amostras geológicas de difícil solubilização em ácidos e de ser aplicada para grandes quantidades de amostra, que ao final do procedimento de fusão podem ser solubilizadas em pequenos volumes de ácido (favorecendo a pré-concentração de analitos, quando necessário). Entretanto, este processo demanda bastante tempo, que pode ser muitas vezes maior que em outros métodos, requer a utilização do fundente, que pode conter interferentes e comprometer a exatidão da análise e, além disso, não é recomendado para elementos voláteis como As, Cd, Hg e Se.

**A combustão** é a decomposição de materiais orgânicos em que a “queima” da amostra é realizada pelo oxigênio do ar, que atua como agente oxidante. Pode-se ainda utilizar aditivos durante a “queima” para evitar a perda de espécies voláteis; a adição de  $Mg(NO_3)_2$ , por exemplo, evita a volatilização de As, Hg e Pb. Este processo pode ser realizado em fornos muflas, microondas ou ainda nos “antigos” Frascos de Combustão de Oxigênio. Entretanto, em qualquer um dos casos, o produto dessas “queimas” é um resíduo inorgânico denominado cinza, constituído de óxidos, silicatos, fosfatos e/ou sulfatos dos analitos e que são solúveis em ácidos diluídos.

Assim como a fusão, a combustão aplica-se a grandes quantidades de amostra, as quais podem ser solubilizadas em pequenos volumes de ácido. Além disso, a combustão geralmente não necessita de reagentes além do oxigênio do ar, o que reduz contaminações. Entretanto, pode ocorrer perda de amostra como um “aerossol sólido” dependendo de como o processo é realizado. Também vale ressaltar que a exatidão também pode ser comprometida quando a combustão é realizada em cadinhos que podem conter contaminantes em sua constituição, além de que também não é recomendada para elementos voláteis.

No caso de analitos voláteis, as **digestões assistidas por microondas** tornam-se uma alternativa viável e adequada, visto que todo o processo pode ser



realizado em frascos fechados e que são “aquecidos” por radiação microondas. Este tipo de digestão será discutido no item seguinte, mas é oportuno comentar que nesses casos, um aspecto importante a ser observado é o tempo de abertura dos frascos (ou vasos), após o término da digestão. Geralmente, os vasos são abertos depois que a temperatura do digerido volta a um valor próximo à temperatura ambiente, mas isso pode não ser suficiente devido ao equilíbrio envolvido entre os gases ou vapores do analito com a fase líquida para os diferentes analitos. Então, havendo evidências de “perdas” de analitos “durante” a digestão, o analista deve avaliar o tempo de espera e a temperatura para abertura dos vasos, o qual vai depender da amostra e dos analitos de interesse.

### 2.3) Digestão (Decomposição por Via Úmida)

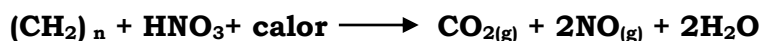
A decomposição das amostras por via úmida é denominada **DIGESTÃO** e muitas vezes chamada de Decomposição Oxidativa. A Digestão consiste na decomposição de compostos orgânicos e inorgânicos em seus elementos constituintes empregando ácidos minerais e aquecimento.

Os ácidos minerais atuam na decomposição da fração orgânica da matriz da amostra e apresentam poder de oxidação de moderado a forte, dependendo do ácido; por isso, algumas digestões podem ser chamadas de “decomposição oxidativa”.

Um exemplo importante de ácido oxidante é o **ácido perclórico** ( $\text{HClO}_4$ ), que reage violentamente com material orgânico devido ao seu elevado poder de oxidação. Assim, o  $\text{HClO}_4$  pode ser usado juntamente com outros ácidos, como o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), a fim de se evitar a formação de percloratos instáveis (responsáveis pelas explosões). O **ácido sulfúrico** ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) também apresenta elevado poder oxidante, mas a cinética da reação com a amostra é lenta, logo é normalmente utilizado com outros ácidos a fim de que o processo como um todo possa ser otimizado (acelerado). O **ácido fluorídrico** (HF) promove principalmente a dissolução de materiais com sílica e aços, todavia é preciso muita cautela em sua utilização visto que causa queimaduras graves que não são facilmente percebidas. Como já mencionado, isto favorece que o ácido penetre pela pele e



chegue aos ossos, causando muita dor e até mesmo a morte. O **ácido nítrico** ( $\text{HNO}_3$ ) é o ácido mineral oxidante mais utilizado pois suas soluções (reagentes comerciais) podem ser facilmente encontradas com elevada pureza e, os seus produtos de reação são geralmente nitratos metálicos, em sua maioria solúveis em meio aquoso. Seu poder oxidante é moderado e este ácido pode ser usado em temperaturas elevadas (quando sob refluxo ou sistema fechado). A reação genérica entre este ácido e a matéria orgânica é apresentada abaixo:



Considerando-se essas informações, pode-se utilizar diferentes ácidos, isoladamente, ou, uma mistura deles, o que é uma prática bastante comum. Alguns exemplos corriqueiros de combinação de ácidos são as misturas  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ . A adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  melhora a eficiência do ácido nítrico em vaso aberto por possibilitar o uso de temperaturas mais altas, uma vez que o PE do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é maior que o do  $\text{HNO}_3$ . Já a adição de  $\text{HCl}$  melhora a eficiência da digestão quando a amostra contém compostos inorgânicos ou constitui uma substância inorgânica (minerais e ligas metálicas, por exemplo). Outra mistura bastante empregada é  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  devido ao caráter oxidante do peróxido de hidrogênio. Além do aumento da eficiência da digestão, a grande vantagem desta mistura é que a água é um produto da decomposição, o que facilita o descarte dos resíduos.

Quanto à reação de decomposição, esta pode ser realizada tanto em frascos abertos como em frascos fechados. Quando realizada em **frascos abertos**, além dos ácidos as digestões necessitam do emprego de banhos termostatizados (com ou sem agitação), chapas de aquecimento e blocos digestores. As principais vantagens da digestão em frasco aberto são a aplicação a todos os tipos de amostras, exceto aquelas que contém compostos refratários, e a flexibilidade quanto à massa da amostra a ser utilizada. Entretanto, este procedimento exige supervisão constante do analista, consome grandes quantidades de reagentes (o que favorece a pré-concentração de impurezas), requer tempo elevado e favorece a perda de analitos voláteis. Além disso, o teor de carbono residual pode variar bastante, dependendo do tipo de ácido empregado e do tipo de amostra.



Já a digestão em **frasco fechado** é realizada em Bombas de Alta Pressão empregando, geralmente, equipamentos que utilizam energia Microondas (MW) como fonte de calor. As principais características deste procedimento são a aplicação a todos os tipos de amostras, incluindo aquelas que possuem compostos refratários, apresenta elevada frequência analítica (com tempo menor que 3h), é adequada à análise de traços devido ao pequeno consumo de reagentes (reduzindo contaminações), além das perdas de analitos voláteis que é geralmente desprezível. Porém, este tipo de digestão permite apenas a utilização de massas de amostras normalmente pequenas, de até 500 mg, visto que todo o processo ocorre dentro de um frasco fechado, no qual podem se formar altas pressões resultante do aquecimento e da decomposição dos materiais.

As Bombas de Alta Pressão podem ser de teflon® (politetrafluoretileno, PTFE) ou quartzo e a escolha do material pode ser feita de acordo com as características da amostra. Os frascos contendo a amostra podem ser colocados no rotor de um MW para digestão ou, em um cilindro de aço que seja aquecido em chapa ou em estufa termostaticada. Embora estes sistemas possuam válvulas de alívio de pressão, amostras gordurosas, que liberam grande quantidade de gases, devem ser digeridas com atenção e cuidado. Normalmente, a massa de amostra deve ser equivalente a 100 mg de carbono e utiliza-se cerca de 2,0 mL de HNO<sub>3</sub>, com tempo de digestão de aproximadamente 3 h. Os frascos de teflon® operam em pressões de até 80 bar enquanto os frascos de quartzo operam em pressões mais elevadas, de até 100 bar, sendo por isto denominados frascos do tipo HPA (do inglês *High Pressure Asher*). Estes são adequados inclusive para a preparação de amostras com analitos voláteis (como As, Cd, Hg, P, S, e Se) e podem ser aquecidos por meio de radiação microondas.

Quanto às **micro-ondas**, estas não são radiações ionizantes e a sua energia é menor que aquela necessária para quebrar as ligações das moléculas orgânicas mais comuns, sendo suficientes apenas para alterar a frequência das rotações moleculares. Mesmo assim, o aquecimento que proporcionam à mistura da amostra, com os ácidos reagentes, associado à alta pressão (que se forma no frasco fechado), levam a decomposições muito eficientes. Por outro lado, para que o resultado da digestão seja mesmo adequado, uma série de conhecimentos e cuidados devem ser levados em consideração.



Sabe-se que os diferentes materiais podem refletir, absorver ou não absorver as microondas. E os líquidos geralmente absorvem a energia das microondas modificando a rotação de dipolo e a condução iônica das suas moléculas constituintes. A absorção das microondas depende do fator de dissipação ( $\tan \delta$ ), que está relacionado com a habilidade do material (mistura reagente, por exemplo) em absorver a energia eletromagnética das microondas convertendo-a em calor:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1)$$

onde  $\epsilon''$  é a perda dielétrica (eficiência da conversão da energia das microondas em calor) e  $\epsilon'$  é a constante dielétrica (capacidade da molécula ser polarizada). Portanto, quanto maior  $\tan \delta$ , maior a taxa de conversão da energia das microondas em calor e mais adequado é o meio para se realizar uma digestão assistida por micro-ondas.

Os equipamentos de digestão de amostras assistida por microondas utilizam programas de aquecimento que monitoram temperatura e/ou potência em função do tempo. Além disso, existem dois tipos de sistemas que utilizam microondas, os não focalizados “cavity-type” e os focalizados “waveguide-type”.

Nos **sistemas não focalizados** todos os frascos estão sujeitos ao mesmo programa de aquecimento, através da rotação dos frascos colocados em um rotor, adequado para cada tipo de amostra e realizado em etapas: 1- Aquecimento Brando com uma rampa lenta, 2- Aquecimento à temperatura elevada por um tempo determinado e 3- Resfriamento que pode ser realizado dentro ou fora do MW até o digerido atingir a temperatura ambiente.

Nessas digestões a massa de amostra utilizada é menor, comparativamente aos sistemas focalizados e, limitada a 500 mg. Além disso, normalmente o tempo de digestão é menor que 1 hora. Os reagentes normalmente utilizados são HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, diluídos ou em misturas com proporções diferentes e que variam com o tipo de amostra. As principais vantagens deste tipo de sistema consistem na redução de custos, devido à redução do consumo de ácidos ultrapuros (que



são caros), minimização de impactos ambientais e de perdas por volatilização, redução nas contaminações e erros sistemáticos, além de ser compatível com análises que exigem baixos limites de detecção. Em adição, o uso de temperaturas elevadas (e associadas à pressão) permite obter decomposições satisfatórias usando, muitas vezes, apenas  $\text{HNO}_3$ ; e isso tende a reduzir os gastos com a preparação das amostras. Entretanto, os microondas para digestão de amostras apresentam um custo bastante elevado e a frequência analítica é relativamente baixa quando comparada a do bloco digestor, onde é possível digerir um número maior de amostras por vez.

Em adição, para que o preparo da amostra seja realmente eficiente e repetível, não é aconselhável escrever nos frascos (como forma de identificação), nem nas “camisas” de proteção dos frascos – quando houver (isso depende da marca). A tinta das canetas pode absorver parte da radiação microondas e, por isso, o aquecimento de replicatas, em frascos diferentes, torna-se desigual e, com isso, a precisão da análise diminui.

Em relação aos **sistemas focalizados**, cada frasco é submetido a um programa de aquecimento facilitando a digestão de mais de um tipo de amostra simultaneamente. No outro sistema, geralmente não se misturam amostras de tipos diferentes na mesma digestão. Outra característica é que a massa de amostra utilizada pode ser de até 10 g e como se trabalha em sistema aberto, é possível realizar a adição automática de ácidos e/ou solventes orgânicos ao longo do processo. As principais vantagens deste sistema em relação à chapa de aquecimento e ao bloco digestor é que este permite melhor controle da temperatura e, conseqüentemente, da reação; além disso, os equipamentos possuem uma espécie de sistema de refluxo adaptado aos frascos e que reduz tanto as contaminações externas quanto as perdas por volatilização.



### 3) Considerações gerais e tendências na preparação de amostras

Apesar de convencionais e amplamente utilizados em rotinas, todos esses procedimentos discutidos até então ainda são morosos e, muitas vezes, exaustivos, visto que demandam tempo e atenção total do analista. Neste sentido, existe uma busca por procedimentos de preparo que envolvam manipulação mínima da amostra e menor tempo (ou menor supervisão), reduzindo também as perdas e contaminações. Uma alternativa às mineralizações convencionais consiste na extração e/ou solubilização da amostra em meio alcalino, por exemplo através da utilização do Hidróxido de Tetrametilamônio (TMAH).

Este reagente, que apresenta fórmula molecular  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ , é comercializado na forma de uma solução alcalina (pH 13,4-14,7) a 25 % m/v em água ou metanol. A utilização deste reagente é reportada como alternativa principal às digestões ácidas para o preparo de amostras proteicas, originalmente pouco solúveis em meio aquoso. Existem estudos em que o TMAH foi aplicado para o preparo de amostras biológicas tais como cabelo, unhas, sangue e tecidos proteicos (músculo e vísceras). Estes trabalhos demonstraram que o emprego da solubilização alcalina com TMAH promove uma redução do tempo do preparo relativo à manipulação-supervisão do processo, leva a obtenção de uma solução/suspensão de amostra estável em meio aquoso, além de favorecer estudos de especiação, por não alterar o estado de oxidação de espécies inorgânicas. Por outro lado, quando do uso de solubilizações alcalinas as condições instrumentais de análise precisam ser muito bem otimizadas, a fim de se garantir que a porção não decomposta da matriz não gere interferências, as quais podem ser tanto positivas (produzindo um “aumento” da concentração real) quanto negativas (gerando uma “diminuição” da concentração do(s) analito(s)).

Por fim, ainda **não existe um método ou técnica universal para o preparo de amostras**, visto que todos os tipos de procedimentos apresentam vantagens e desvantagens. Logo, a escolha da forma mais adequada será feita pelo balanço entre as vantagens e as desvantagens, buscando-se a alternativa em que as vantagens sejam mais “numerosas”.



Vale ressaltar também que existem métodos que não foram abordados neste texto (e que podem ser adequados para a sua amostra). Um bom exemplo é o caso das **combustões assistidas por radiação micro-ondas**. Este método associa a combustão com a digestão em microondas, de forma que todo o processo é realizado em um digestor de microondas, empregando frascos para microondas adaptados para este fim. Esta associação tem se mostrado bastante eficiente quando se deseja utilizar quantidades maiores de amostra e uso de poucas quantidades de reagentes. Bons resultados também têm sido demonstrados para a determinação de elementos halogênios em amostras de difícil mineralização. Por outro lado, ainda são poucos os equipamentos comerciais disponíveis para este tipo de digestão, o que limita um pouco a sua utilização em rotinas.





#### 4) Referências Consultadas

- 1) D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch. Fundamentos de Química Analítica; 8ª Ed., Cengage Learning, 2006.
- 2) Hoening, M.; Kersablec, A. M. “Sample Preparation Steps for Analysis by Atomic Spectroscopy Methods: Present Status”, Spectrochim. Acta B, 51 (1996) 1297-1307.
- 3) J. Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes, M. Thomas. Vogel - Análise Química Quantitativa; 6ª ed., LTC, 2002.
- 4) S. Mitra. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry; John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- 5) Leite, F. “Amostragem Analítica em Laboratório”; Rev. Anal. 3 (2003) 52-59.
- 6) Oliveira, E. “Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends”; J. Braz. Chem. Soc. 14(2003) 174-182.
- 7) Borowski, K. Tips and Techniques for Ethos Series Microwave Lab Stations; Milestone Inc., 2003.
- 8) F. J. Krug. Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar; 1ª ed., 2010.
- 9) Barin, J. S. et al. “Focused microwave-induced assisted combustion for digestion of botanical samples and metals determination by ICP OES and ICP-MS”. Talanta 94(2012) 308-314.