



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIA EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

RAFAELA GREGORI

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS SÓLIDAS EMPREGANDO VIA ÚMIDA PARA
DETERMINAÇÕES UTILIZANDO ICP-OES

SÃO CARLOS – SP

2022

Rafaela Gregori

Preparação de amostras sólidas empregando via úmida para
determinações utilizando ICP-OES

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Química da Universidade Federal de
São Carlos, para obtenção do título
de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Edenír R. Pereira Filho

São Carlos - SP

2022



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP
13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 12/2022/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

RAFAELA GREGORI

**PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS SÓLIDAS EMPREGANDO VIA ÚMIDA PARA
DETERMINAÇÕES UTILIZANDO ICP-OES**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos - Campus São Carlos

São Carlos, 16 de setembro de 2022

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho
Membro da Banca 1	Dra. Raquel Cardoso Machado
Membro da Banca 2	Dr. José Augusto Garcia



Documento assinado eletronicamente por **Caio Marcio Paranhos da Silva, Professor(a)**, em 16/09/2022, às 16:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0818135** e o código CRC **3FDB9D89**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.034144/2022-11

SEI nº 0818135

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Gedinilso e Geralda, que sempre me incentivaram aos estudos e fizeram de tudo para conseguir me formar, pelo apoio e esforço durante essa etapa da minha vida. Aos meus queridos irmãos, Estevan e Rodolfo, pelas conversas, apoio e amizade. Sou grata por ter vocês em minha vida.

A Julia e a Mirella pelos anos que moramos juntas, por todas conversas e amizade que construímos durante esse período. Agradeço também ao Italo, Marcos, Arthur e Robert por toda amizade e ajuda durante a minha formação acadêmica, levarei vocês a vida inteira em meu coração. Em especial ao meu namorado Igor por todo apoio emocional, companheirismo e paciência comigo, obrigado por estar presente em minha vida.

Fica aqui também meu agradecimento a todas as pessoas que contribuíram diretamente ou indiretamente nesta jornada.

Ao meu professor orientador, Edenir, pelo suporte, dicas, conselhos e aprendizados proporcionados.

Agradeço, por fim, a UFSCar, pela infraestrutura disponibilizada e aos meus professores desse período e de toda vida, pelo aprendizado compartilhado.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a preparação de amostras sólidas via úmida em sistema aberto com auxílio de ácidos mineral para a quantificação de metais em solos através da técnica espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Nos últimos tempos a eliminação de resíduos sólidos, através das atividades industriais, agrícola, irrigação de esgotos, mineração etc., vem sendo um sério problema para humanidade devido a contaminação do solo com elementos contaminantes, mercúrio, enxofre, silício, cádmio, arsênio, raros entre outros. Causando danos não só ao meio ambiente, mas também ao ser humano através da contaminação destes metais. Assim a preparação de amostras desses solos é muito importante para a quantificação desses metais presentes nos solos.

Palavras-chave: ICP-OES. Digestão via úmida. Sistema aberto. Solos. Lodo. Sedimentos.

ABSTRACT

Preparation of solid samples using the wet method for determinations using ICP-OES

The present work aimed to evaluate the preparation of solid samples via wet in an open system with the aid of mineral acids for the quantification of metals in soils using the inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) technique. In recent times, the disposal of solid waste, through industrial, agricultural, sewage irrigation, mining, etc., has been a serious problem for humanity due to soil contamination with contaminating elements, mercury, sulfur, silicon, cadmium, arsenic, rare among others. Causing damage not only to the environment, but also to human beings through the contamination of these metals. Thus, the preparation of samples of these soils is very important for the quantification of these metals present in the soils.

Keywords: ICP-OES. Wet digestion. Open System. Soils. Sludge. Sediment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tocha do ICP.....	17
Figura 2 - Representação do processo quando a amostra é inserida no ICP-OES	19
Figura 3 - Representação esquemática do equipamento ICP-OES.....	20
Figura 4 - Amostra antes e depois da digestão via úmida usando bloco digestor	28
Figura 5 - Amostra pronta para ser analisada	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de elementos que podem ser determinados por ICP-OES.....	16
Tabela 2 – Elementos constituintes do padrão multi e suas respectivas concentrações...29	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag	Prata	Mg	Magnésio
AgCl	Cloreto de Alumínio	mg/L	Miligrama por litros
Al	Alumínio	MHz	Mega Hertz
Al ³⁺	íon de prata	ml	Mililitro
As	Arsênio	Mn	Manganês
Au	Ouro	Mo	Molibdênio
B	Boro	mol L ⁻¹	mol por litro
Ba	Bário	ms	milissegundos
Be	Berílio	N	Nitrogênio
Bi	Bismuto	Na	Sódio
Br	Bromo	Nb	Nióbio
C	Carbono	Nd	Neodímio
Ca	Cálcio	Ni	Níquel
Cd	Cadmio	NO	Oxido nítrico
Cl	Cloro	NO ₂	Dióxido de nitrogênio
CO ₂	Dióxido de carbono	NO ₃ ⁻	Nitrato
Cr	Cromo	Os	Ósmio
Cr ³⁺	íon de cromo III	P	Fósforo
Cs	Césio	Pb	Chumbo

Cu	Cobre	Pd	Paládio
Dy	Disprósio	PMT	Fotomultiplicador
Er	Érbio	Pr	Praseodímio
Eu	Európio	Pt	Platina
F	Flúor	PTFE	Politetrafluoretileno
Fe	Ferro	Rb	Rubídio
Ga	Gálio	Re	Rênio
Gd	Gadolínio	RF	Radio frequência
Ge	Germânio	Ru	Rutênio
H	Hidrogênio	S	Enxofre
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio	Sb	Antimônio
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio	Sc	Escândio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	Se	Selênio
HCl	Ácido clorídrico	Si	Silício
HClO ₄	Ácido perclórico	Sm	Samário
HF	Ácido Fluorídrico	Sn	Estanho
Hg	Mercúrio	SO ₂	Dióxido de enxofre
Hg ₂ Cl ₂	Cloreto de mercúrio	Sr	Estrôncio
HNO ₂	Ácido nitroso	SiF ₆	Ácido hexafluorossilícico
HNO ₃	Ácido nítrico	Ta	Tântalo
I	Iodo	Tb	Térbio

ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente	Te	Telúrio
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente	Th	Tório
In	Índio	Ti	Titânio
Ir	Írídio	Tm	Túlio
K	Potássio	U	Urânio
K	Kelvin	V	Vanádio
kW	Kilowatts	v/v	Volume-volume
L/min	Litros por minuto	W	Watts
La	Lantânio	Yb	Íterbio
Li	Lítio	Zn	Zinco
Lu	Lutécio	Zr	Zircônio
m/v	Massa/volume		

Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	14
3. REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente ICP – OES .	15
3.2 Fundamentos da instrumentação	17
3.3 Preparação de amostra	20
3.3.1 Métodos de decomposição da amostra.....	20
3.3.2 Alternativas para aquecimento da digestão via úmida	24
3.3.2.1 Digestão assistida por radiação micro-ondas	25
3.3.2.2 Aquecimento convencional frasco aberto	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Método 3050B.....	30
6. CONCLUSÃO	32
7. REFERÊNCIAS	33

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos metais presentes no meio ambiente possuem ocorrência natural. No entanto, o descarte inadequado de resíduos urbanos e industriais, a poluição atmosférica e o uso inadequado de agrotóxicos têm resultado na poluição do meio ambiente com elementos potencialmente tóxicos. À medida que a concentração dessas substâncias se eleva no meio ambiente, aumenta também a preocupação com a possibilidade de sua disseminação descontrolada, o que afetaria o equilíbrio de todo o ecossistema. (FRAGMAQ, 2017)

O solo é um recurso natural, uma parte importante de todos os ecossistemas terrestres e a base do desenvolvimento humano sustentável. Além de apoiar o desenvolvimento de alimentos de origem vegetal e animal, também atua como uma barreira natural à poluição das águas subterrâneas. No entanto, apesar de sua importância, os solos ainda são atualmente propensos à degradação ou perda de qualidade devido ao mau uso e à má gestão das mais diversas formas. (DE SOUZA SILVA, 2019)

O Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA propôs a resolução Nº 420/2009 – Prevenção da contaminação do solo, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. (IBAMA, 2009)

“Os solos contaminados com metais potencialmente tóxicos (corriqueiramente chamados de elementos contaminantes tóxicos) tornaram-se um problema sério para a humanidade. As altas concentrações de metais pesados presentes nos solos se dão devido a atividades industriais, agrícolas com o uso de fertilizantes, mineração, irrigação por esgoto, desenvolvimento urbano, todas causadas pelo homem. Além de proporcionar problemas ao meio ambiente, esses contaminantes também provocam danos à saúde humana, sejam através de ingestão de águas contaminadas, inalação ou contato dérmico.” (DE SOUZA, 2015) (ZHAO et al., 2019; BALTAS et al., 2020)

Dessa maneira, a identificação de metais presentes nos solos é muito importante para o entendimento e solução do problema. Um das técnicas analíticas empregados para a quantificação de metais presentes no solo é a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Entretanto, quando são consideradas as análises químicas, as técnicas usadas exigem, geralmente, algum tipo de preparo de amostra. Nesta etapa de preparação temos a conversão da amostra sólida, em uma forma mais conveniente e/ou mais apropriada para a análise, geralmente líquida.

Os procedimentos de preparo de amostras, exigem cuidados que tem como objetivo minimizar os erros e garantir valores adequados de exatidão e precisão. As amostras que se desejam analisar normalmente apresentam-se na forma líquida ou sólida, sendo que no primeiro caso frequentemente uma simples filtração e diluição são suficientes. Já no caso de amostras sólidas o procedimento normal é a conversão do material sólido em uma forma líquida, visando promover a solubilização de todos os analitos de interesse e a destruição da matriz orgânica. (COLZATO, 2022B)

As estratégias utilizadas para o preparo de amostras sólidas para determinação por ICP-OES podem ser sem ou com mudança química. No primeiro caso ocorre por dissolução direta em água, já no outro exemplo a dissolução em ácido, ou mistura de ácidos, ocorre a mudança química (mudança no estado de oxidação do elemento a ser determinado), que pode ser classificada conforme a lista de procedimentos a seguir:

- a) Decomposição por via úmida
 - i) em sistemas abertos
 - ii) em sistemas fechados
 - com aquecimento convencional
 - com aquecimento por micro-ondas
- b) Combustão
 - iii) em sistemas abertos
 - via seca

iv) em sistemas fechados

- frascos de combustão

v) em sistema dinâmico

c) Fusão

- dissolução após fusão da amostra com fundente apropriado (envolvendo mudanças químicas).

A proposição de um procedimento de preparo de amostras que proceda em completa solubilização, retenção de elementos voláteis, redução das contaminações causadas pelo frasco e pela atmosfera, baixos valores de branco dos reagentes e rapidez é um dos pontos mais críticos de uma análise empregando ICP-OES. (KRUG, F. J., 2001)

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo avaliar, teoricamente, o método de preparação de amostras sólidas por via úmida em sistema aberto para quantificar e qualificar elementos contaminantes presentes em amostras sólidas e resíduos químicos através da determinação por ICP-OES.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente ICP – OES

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES) está inserida no universo das técnicas espectro analíticas. O princípio desta técnica envolve a medida da radiação emitida quando os átomos e íons são excitados por um plasma e retornam para seu estado fundamental.

A principal característica das determinações por ICP-OES é ser multi-elementar, isso se dá ao fato de que as radiações usadas para obter informações qualitativa e quantitativa são emitidas do plasma simultaneamente, isso se dá através das altas temperaturas do plasma por volta de 7000 – 10000 K e sistemas de detecção sofisticados. A técnica ICP-OES tem sido usada para determinações em faixas de mg/L ou µg/L, majoritariamente em amostras líquidas com sistema de introdução de amostra com nebulização.

Algumas das vantagens dessa técnica é a capacidade de determinar cerca de 70 elementos, possui alta sensibilidade e precisão de resultados, porém alguns elementos não são detectados, é o caso do argônio que compõem o plasma. Os elementos abundantes na atmosfera como C, H, N, O apresentam limitações severas para sua quantificação, devido ao uso de solventes que os contenham na composição e por estarem presentes normalmente no ar, o que causa interferências grandes, por fim, os halogênios F, Cl, Br, I apresentam resultados insatisfatórios no ICP devido às suas altas energias de excitação elevando assim seus limites de detecção.(COLZATO, 2022A) Os elementos que podem ser determinados por ICP estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Lista de elementos que podem ser determinados por ICP-OES

Metais alcalinos e alcalinos terrosos	Terras Raras	Metal de Transição	Outros
Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba	Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U	Sc, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Nb, Zr, Mo, Ru, Th, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg	B, C, N, Al, Si, P, S, Cl, Ga, Ge, As, Se, Br, In, Sn, Sb, Te, I, Tl, Pb, Bi

Fonte: HOU, et al., 2000.

Um dos pontos mais importantes para um bom desempenho analítico do plasma é a introdução da amostra, para isso elas podem ter três formas distintas de serem introduzidas, estas são: gasosa, líquida e sólida. O processo mais comum é por meio de aerossol líquido, para que isso ocorra é necessário que a amostra esteja em solução para análise. Em seguida, após a injeção é produzido um aerossol da amostra, formando átomos excitados no plasma de argônio, que emitem radiação em comprimentos de onda de acordo com os elementos presentes. (TORRES, B. S. S., 2022)

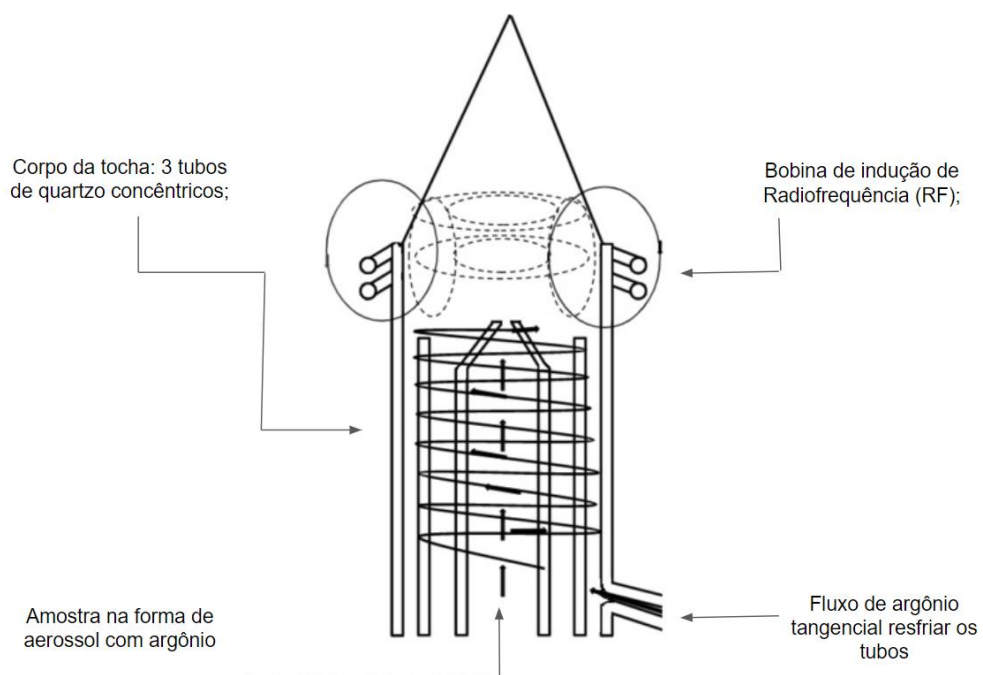
As amostras para serem introduzidas no equipamento devem apresentar acidez residual baixa, inferior a 30%; o teor de sólidos dissolvidos, deve ser inferior a 0,3 % m/v; outro fator que deve ser conhecido é o teor de carbono orgânico dissolvido e os reagentes empregados, estes devem estar livres de interferentes. Quando a amostra atende a esses requisitos, ela é convertida em um aerossol e transportada para o plasma onde ocorrem os processos de dessolvatação, vaporização, atomização, excitação e ionização. (BIZZI, C., 2017)

3.2 Fundamentos da instrumentação

Na espectrometria de emissão, o plasma é uma mistura de gás parcialmente ionizado condutor com concentrações significativas de elétrons e íons. No plasma de argônio frequentemente usado para análise de emissões, íons e elétrons de argônio são as principais partículas condutoras. Os íons de argônio, uma vez formados em um plasma, são capazes de absorver energia suficiente para manter a temperatura em um nível em que ionizações adicionais retêm o plasma indefinidamente. Temperaturas superiores a 10.000 K são observadas. (SKOOG D. A., 2002) (GINÉ, M. F. 1998)

O plasma acoplado indutivamente possui uma fonte de excitação chamada de tocha, ela consiste em três tubos de quartzo concêntricos através dos quais passam fluxos de gás argônio, como observado na Figura 1. Dependendo do projeto da tocha, a vazão total de consumo de argônio é de cerca de 5 a 20 L/min. (SKOOG D. A., 2002) (GINÉ, M. F. 1998)

Figura 1 - Tocha do ICP



Fonte: Adaptado SKOOG D, A. et, al., 2002

No topo do tubo há uma bobina indutiva que é resfriada por água. Sustentada por um gerador de radiofrequência que fornece corrente alternada com frequência de 27 ou 41 MHz e potência de 2 kW. (SKOOG D. A., 2002) (GINÉ, M. F. 1998)

A formação de plasma se dá através de faíscas provenientes da bobina de Tesla que produz uma descarga elétrica na área de entrada de argônio do plasma. Ao aumentar a energia (radiofrequência) da fonte de RF, os elétrons produzidos são acelerados pelo campo magnético, resultando em alta energia cinética. Essa energia é transferida para outros átomos por meio de colisões. Ioniza mais gases e elétrons. Assim, o processo em cascata começa até que o plasma seja formado. (SKOOG D. A., 2002) (GINÉ, M.F. 1998)

A interação de íons e elétrons na bobina leva a um alto aquecimento, de modo que o cilindro de quartzo mais externo deve ser isolado. O isolamento é obtido por um fluxo tangencial de argônio ao redor da parede do duto que fornece resfriamento à parede interna do duto central e centraliza radialmente o plasma. (SKOOG D. A., 2002) (GINÉ, M. F. 1998)

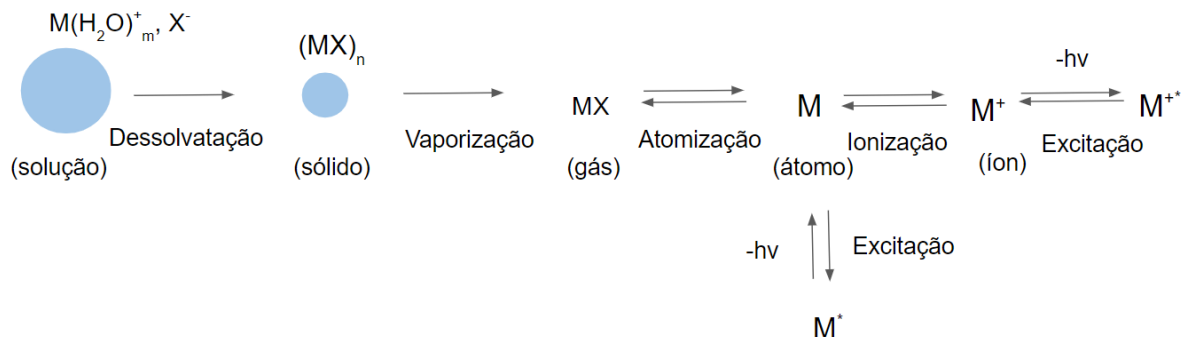
Após a formação do plasma, a amostra é introduzida através de um tubo central de quartzo e transportada à tocha por argônio a uma vazão entre 0,3 e 1,5 L/min. A amostra é introduzida pela formação de um aerossol gás/líquido através de um nebulizador. O nebulizador direciona o aerossol na câmara de atomização, onde sua função é separar as gotículas do aerossol, onde as gotículas maiores são condensadas e descartadas, e as gotículas menores formam uma nuvem mais uniforme que deve ser transportada para o plasma. Dessa forma, ocorre a dessolvatação e a amostra passa para a fase gasosa. (SKOOG D. A., 2002) (GINÉ, M. F. 1998)

Outro método de introduzir amostras líquidas e sólidas no plasma é a vaporização eletrotérmica. No vaporizador eletrotérmico, a formação de vapor ocorre em um cilindro aberto de grafite. O vapor é então introduzido na tocha de plasma através de um fluxo de argônio. A vaporização eletrotérmica acoplada ao ICP-OES fornece a capacidade para operações de micro amostragem, mantendo uma área de trabalho ampla, linear e livre de interferências, e com a capacidade multi-elementar do ICP. (SKOOG D. A., 2002)

Depois que a amostra passa por um processo de dessolvatação e é arrastada para o plasma pelo gás argônio, as próximas etapas ocorrem a atomização e excitação dos átomos, seguida pela emissão. A ionização e excitação dos íons ocorre então, formando o espectro de emissão. (GINÉ, M. F. 1998)

A alta temperatura no plasma permite a dissociação de moléculas e radicais livres. Leva cerca de 2 ms para os átomos da amostra atingirem o ponto de observação em temperaturas em torno de 4000 e 8000 K. Como consequência, a atomização é mais completa e problemas com interferência de ionização quase nulas ou inexistentes. Podemos ver na Figura 2 a representação das etapas quando a amostra é inserida no ICP-OES. (SKOOG D. A., 2002)

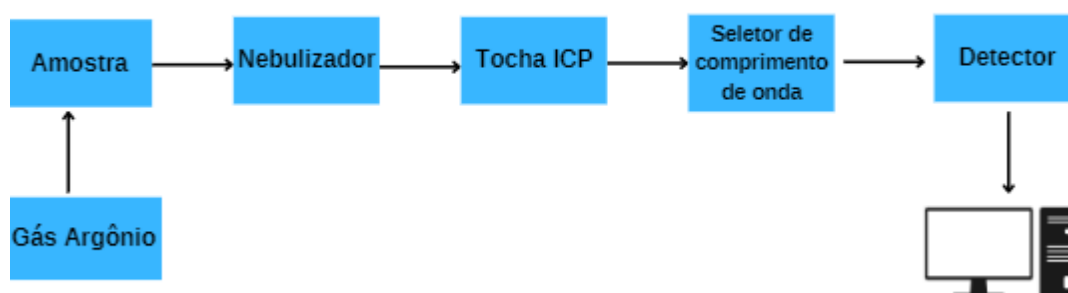
Figura 2 - Representação do processo quando a amostra é inserida no ICP - OES



Fonte: Adaptado de BOSS, et al., 1977.

A radiação emitida proveniente dos elementos/átomos excitados passa por um seletor de comprimento de ondas, os dois principais arranjos ópticos são o monocromador que tem a função de selecionar somente a faixa de comprimento de onda desejada. E o policromador onde possui múltiplos detectores permitindo assim medir vários comprimentos de onda simultaneamente (ICP-OES). Por fim a detecção dos comprimentos de ondas emitidos é realizada através de detectores ópticos, como o fotomultiplicador (PMT) ou dispositivos de transferência de carga, a base de silício, presentes no equipamento ICP-OES (COLZATO, 2022A). Podemos observar na Figura 3 a representação esquemática do equipamento ICP-OES.

Figura 3 - Representação esquemática do equipamento ICP - OES



Fonte: Adaptado de BOSS, et al., 1977.

3.3 Preparação de amostra

3.3.1 Métodos de decomposição da amostra

Existem diferentes métodos de decomposição de amostra, incluindo incineração, aquecimento em blocos digestores, placas de aquecimento ou por radiação micro-ondas, entre outros, para a posterior determinação de elementos. A maioria dos métodos de decomposição tende a obter analitos em solução proporcionando homogeneidade, manipulação e análises da amostra. Vale ressaltar que o método escolhido dependerá da natureza da amostra, reagentes, analitos, precisão, exatidão, quantidade de amostra, técnica escolhida, entre outros aspectos. (TORRES, B. S. S., 2022)

A decomposição por via úmida envolve a desintegração dos compostos orgânicos e inorgânicos em seus elementos constituintes através de ácidos minerais de caráter oxidante e aquecimento, destruindo a matriz para liberação dos analitos. Os ácidos minerais oxidantes utilizados geralmente são concentrados, podendo ser utilizados apenas um ácido ou mistura de dois ou mais. (TORRES, B. S. S., 2022)

Os ácidos mais frequentemente empregados e suas propriedades para análise via úmida são: (KRUG, F. J. et, al., 2001)

- HNO_3 (ácido nítrico) ponto de ebulição de 122°C - agente oxidante mais utilizado na digestão de amostras orgânicas. Os elementos são liberados na forma de nitratos solúveis e é frequentemente comercializado como uma solução pura contendo 65 - 69% m/m. Em concentrações abaixo de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ comporta-se como um oxidante fraco. Porém, quando combinado com HCl ou outros reagentes, como o H_2O_2 , ou pelo aumento da pressão e da temperatura, ocorre um significativo aumento do poder oxidante. O HNO_3 é bastante empregado na dissolução de metais, ligas e materiais biológicos. No entanto não dissolve Au e Pt, e alguns metais são passivados, sendo, porém, facilmente dissolvidos em HNO_3 diluído ou quando combinado com outros ácidos. É totalmente compatível com as técnicas por ICP;
- HCl (ácido clorídrico) ponto de ebulição de 110°C , comercializado com alto grau de pureza a 36 - 38% m/m ($11,6$ a $12,4 \text{ mol L}^{-1}$). Apesar de ser um ácido forte, não possui propriedades oxidantes e reage com a maioria dos cátions metálicos de transição, formando complexos estáveis com Au, Tl e Hg e menos estáveis com Fe, Ga, In e Sn. Os cloretos metálicos são solúveis em água, exceto Hg_2Cl_2 e AgCl . É empregado na dissolução de metais, ligas metálicas, sais de carbonatos, fosfatos, alguns óxidos e alguns sulfatos. Quando em misturas com HNO_3 (3:1 v/v - água régia), é empregado na dissolução de materiais geológicos e amostras ambientais. Geralmente não é empregado para dissolução de matéria orgânica. Em concentrações baixas, é adequado para uso com ICP-OES, mas inadequado para ICP-MS (CI);
- H_2SO_4 (ácido sulfúrico), ponto de ebulição de 338°C , comercializado como 98% m/m, apresenta o ponto de ebulição mais alto entre os ácidos minerais concentrados mais comuns. Útil para o desprendimento de produtos voláteis, apresenta propriedades desidratantes (reduz-se para SO_2 , S^0 e H_2S) e oxidantes para ligas, metais, óxidos, hidróxidos e sulfatos insolúveis. Frequentemente é empregado juntamente com HNO_3 , elevando o ponto de ebulição da mistura, além de agilizar o processo de oxidação, agindo como oxidante inicial das misturas ácidas. Também é usado para remoção de HF e/ou solubilização dos fluorcomplexos. Metais em estado de oxidação mais elevado, como Cr^{3+} , Al^{3+} e terras raras, podem formar sulfatos duplos com sulfato de potássio, de difícil solubilização. Por outro lado, os sulfatos de metais

apresentam baixa volatilidade, o que impede perdas por volatilização. Cuidado: H_2SO_4 não deve ser empregado em frascos de PTFE (Politetrafluoretileno), (ponto de fusão desses frascos = 327°C , se deformando a partir de 260°C). Além disso, causa interferências de transporte em ICP's durante a nebulização devido à alta viscosidade;

- HClO_4 (ácido perclórico), ponto de ebulição de 203°C , comercializado a 60 - 72% m/m (não se deve utilizar em concentrações superiores) - em altas temperaturas é um forte agente oxidante para matéria orgânica. Apresenta baixo poder complexante. Quando utilizado isoladamente, torna-se perigoso devido ao risco de explosão pela formação de percloratos instáveis. Cuidado: quando se trabalha com esse tipo de ácido, as amostras são normalmente pré-tratadas com HNO_3 , antes da adição de HClO_4 ;
- HF (ácido fluorídrico), ponto de ebulição de 112°C , ácido fraco, não oxidante, comercializado entre 38 - 48% m/m, é empregado para a dissolução de silicatos, pois o F^- é um poderoso ânion complexante. Reage com elementos que formam óxidos refratários difíceis de serem dissolvidos. Necessidade da adição de ácido bórico para mascarar o HF e dissolver os fluoretos precipitados. Há perdas de Si como SiF_6 após aquecimento e requer a complexação do F^- livre com H_3BO_3 . Não se deve usar vidraria (borossilicatos são atacados pelo HF) e tomar bastante cuidado com o contato com a pele.

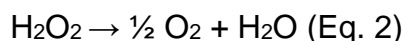
Como já mencionado anteriormente a maioria das vezes os métodos de decomposição de amostras inorgânicas é utilizado 2 ou 3 ácidos por diversos fatores entre eles, diferentes propriedades úteis podem ser combinadas como exemplo um ácido oxidante mais um ácido complexante, o emprego de 2 ácidos também podem reagir e formar produtos com maior reatividade do que qualquer um deles separadamente. Um exemplo nesse caso é uma mistura de HNO_3 e HCl (1:3) conhecido com água régia que forma um intermediário reativo NOCl , uma mistura bastante empregada para dissolução de ligas metálicas e silicatos, dissolvendo inclusive Au, Pt e Pd. Como descrita na Equação 1.



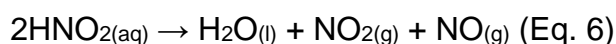
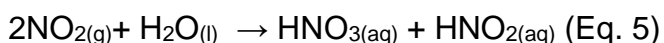
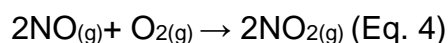
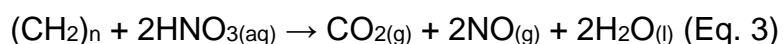
Outro fator para o uso de 2 ou 3 ácidos é uma propriedade indesejável de um determinado ácido que pode ser moderada pela presença de outro ácido e a amostra pode ser dissolvida com um ácido que a seguir pode ser separado da mistura com outro ácido (HF + H₂SO₄). (FIGUEIREDO, E. C., 2011)

O ácido oxidante mais empregado para o processo de decomposição da matéria orgânica é o HNO₃, pela razão de não apresentar interferências para a determinação dos elementos, além de que podem ser obtidos comercialmente com uma apropriada pureza para o processo de digestão. (MATUSIEWICZ, H., 2003)

Há também o uso do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na decomposição de amostras, onde o H₂O₂ é um forte agente oxidante e uma importante fonte de oxigênio, que após a decomposição forma-se água e oxigênio como descrita na Equação 2: (FIGUEIREDO, E. C., 2011)



Os radicais hidroxilas gerados pela H₂O₂ proporcionam a decomposição da matéria orgânica, os radicais HO[•] atacam a matéria orgânica da amostra, degradando-a para pôr fim convertê-la em CO₂ (KRUG e ROCHA, 2019). O uso de H₂O₂ resulta na regeneração ácida e ajuda a melhorar as condições de oxidação da matriz. As reações que explicam a regeneração de HNO₃ são as seguintes:



Estas reações são dependentes do oxigênio gasoso presente no interior do frasco de reação ou no ar atmosférico. Na primeira reação (Equação 3) se dá a geração do NO_(g), pela matéria orgânica presente na amostra susceptível à oxidação. Este reage com o oxigênio gasoso presente no meio, para promover a formação do NO₂ (Equação 4). Após a oxidação do NO, o NO₂ formado interage com as moléculas de água para formar HNO₃ e HNO₂ (Equação 5). Finalmente o HNO₂ é decomposto

em NO_2 e NO gasosos (Equação 6). Mas o HNO_3 é o encarregado de iniciar um novo ciclo de oxidação da matéria orgânica de acordo com a Equação 2. (KRUG e ROCHA, 2019)

Um exemplo do uso do H_2O_2 é a digestão de solos, sedimentos e lodos pelo método EPA 3050B, onde utiliza-se em conjunto com o ataque por HNO_3 , liberando metais ligados a matéria orgânica, aos óxidos e as outras frações minerais, sendo a sua maior desvantagem o longo tempo de digestão podendo provocar perdas e contaminações. (ABREU, M. F., 2006)

3.3.2 Alternativas para aquecimento da digestão via úmida

Dentre os procedimentos a altas temperaturas empregados em via úmida destacam-se o aquecimento por convecção (blocos digestores, chama ou fornos convencionais) e por micro-ondas, normalmente empregando ácidos minerais oxidantes e peróxido de hidrogênio. (KRUG, F. J., 2001)

A reação de decomposição pode ocorrer em frascos abertos ou fechados. A principal vantagem do uso de frascos abertos é a aplicação a todos os tipos de amostras, com exceção daquelas que possuem compostos refratários. (DE SOUSA et al., 2015) A desvantagem deste método, no entanto, é que ele favorece a perda de alguns analitos por volatilização Hg, por exemplo. Quando um frasco fechado é usado, o aumento de temperatura e pressão dentro do vaso é mais efetivo durante o processo de decomposição. O uso de ácido e a alta temperatura pode oxidar completamente a maioria dos compostos orgânicos presentes na amostra, destruindo a matriz orgânica e solubilizando os analitos de interesse. (ARRUDA, M. A. Z., 1997) (TWYMAN, R. M., 2005)

3.3.2.1 Digestão assistida por radiação micro-ondas

A energia produzida pela radiação micro-ondas é não ionizante, o que significa que não possui energia suficiente para quebrar as ligações moleculares (KRUG, F. J., 2019). A radiação eletromagnética causa movimento molecular por migração de íons e por rotação de espécies dipolares, e embora não cause mudanças na estrutura molecular, facilita que o processo atinja altas temperaturas em frascos fechados. Esta é considerada uma vantagem sobre o aquecimento condutivo, como os frascos usados são transparentes à radiação, a solução é diretamente aquecida. (TORRES, B. S. S., 2022)

A radiação micro-ondas é a estratégia de preparação de amostras mais utilizada atualmente, visto que é constituído por um sistema fechado que proporciona uma digestão rápida e segura da amostra, sendo mais eficiente quando comparada com o aquecimento convencional. A radiação micro-ondas também pode ser aplicada para digestão com micro-ondas focalizado em recipientes abertos. Os fornos micro-ondas têm sido amplamente utilizados em laboratórios para sinterização de misturas cerâmicas, solos e sedimentos contendo óxidos, argila, silicatos e substâncias orgânicas, determina a umidade e incineração de materiais biológicos e geológicos. Também são usados em outras áreas da química, como síntese orgânica, síntese de compostos organometálicos, compostos inorgânicos, catálise, entre outros. (TORRES, B. S. S., 2022)

O processo de regeneração do HNO_3 em frasco fechado no caso micro-ondas, possibilita o uso do HNO_3 diluído, ao invés do concentrado. A regeneração ocorre na presença de O_2 (originado do peróxido de hidrogênio, por exemplo), de acordo com as equações 3 a 6 descritas anteriormente. (COLZATO, 2022B)

3.3.2.2 Aquecimento convencional frasco aberto

Os procedimentos de decomposição em frasco aberto promovem a decomposição de amostras utilizando transferência condutiva de calor (COLZATO, 2022B).

As digestões por aquecimento convencional podem ser realizadas de várias formas, podendo ser utilizadas placas de aquecimento, blocos digestores, equipamentos como banhos de aquecimento e banho termostáticos. Um aspecto importante é que tais digestões devem ser realizadas em capela. O uso de ácidos concentrados e suas misturas favorecem a decomposição e oxidação da fração de interesse da matriz. (MATUSIEWICZ, 2003) (TORRES, B. S. S., 2022)

As vantagens da decomposição por via úmida em sistema aberto estão relacionadas com a viabilidade de uso de grandes quantidades de massa da amostra, baixo custo e alta disponibilidade de equipamentos nos laboratórios. Já as desvantagens, não são adequadas para analitos voláteis e são sujeitas a erros por contaminação cruzada.(COLZATO, 2022B)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

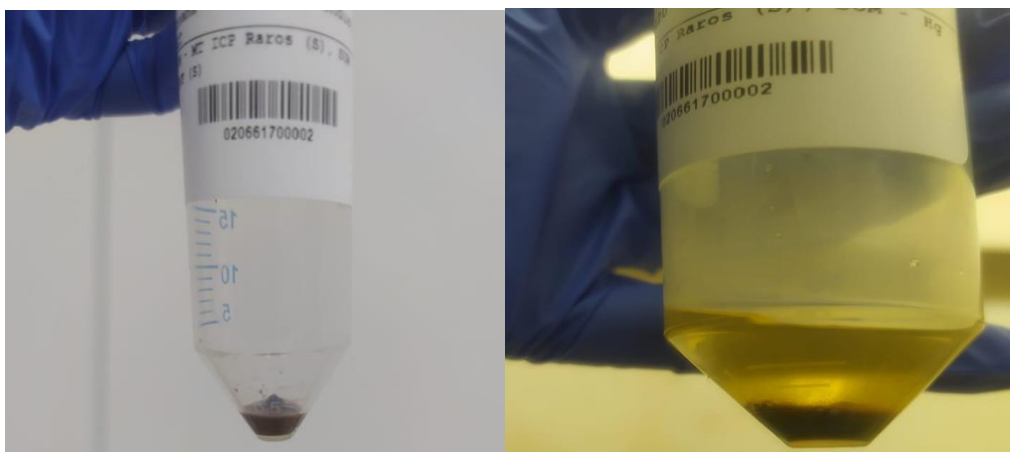
Para a quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras, realizou-se o preparo de amostras onde foram pesadas uma alíquota de 0,5000 g até 0,5800 g e levada para digestão com auxílio de HNO_3 a uma concentração de 65% m/m e uma fonte de aquecimento, no caso se deu através do bloco digestor a uma temperatura de 100°C. Já para uma digestão mais agressiva aplicou-se o método EPA 3050B, vale ressaltar que esse método EPA 3050B não é uma digestão completa, aplicando-se um ácido oxidante no caso o HNO_3 , agente oxidante H_2O_2 para aumentar o poder oxidante do HNO_3 e por fim HCL .

O preparo da Matriz Spike (MS), duplicata, padrões e branco é realizado para finalidade de teste de qualidade da digestão das amostras, dessa forma a um controle dos fatores envolvido, desde se as amostras estão sendo contaminadas ou se a temperatura da digestão está correta.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a quantificação dos diferentes elementos químicos presentes nas amostras pesou-se uma alíquota de 0,5000 g até 0,5900 g do material a ser analisado (sedimento, solo, resíduo sólido) em um tubo de polipropileno de 50 ml e adicionou-se 5 ml de HNO_3 concentrado (para resíduo sólido 10 ml). O conjunto foi levado para digestão em sistema aberto com aquecimento convencional, no caso se deu através de bloco digestor por 1 hora a uma temperatura por volta de 100° C. O processo foi conduzido em capela de exaustão. Podemos observar a amostra antes e depois da digestão na Figura 4.

Figura 4 - Amostra antes 4a e amostra depois 4b da digestão via úmida usando bloco digestor



Fonte: Própria autora

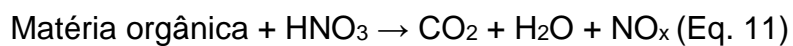
Após o resfriamento da amostra e com auxílio de um funil e papel filtro, filtrou-se e ajustou-se para 25 ml com água deionizada. Obtendo a amostra para análise como podemos observar na Figura 5.

Figura 5 - Amostra pronta para ser analisada



Fonte: Própria autora.

A reação que ocorre com a matéria orgânica e o HNO_3 pode ser observada na Equação 11.



Para a preparação do padrão Multi, com auxílio de uma pipeta transferiu-se 100 µl do padrão de Li, 100 µl padrão multi 5, 100 µl de padrão multi 24, para um tubo polipropileno de 50 ml e adicionou-se 10 ml de água deionizada, por fim adicionou-se 5 ml de HNO₃ concentrado, levou-se para digestão em sistema aberto com aquecimento convencional, no caso se deu através de bloco digestor por 1 hora a uma temperatura por volta de 100°C. O processo foi conduzido em capela de exaustão. Depois de atingir a temperatura ambiente, avolumou-se com água deionizada até 50 ml da solução. Os elementos constituintes do padrão Multi e suas concentrações pode ser observada na tabela 2.

Tabela 2 – Elementos constituintes do padrão multi e suas respectivas concentrações

Padrão de Li	Padrão multi 5	Padrão multi 24
Li	Na, K, P, Mg, Ca	Al, Sb, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Se, Ag, Sr, Sn, Ti, V, Zn
[] = 100 mg/l	[] = 1000 µg/ml	[] = 100 mg/l

Fonte: Própria autora.

Para o preparo do padrão dos terras Raras, constituindo com elementos metais de transição e terras raras, com auxílio de uma pipeta transferiu-se 1 ml dos padrões de cada um dos 14 elementos (Sc, Te, Zr, Ta, W, Ru, Pt, Rh, Au, Th, Nb, Pd, U, La) a uma concentração de 1000 µg/ml respectivamente de cada elemento, em um balão volumétrico de 1 L e adicionou-se 20 ml de HNO₃ concentrado e 50 ml de HCl concentrado, avolumou-se com água deionizada até 1 l da solução. Pipetou-se 10 ml da solução mix de raros preparada em um tubo de polipropileno de 50 ml e adicionou-se 5 ml de HNO₃ concentrado, o processo de digestão foi o mesmo descrito anteriormente.

Já o preparo dos padrões de S e Si, com auxílio de uma pipeta transferiu-se 250 µl dos respectivos padrões de S e Si a uma concentração de 100 µg/ml cada, para um tubo polipropileno de 50 ml, adicionou-se 5 ml de HNO₃ concentrado, o processo de digestão foi o mesmo descrito anteriormente.

Para o preparo do padrão de Hg, com o auxílio de uma balança analítica pesou-se uma massa do padrão de Hg (referente a 50 g do sedimento/solo de um rio perto da Baía de Chesapeake com um Valor de Referência = 0,72 mg/kg, Intervalo de confiança = 0,69 - 0,75 e Intervalo de Previsão 0,59 - 0,85) entre 0,0200 g até 0,0280 g e adicionou-se 10 ml de água deionizada e 5 ml de HNO₃ concentrado, o processo de digestão foi o mesmo descrito anteriormente. A determinação de Hg se dá através da espectrometria de absorção atômica.

Uma vez por dia é realizado uma duplicata e uma Matriz Spike (MS) onde a MS é preferencialmente feita com o padrão Multi, dessa forma é pesado uma massa da amostra entre 0,5000 g até 0,5900 g adicionado com auxílio de uma pipeta 1,25 ml de solução de Hg (100 µg) e 100 µl do padrão de Li, 100 µl padrão Multi 5, 100 µl de padrão Multi 24, adicionando-se por fim 5 ml de HNO₃ concentrado, levou-se para digestão em sistema aberto com aquecimento convencional, no caso se deu através de bloco digestor por 1 hora a uma temperatura por volta de 100°C. O processo foi conduzido em capela de exaustão. Após atingir a temperatura ambiente, com auxílio de um funil e papel filtro, filtrou-se e avolumou para 25 ml com água deionizada.

5.1 Método 3050B

Para o preparo de solos, sedimentos e lodo pelo método 3050B é pesado no tubo polipropileno de 50 ml uma alíquota de 0,5000 g até 0,5900 g da amostra e adicionados 2,5 ml de água deionizada e 2,5 ml de HNO₃. Para o Padrão adiciona-se em um tubo polipropileno de 50 ml o padrão Multi, 100 µl padrão de Li, 100 µl padrão de 25 componentes e 100 µl padrão de 5 componentes, adiciona-se 27,5 ml de água deionizada e 2,5 ml de HNO₃ concentrado. Já para o Branco em um tubo polipropileno de 50 ml adiciona-se 27,5 ml de água deionizada e 2,5 ml de HNO₃ concentrado. Após a adição do ácido, a amostra é levada para o bloco digestor a uma temperatura por volta de 80°C por 15 minutos.

Na segunda etapa adicionou-se 2,5 ml de HNO_3 concentrado e procedeu-se a digestão por mais 30 minutos. Na terceira etapa adicionou-se mais 2,5 ml de HNO_3 e aquece-se a amostra por mais 30 minutos. Na quarta etapa é avolumado a amostra para 25 ml e o Padrão e Branco para 30 ml e adiciona-se 1,0 ml de H_2O_2 e aquece-se a amostra por mais 50 minutos. Na quinta etapa adiciona-se 3,0 ml de HCl e leva-se para o bloco digestor por mais 30 minutos. Após esfriar é necessário a filtração com o auxílio de papel filtro e um funil. Por fim, avoluma-se para 50 ml a solução e transfere-se para o tubo de 12 ml.

6. CONCLUSÃO

As principais vantagens do método abordado neste trabalho, digestão via úmida em sistema aberto, são a possibilidade de aplicação a vários tipos de amostras, exceto os compostos refratários, a flexibilidade da quantidade da amostra a ser utilizada e a determinação de baixas concentrações de metais nas amostras. Já em contrapartida os pontos negativos, são a constante supervisão do analista para minimizar a contaminação cruzada, os elevados volumes de reagentes utilizados, o que pode acarretar a pré-concentração de impurezas, e o longo tempo da digestão favorecendo a perda de analitos voláteis. Assim pode-se concluir que o preparo das amostras apresentado neste trabalho é adequado e satisfatório para quantificação e determinação dos elementos químicos.

7. REFERÊNCIAS

- ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C. FALCÃO, A. A. In: ANDRADE, J. C.; ABREU, M. F. (Ed). **Protocolos de análise químicas**. Campinas: Instituto Agrônômico, p.121-158, 2006.
- ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. **Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: O estado da arte**. Química Nova. V. 20, n. 6, 1997.
- BALTAS, H.; SIRIN, M.; GÖKBAYRAK, E.; OZCELIK, A. E. **A case study on pollution and a human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around Sinop province**, Turkey. Chemosphere, v. 24, 2020.
- BIZZI, C.; PEDROTTI, M.; OLIVEIRA, JUSSIANE.; BARIN, J.; NOBREGA, J.; FLORES, ERICO M. M. **Microwave-Assisted Digestion Methods: Towards Greener Approaches using Plasma-based Techniques**. J. Anal. At. Spectrom, 10.1039.C7JA00108H-. doi:10.1039/c7ja00108h, 2017.
- BOSS, Charles B.; FREDEEN, Kenneth J. **Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. Perkin Elmer, 1997.
- COLZATO, M. **Fundamentos ICP OES**. Central Multiusuário de Análises Ambientais ESALQ/USP. Disponível em: <<https://cmaa.esalq.usp.br/fundamentos-icp-oes/>>. Acesso em 09 de junho 2022A.
- COLZATO, M. **Preparo de amostras para análise elementar aplicado a estudos agroambientais**. Central Multiusuário de Análises Ambientais ESALQ/USP. Disponível em: <<https://cmaa.esalq.usp.br/preparo-de-amostras-para-analise-elementar-aplicado-a-estudos-agroambientais/>>. Acesso em 15 de junho 2022B.
- DE SOUZA SILVA, L. T. M.; DE OLIVEIRA, A. A. A.; DE SOUZA, J. D.; NETO, S. M. S.; COUTINHO, A. P. **Poluição do solo por metais pesados: uma**

revisão de literatura. CONIMAS – Congresso internacional de meio ambiente e sociedade, 2019.

DE SOUZA, R. A.; CAMPOS, N. DA S.; ORLANDO, R. **PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE ELEMENTAR.** Departamento de Química UFJF, p. 10-16, 2015. Disponível em: <<https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/07/Apostila-PREPARO-DE-AMOSTRAS-Anal%3%adica-Avan%3%a7ada.pdf>>. Acesso em 09 junho de 2022.

FIGUEIREDO, E. C.; DIAS, J. C.; KUBOTA, L. T.; KORN, M.; OLIVEIRA, P. V.; ARRUDA, M. A. **Influence of microwave heating on fluoride, chloride, nitrate and sulfate concentrations in water.** Talanta, 85, 2707-2710, 2011.

FRAGMAQ. **Conhecendo os metais pesados no solo e seus efeitos.** 6 de junho de 2017. Disponível em: <<https://www.agmaq.com.br/blog/conhecendo-os-metais-pesados-no-solo-e-seus-efeitos/>>. Acesso em 09 junho de 2022.

GINÉ, M. F. **Espectrometria de Emissão Atômica Plasma Acoplado Indutivamente ICP-AES.** Piracicaba: CENA/USP, 1998.

HOU, Xiandeng.; JONES, Brandley T. **Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. Encyclopedia of Analytical Chemistry.** Winston-Salem, USA : R.A. Meyers (Ed.) John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.

IBAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil). **Resolução 420, d e 28 dedezembro de 2009.** Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/CONAMA/REA0420-281209.PDF>>. Acesso em 9 de junho de 2022.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A.; OLIVEIRA, P. V. **GUIA PRÁTICO DE PERGUNTAS E RESPOSTAS SOBRE ICP-OES. ICP-MS e PREPARO DE AMOSTRAS.** Varian PPG-Q DQ/UFSCAR, 2001.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar.** Editora SBQ- Sociedade Brasileira de Química, 2ª edição, São Paulo, p. 301- 359, 2019.

MATUSIEWICZ, H. **Sample Preparation for Trace Element Analysis**. Elsevier cap. 6, Wet digestion methods, 193–233. doi:10.1016/S0166-526X(03)41006-4, 2003.

SKOOG D. A.; F. J. Holler, T. A. Nieman. **Princípios de análise instrumentais**; 5a Ed., Bookman, p. 215- 233, 2002.

TORRES, B. S. S. **Comparação de métodos de decomposição de amostras de sabonetes comerciais e determinação de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn por ICP OES**. UFPE- CCEN, 2022.

TWYMAN, R.M. **SAMPLE DISSOLUTION FOR ELEMENTAL ANALYSIS / Wet Digestion**. Encyclopedia of Analytical Science, P. 146–153, 2005 doi:10.1016/b0-12- 369397-7/00539-2.

ZHAO, R.; GUAN, Q.; LUO, H.; LIN, J.; YANG, L.; WANG, F.; PAN, N.; YANG, Y. **Fuzzy synthetic evaluation and health risk assessment quantification of heavy metals in Zhangye agricultural soil from the perspective of sources**. Science of the Total Environment, v. 697, 2019.