

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PREPARO DE AMOSTRAS REFRAATÁRIAS APLICANDO
PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO
MICRO-ONDAS E ANÁLISE ELEMENTAR USANDO ICP OES**

Matheus Lima de Mello*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

*** bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2020**



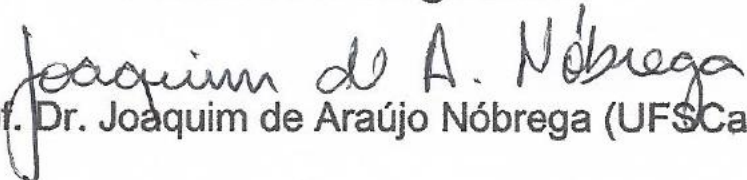
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Matheus Lima de Mello, realizada em 15/07/2020.

Comissão Julgadora:


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega (UFSCar)

Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto (UNESP)

Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira (EMBRAPA)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Denise e Glauco, por todo o amor incondicional, carinho e apoio para que conseguisse alcançar meus objetivos.

A Melissa, minha noiva, por todo o apoio emocional e companhia nos momentos mais difíceis.

Ao Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA) pela oportunidade de conduzir todos os trabalhos em um ambiente profissional e por todo o aprendizado.

Ao meu orientador Joaquim Nóbrega, por todo aprendizado, carinho e aconselhamento durante este trajeto.

A Lucimar Fialho, por todo o suporte e apoio durante o trabalho.

A Fernanda Pinheiro e Ariane Isis por todo o apoio, carinho e aprendizado que obtive durante este trajeto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida para o desenvolvimento desta pesquisa.

A Milestone, Analítica, Thermo Scientific e Agilent pelo apoio obtido durante a condução deste trabalho.

A todos os meus amigos do GAIA e do Departamento de Química por estarem presentes nesta jornada.

Aos meus familiares, por sempre me apoiarem em minhas decisões.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

LISTA DE ABREVIATURAS

ICP OES Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

ICP-MS Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (*inductively coupled plasma mass spectrometry*)

MIP OES Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (*microwave-induced plasma optical emission spectrometry*)

INAA Análise por ativações neutrônica (*instrumental neutron activation analysis*)

FAAS Espectrometria de absorção atômica com chama (*flame atomic absorption spectrometry*)

RSD Desvio padrão relativo (*relative standard deviation*)

LOQ Limite de quantificação (*limit of quantification*)

LOD Limite de detecção (*limit of detection*)

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Número de patentes publicadas sobre reciclagem de materiais refratários segundo Horckmans, 2019	6
Tabela 3.2 – Procedimentos de decomposição de materiais refratários.....	11
Tabela 4.1 – Codificação das amostras inorgânicas.....	15
Tabela 4.2 – Programa de aquecimento utilizado para a digestão das amostras inorgânicas.....	18
Tabela 4.3 – Condições operacionais utilizadas no ICP OES iCAP 7200 e ICP-MS Agilent 7800.....	20
Tabela 5.1 – Parâmetros analíticos para Al, Ca, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Ru, S, Si, Sn, Zr e Zn. Valores de LOQ em mg kg ⁻¹	23
Tabela 5.2 – Concentrações determinadas (mg kg ⁻¹ , média ± desvio padrão, n = 3) em 16 amostras inorgânicas usando o procedimento de referência com HF (A4, A6-A10, A12-A15, A21 e A22) em bloco de aquecimento e HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ (A5 e A18-A20) em forno micro-ondas por ICP OES.....	26
Tabela 5.3 – Acidez dos digeridos misturados com ácido comercial antes de depois da destilação <i>sub-boiling</i>	37
Tabela 5.4 – Concentrações de Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Pb, Zn e V (µg L ⁻¹) determinadas nas misturas antes e depois da destilação <i>sub-boiling</i>	38
Tabela 5.5 – Valores de recuperação para As, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Sr e Zn (% , média ± RSD, n = 3) em materiais de referência certificados.....	40
Tabela 5.6 – Concentrações (mg L ⁻¹) determinadas para Al, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, S, Sn e Zn nas soluções de digeridos de escórias de fundição de Pb antes e após a destilação <i>sub-boiling</i>	41

LISTA DE FIGURAS

- Figura 5.1 – Recuperações calculadas para os analitos nas amostras a) A4, b) A6, c) A7, d) A8, e) A9 e f) A10 para cada procedimento de preparo de amostra. Todos os analitos foram determinados por ICP OES (% , média \pm RSD, n = 3). (■) HNO₃ 14 mol L⁻¹; (traços transversais) HNO₃ 7,0 mol L⁻¹; (□) HNO₃ 4,0 mol L⁻¹ e (■) HNO₃ 2,0 mol L⁻¹.....29
- Figura 5.2 – Recuperações calculadas para os analitos nas amostras a) A12, b) A13, c) A14, d) A15, e) A21 e f) A22 para cada procedimento de preparo de amostra. Todos os analitos foram determinados por ICP OES (% , média \pm RSD, n = 3). (■) HNO₃ 14 mol L⁻¹; (traços transversais) HNO₃ 7,0 mol L⁻¹; (□) HNO₃ 4,0 mol L⁻¹ e (■) HNO₃ 2,0 mol L⁻¹32
- Figura 5.3 – Recuperações calculadas para os analitos nas amostras a) A5 b) A18, c) A19 e d) A20 para cada procedimento de preparo de amostra. Todos os analitos foram determinados por ICP OES (% , média \pm RSD, n = 3). (■) HNO₃ 7,0 mol L⁻¹; (□) HNO₃ 4,0 mol L⁻¹ e (■) HNO₃ 2,0 mol L⁻¹35

RESUMO

PREPARO DE AMOSTRAS REFRAATÁRIAS APLICANDO PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS E ANÁLISE ELEMENTAR USANDO ICP OES

Neste estudo foram desenvolvidos procedimentos de digestão assistidos por radiação micro-ondas para digestão de amostras inorgânicas e posterior análise por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Um procedimento de digestão em bloco de aquecimento foi conduzido com o uso de HF e HNO₃ concentrados visando a digestão completa das amostras para a obtenção de valores de referência. Alumina, bauxita, catalisadores de Pd e fluoreto de alumínio e sulfato de Pb não foram digeridos completamente devido à ausência de HCl. De modo a avaliar procedimentos mais brandos para o preparo de amostra, HNO₃ 14, 7,0, 4,0 e 2,0 mol L⁻¹ e H₂O₂ 30% v v⁻¹ foram utilizados para digestão das amostras inorgânicas em um forno de micro-ondas com câmara de reação única. Para amostras de calcita, catalisadores de Rh e de Ru e fosfato de rocha, digestões completas foram obtidas sem o uso de HF. Recuperações quantitativas foram obtidas para a maioria dos elementos avaliados, contudo, para algumas amostras não foi possível a obtenção de resultados satisfatórios. Buscando recuperar e reutilizar HNO₃ dos digeridos, procedimentos de destilação abaixo do ponto de ebulição foram aplicados e envolveram a mistura dos digeridos com HNO₃ comercial ou destilação direta de uma solução pré-concentrada dos digeridos. A solução de HNO₃ purificada obtida foi adequada para a digestão de materiais de referência certificados e recuperações quantitativas foram obtidas para análise de músculo bovino e folhas de espinafre.

ABSTRACT

MICROWAVE-ASSISTED PREPARATION PROCEDURES FOR INORGANIC SAMPLES AND ELEMENTAL ANALYSIS BY ICP OES

In this study microwave-assisted preparation procedures for decomposition of several inorganic samples and further analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) were developed. In order to obtain reference values, a digestion procedure using heating block with an acid mixture of concentrated HF and HNO₃ was applied to achieve total digestion of the samples. This procedure was adopted for establishing reference values. In order to evaluate the feasibility of application of mild sample preparation procedures, 14, 7.0, 4.0 and 2.0 mol L⁻¹ HNO₃ and 30 % v v⁻¹ H₂O₂ were utilized for digestion of inorganic samples in a single reaction chamber microwave oven. Total digestion of calcite, rock phosphate, Rh and Ru catalysts was achieved without needing of HF. Quantitative recoveries were obtained for most evaluated elements despite incomplete digestions, however, for few samples calculated recoveries were not quantitative. In order to evaluate the feasibility of HNO₃ recovery from sample digests, two sub-boiling distillation experiments were proposed and involved the mixture of sample digests with technical grade HNO₃ and the distillation of pre-evaporated sample digest solution. It was demonstrated that most contaminants were quantitatively removed and the recovered nitric acid provided accurate results when applied for digestion of two certified reference materials.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
2.1 – Objetivo geral.....	4
2.2 – Objetivos específicos.....	4
3 – Revisão bibliográfica.....	5
3.1 – Materiais inorgânicos e reciclagem.....	6
3.2 – Procedimentos de preparo de amostra.....	7
3.2.1 – Procedimentos de preparo de amostra para compostos refratários...7	
3.2.2. – Destilação abaixo do ponto de ebulição (<i>sub-boiling</i>) de ácidos inorgânicos.....	11
4 – Material e métodos.....	14
4.1 – Amostras inorgânicas.....	15
4.2 – Reagentes e soluções padrão.....	16
4.3 – Preparo de amostras.....	17
4.3.1 – Procedimento de digestão de amostras inorgânicas.....	17
4.3.2 – Procedimento para recuperação de ácido nítrico de digeridos.....	18
4.4 – Instrumentação.....	19
5 – Resultados e discussão.....	22
5.1 – Parâmetros analíticos obtidos por ICP OES.....	23

5.2 - Decomposição assistida por radiação micro-ondas de amostras de inorgânicas.....	24
5.2.1 – Digestão completa das amostras inorgânicas.....	24
5.2.2 – Procedimento de digestão de amostras inorgânicas utilizando ácido nítrico concentrado e diluído.....	27
5.3 – Recuperação do HNO₃ de digeridos.....	37
5.3.1 – Digestão de materiais de referência certificados com o ácido recuperado.....	39
5.3.2 – Recuperação de ácido nítrico de digeridos de escória de fundição de Pb.....	41
6 – Conclusões.....	43
7 – Referências.....	46

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

Uma das permanentes demandas em análise química é a determinação elementar em diversos tipos de amostras orgânicas e inorgânicas. Esse tipo de análise comumente utiliza técnicas espectroanalíticas, como espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Contudo, o desempenho de procedimentos de análise elementar pode ser afetado pela etapa de preparo de amostra, que frequentemente é a etapa que demanda mais atenção do analista. Contaminações, perdas de analitos por volatilização, adsorção nas paredes de tubos e por reações químicas paralelas podem ocorrer durante a etapa de preparo de amostra.^{1,2}

Apesar das vantagens proporcionadas por procedimentos de digestão ácida assistidos por radiação micro-ondas, tais como menor tempo e menor consumo de reagentes, amostras inorgânicas (cerâmicas, escórias, vidros e ligas metálicas) geralmente exigem o emprego de condições agressivas para digestão completa.³ Comumente isso envolve o uso de reagentes agressivos, como, por exemplo, ácidos fluorídrico (HF), perclórico (HClO₄) ou sulfúrico (H₂SO₄). O uso desses reagentes também implica atenção especial durante as medidas posteriores porque podem comprometer componentes do instrumento. A necessidade do uso desses reagentes ocorre devido ao aspecto refratário de alguns materiais inorgânicos, que se traduz em elevadas resistências química e/ou térmica das amostras.⁴⁻⁶

Visando adequar os preceitos da Química Verde ao preparo de amostras, o uso de ácido nítrico diluído foi avaliado principalmente para a digestão de amostras orgânicas e, apesar do menor poder oxidante, não se observou comprometimento da eficiência da digestão. A presença de oxigênio no frasco fechado e o gradiente de temperatura quando o aquecimento é assistido por radiação micro-ondas aumentam a eficiência do procedimento, eliminando a

necessidade do uso de ácidos concentrados.^{7,8} O uso de misturas ácidas diluídas está consolidado para a digestão de amostras orgânicas, contudo, seu uso para amostras inorgânicas não é usual e ainda não foi sistematicamente investigado.

Como alternativa aos procedimentos de digestão assistidos por radiação micro-ondas, a fusão é uma técnica utilizada para o preparo de amostras inorgânicas. Com a adição de fundentes como boratos, metaboratos, carbonatos ou hidróxidos e posterior aquecimento, a fase cristalina do material se modifica, tornando a mistura solúvel em soluções ácidas.⁹ Apesar da elevada eficiência de decomposição, a introdução de sais reflete em um aumento do teor de sólidos dissolvidos na solução final e a possibilidade de introdução de contaminantes, que podem comprometer a análise.

Buscando um melhor controle do branco analítico, a análise elementar usando métodos espectroanalíticos necessita de reagentes puros. Desse modo, a purificação de ácidos inorgânicos empregados em procedimentos de digestão é essencial. Nesse contexto, estratégias de purificação de ácidos foram desenvolvidas e, entre elas, a utilização da destilação de ácidos abaixo do ponto de ebulição (destilação *sub-boiling*) se destaca pelo fato de permitir o aquecimento brando e gradual da solução, promovendo a remoção eficaz de contaminantes.¹⁰

Visando o desenvolvimento de novos procedimentos para o preparo de amostras refratárias, este trabalho de mestrado acadêmico avaliou sistematicamente a digestão de materiais inorgânicos usando soluções de ácido nítrico diluído. Além disso, desenvolveu-se um procedimento de recuperação de ácido nítrico em digeridos aplicando procedimento de destilação abaixo do ponto de ebulição (*sub-boiling*).

Capítulo 2

OBJETIVOS

2 – OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo é o desenvolvimento de procedimentos de preparo de amostras de materiais inorgânicos e subsequente análise por ICP OES. Além disso, busca-se desenvolver um procedimento de destilação abaixo do ponto de ebulição para recuperação de ácido nítrico de digeridos.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i.** Desenvolver e avaliar procedimentos de digestão ácida por radiação micro-ondas com soluções de ácido nítrico diluído para a decomposição de materiais inorgânicos.
- ii.** Otimizar os parâmetros instrumentais do espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) visando a determinação de elementos presentes em uma matriz complexa.
- iii.** Adequar os procedimentos de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas aos preceitos de Química Verde, utilizando solução de ácido nítrico diluído.
- iv.** Desenvolver um procedimento de recuperação de ácido nítrico de digeridos aplicando destilação abaixo do ponto de ebulição.

Capítulo 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Materiais inorgânicos e reciclagem

Em sua maioria, materiais inorgânicos são constituídos por compostos minerais que, devido aos seus constituintes químicos e características estruturais, apresentam elevada resistência química e térmica. Essa classe de materiais em geral é constituída por óxidos metálicos, vidros, cerâmicas, ligas metálicas, escórias de fundição e até mesmo alguns tipos de solos (devido ao alto teor de aluminossilicatos).

Esses materiais podem ser utilizados para produção de materiais refratários, setor que vem sendo incentivado desde a última década. Contudo, esse estímulo ocasionou um aumento dos danos ambientais causados pelo despejo inadequado em aterros e depósitos sanitários.¹¹ Assim, estudos envolvendo reciclagem e reutilização desses resíduos são crescentes, como mostra a Tabela 3.1.

TABELA 3.1 – Número de patentes publicadas sobre reciclagem de materiais refratários segundo Horckmans et al., 2019.

Ano	Canadá	China	França	Alemanha	Japão	Coréia	EUA	Total
1985-1989				1				1
1990-1994					2			2
1995-1999	1		2	3	3		1	10
2000-2004			1		11	1	1	14
2005-2009		6			11	1		18
2010-2014		20			8			28
2015-2016		10			2	2		14

Outro tipo de material que impulsionou a indústria de reciclagem foram as baterias de Pb-ácido utilizadas no setor automotivo. Devido ao

desenvolvimento tecnológico, o consumo de baterias se tornou elevado. Entretanto, devido a leis e sanções impostas por órgãos regulamentadores considerando-se aspectos ambientais, o descarte incorreto dessas baterias passou a ser proibido.¹²

Durante o processo de reciclagem das baterias, metais ou minérios é gerado um subproduto denominado escória. Esse tipo de resíduo representa um risco ambiental, pois é gerado em larga escala e deve ser descartado em aterros controlados e certificados devido à sua elevada toxicidade e reatividade.¹³ Sua composição varia conforme o processo de reciclagem, podendo conter Fe, S, Si e Na. Ademais, para o setor de reciclagem de baterias, a determinação de Pb é essencial pois atua como um indicativo da eficiência do processo de fundição e da periculosidade dos rejeitos no final do processamento.^{12,13}

O processo de reciclagem desses materiais possibilita sua reintrodução no setor industrial, que muitas vezes os utilizam para construções de catalisadores de carros, componentes eletrônicos, novos equipamentos industriais e produção de novas baterias. Desse modo, é de extrema importância a determinação da composição elementar desses materiais, visto que a presença de contaminantes pode afetar o desempenho do produto final. Para materiais cerâmicos, a presença de contaminantes pode afetar a dureza do material. Em baterias, é possível que causem mal funcionamento, levando a uma menor vida útil. Também, é importante a determinação de contaminantes uma vez que esses produtos são descartados e esses elementos podem ser lixiviados para solos e lençóis freáticos.

3.2 – Procedimentos de preparo de amostra

Devido à elevada resistência química e térmica, minérios, óxidos, cerâmicas e outros materiais inorgânicos necessitam, em geral, de um procedimento agressivo de preparo de amostra para posterior análise química.

Geralmente, o preparo de amostra é dificultado porque os procedimentos requerem o uso de reagentes perigosos para o meio ambiente e ao analista.

3.2.1 – Procedimentos de preparo de amostra para decomposição de compostos refratários

A decomposição de compostos inorgânicos, além de todas as condições de segurança necessárias, se torna demorada, com procedimentos que podem durar de horas até dias para serem concluídos.¹⁴ Com o uso de frascos fechados, é possível reduzir o tempo de digestão drasticamente, porém, muitas vezes ainda se torna necessário o uso de reagentes como HF para digestão completa do material.

Matusiewicz¹⁴ comparou procedimentos de digestão ácida de materiais cerâmicos como alumina (Al_2O_3), nitreto de alumínio (AlN), nitreto de boro (BN) e nitreto de silício (Si_3N_4) usando bombas de digestão com aquecimento convencional e aplicando radiação micro-ondas. Para isso, foram digeridos 100 mg de cada tipo de material com as seguintes misturas ácidas: i) 3 mL de HCl com 2 mL de H_2SO_4 , ambos concentrados, para digerir amostras de Al_2O_3 , ii) 3 mL de HNO_3 concentrado para digerir amostras de AlN e iii) 3 mL de HF 40% v v⁻¹ com 0,5 mL de H_2O_2 30% v v⁻¹ para digerir amostras de BN e Si_3N_4 . Os procedimentos avaliados resultaram na decomposição completa das amostras, com diminuição significativa no tempo de preparo de amostras quando o procedimento com radiação micro-ondas foi empregado. A determinação de Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Na e Zn foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) e evidenciou eficiências similares para os procedimentos avaliados. Também é importante ressaltar que a digestão de AlN foi completa somente com o uso de HNO_3 concentrado.

Al-Harashseh e colaboradores¹⁵ desenvolveram um procedimento de preparo de amostras para decomposição de minérios de enxofre. A utilização

de HNO_3 14 mol L^{-1} como mistura ácida resultou na digestão parcial das amostras. Para a digestão completa, foi necessário o uso de 10 mL de HNO_3 concentrado, 5 mL de HCl concentrado e 5 mL de HF 40 % v v^{-1} para digerir 200 mg de amostra. Ácido bórico foi adicionado ao final do procedimento para evitar a precipitação de fluoretos. A determinação de 12 elementos em materiais de referência certificados por ICP OES indicou que o método apresentava elevada precisão e exatidão.

O desenvolvimento de estratégias de preparo de amostra para catalisadores foi estudado por Niemelä e colaboradores¹⁶ e por Szymczycha-Madeja e Mulak¹⁷. O primeiro grupo comparou procedimentos de digestão envolvendo radiação micro-ondas com o uso de 2 mL de HNO_3 concentrado e 6 mL de HCl concentrado e também com a adição de 0,1 mL de HF 40 % v v^{-1} para digestão de 100 mg de amostra para determinação de Pd, Pt, Rh e Pb. Os pesquisadores verificaram que para ambos os procedimentos a digestão da amostra foi incompleta, apesar de boa concordância obtida entre os teores determinados e os teores certificados para materiais de referência certificados. De modo a avaliar a composição elementar do resíduo, esse foi digerido com 4 mL de HNO_3 concentrado e 4 mL de HF 40 % v v^{-1} , revelando que Al e Si eram os componentes majoritários. O segundo grupo comparou procedimentos de digestão assistidos por radiação micro-ondas com sistemas abertos para determinação de 15 elementos. O procedimento que resultou em melhores resultados de recuperação foi o que envolveu a adição de 3 mL de HCl concentrado, 7 mL de HNO_3 concentrado e 3 mL de H_2O_2 30% v v^{-1} para digestão de 100 mg de amostra de catalisador com o uso de radiação micro-ondas, resultando na digestão completa do material.

Lewis e Beautement¹⁸ analisaram diferentes amostras de escória de fundição de Pb, de modo a caracterizar quimicamente a composição desse material e otimizar o processo industrial. Para isso, 200 mg de cada amostra de escória foi submetida a um procedimento de digestão ácida e foram determinados

os elementos As, Al, Ca, Fe, Pb, S, Si, Sb, Sn, Na e Zn por técnicas de plasma induzido. Os pesquisadores determinaram concentrações de 9,2% m m⁻¹ para Pb, indicando que o procedimento de fundição poderia ser melhorado. Também foi determinado aproximadamente 9% m m⁻¹ de Si nas amostras. De Andrade Lima e Bernardez¹⁹ avaliaram a composição química de amostras de escória obtidas em Santo Amaro, Bahia, Brasil. Apesar das digestões ácidas não serem completas mesmo com o uso de HNO₃, HCl, HClO₄ e HF, foi determinado 4,06% m m⁻¹ de Pb nas amostras de escória após análise por técnicas de plasma induzido.

Outra possível alternativa ao uso de ácidos agressivos é a utilização de soluções alcalinas para a decomposição de materiais que contém silicatos. Conforme demonstrado por Cai e colaboradores²⁰, um procedimento de digestão alcalina assistida por radiação micro-ondas é suficiente para a decomposição de compostos refratários, como caulim e quartzo para a determinação de Fe₂O₃. Digestões completas foram obtidas quando se optou por utilizar NaOH e KOH para digestão de 100 mg de amostra. Após otimização das condições experimentais foi possível digerir completamente quatro amostras de referência e seis amostras reais em um tempo de 210 s, o que torna a digestão alcalina uma alternativa aos procedimentos convencionais de digestão ácida e fusão para a decomposição de materiais refratários. Contudo, deve-se tomar cuidado com a hidrólise dos elementos em solução e com a acidificação da solução antes da análise por técnicas espectroanalíticas.

Alternativamente à digestão por via úmida, procedimentos de preparo de amostra utilizando fusão também são empregados para decomposição de materiais refratários. Alguns fundentes comumente utilizados como hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio e peróxido de sódio foram comparados em diversas proporções para a decomposição de minérios em um cadinho de coríndon por Lu e colaboradores²¹. Utilizando um forno de micro-ondas para uso não laboratorial operando com uma potência de 600 W, a eficiência da decomposição foi calculada a partir dos resultados de recuperação

dos elementos Be, Cr, Fe, Ti, Mo e W. Apesar de atingir temperaturas de até 200 °C, os pesquisadores notaram que a reação de decomposição não se completava e que, ao adicionar um pedaço de papel filtro umedecido ao sistema, a energia liberada pela reação da água com o fundente era suficiente para complementar a reação de fusão das amostras. A mistura de fundentes que apresentou os melhores resultados de recuperação foi de peróxido de sódio e carbonato de sódio (3:1 em massa).

A digestão assistida por radiação micro-ondas e fusão são estratégias comumente utilizadas para decomposição de materiais. Alguns outros estudos sobre preparo de amostras para materiais inorgânicos são mostrados na Tabela 3.2, contudo, é possível verificar que o uso de ácidos inorgânicos diluídos ainda não foi sistematicamente avaliado para digestão dessas amostras.

Tabela 3.2 – Procedimentos de decomposição de materiais refratários.

Amostra	Mistura digestora	Método instrumental	Referência
Minérios	HNO ₃ :HF (10:1) BO ₂ Li:LiBr	MIP OES, ICP OES e ICP-MS	22
Alumina	H ₂ SO ₄ :HF (1:1) Ca ₃ (BO ₃) ₂	Fotômetro de chama INAA	23
Cerâmicas	HNO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄ , HF, H ₂ O ₂ Li ₂ B ₄ O ₇ , Na ₂ CO ₃ + Na ₂ B ₄ O ₇	ICP OES	24
Materiais geológicos	HF:HClO ₄ (1:1), HF:HClO ₄ :HNO ₃ (1,5:1:1) e HF:H ₂ SO ₄ (1:1)	ICP-MS	25
Catalisadores automotivos	HNO ₃ :HCl:HClO ₄ (1:1:1)	ICP-MS	26
Materiais geológicos	HF:HClO ₄ (1:1)	FAAS	27
ZrO ₂	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /HCl/HF	ICP OES e ICP-MS	5
ZrO ₂	H ₂ SO ₄ + (NH ₄)SO ₄	ICP OES	28

3.2.2 – Destilação abaixo do ponto de ebulição (*sub-boiling*) de ácidos inorgânicos

A qualidade dos reagentes utilizados nos procedimentos de preparo de amostras é de extrema importância, porque contaminações podem ocorrer de diversas fontes. Como estratégias para purificação de reagentes, a destilação convencional, a destilação isotérmica e a destilação *sub-boiling* foram desenvolvidas. A destilação convencional é aplicada para purificação de diversos solventes, contudo, o aquecimento não controlado pode levar a formação de bolhas e aerossóis, que são carregados pelo sistema de destilação, contaminando o ácido purificado.²⁹

Nesse contexto, a destilação isotérmica foi proposta e possibilita melhor controle das condições da destilação. Para isso, uma substância com elevada pressão de vapor à temperatura ambiente, como é o caso do HCl, pode ser posicionada próxima a um recipiente contendo água desionizada. Dentro de um recipiente selado, o vapor do ácido será absorvido pela água até que o equilíbrio de vapor seja atingido.^{30,31} Esse procedimento foi estudado para purificação de HCl e concentrações abaixo de 10 ng mL⁻¹ foram obtidas para As, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb and Zn no ácido purificado.³¹ Contudo, esse procedimento está sujeito à volatilidade do reagente e pode se tornar demorado.

Proposto por Kuehner e colaboradores¹⁰ o uso de radiação infravermelha permite a purificação de ácidos inorgânicos como HNO₃, HCl, HClO₄, H₂SO₄ e HF. Esse arranjo consiste na vaporização lenta da superfície do líquido, que será condensado em um dedo frio. O aquecimento brando do ácido evita a formação de bolhas e aerossóis que podem ser fontes de contaminação. Além disso, a escolha do material do destilador e do recipiente também é importante porque podem ocorrer contaminações do material para a solução.³²⁻³⁶

Além da pureza do ácido produzido, a taxa de produção do ácido também é importante e está relacionada com a temperatura na qual a destilação é

conduzida. Por sua vez, essa temperatura está relacionada com o valor de potência utilizado no programa de destilação. Monticelli e colaboradores³⁷ estudaram detalhadamente a destilação *sub-boiling* e concluíram que um aumento de temperatura até 82 °C para a destilação de HNO₃ e HCl aumentou o volume de ácido produzido, contudo a pureza do ácido não foi afetada. Entretanto, os autores notaram uma queda de acidez para o HNO₃ quando essa temperatura foi utilizada e concluíram que esse efeito está relacionado com a degradação térmica desse reagente.

Capítulo 4

MATERIAL E MÉTODOS

4 – MATERIAL E MÉTODOS

4.1 – Amostras inorgânicas

Vinte e duas amostras inorgânicas classificadas de A1 até A22 foram avaliadas. Essas amostras foram moídas com o auxílio de um almofariz de porcelana e pistilo até atingirem granulometria menor que $500\ \mu\text{m}$, que foi aferida com o uso de uma peneira granulométrica. A relação das amostras inorgânicas utilizadas está descrita na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Codificação das amostras inorgânicas.

Codificação	Amostra
A1	Fluoreto de alumínio (AlF_3)
A2	Alumina
A3	Bauxita
A4	Óxido de Zn (ZnO)
A5	Calcita
A6	Cerâmica
A7	Catalisador de Fe_2O_3
A8	Feldspato
A9	Caulim
A10	Resíduo de recuperação hidrometalúrgica de Zn
A11	Sulfato de chumbo (PbSO_4)
A12	Areia
A13	Zeólita
A14	Sulfeto de Zn (ZnS)
A15	Zircônia (ZrSiO_4)

A16	Catalisador de Pd
A17	Catalisador de Pd
A18	Catalisador de Rh
A19	Catalisador de Ru
A20	Fosfato de rocha
A21 e A22	Escória de fundição de Pb

4.2 – Reagentes e soluções padrão

Todos os frascos foram deixados imersos em um banho de ácido nítrico 10% v v⁻¹ durante um período de 24 h, seguido por posterior lavagem com água desionizada e secos em uma capela de fluxo laminar (Veco, Campinas, São Paulo, Brasil) a temperatura ambiente. O ácido nítrico (Synth, Diadema, São Paulo, Brasil) utilizado nos experimentos foi purificado através da destilação abaixo do ponto de ebulição em um sistema de destilação *sub-boiling* duoPUR[®] (Milestone, Sorisole, Itália). Peróxido de hidrogênio (Synth, Diadema, São Paulo, Brasil) foi utilizado na concentração 30% v v⁻¹.

A água desionizada foi obtida usando um sistema Milli-Q[®] Plus Total Water System (Millipore, Billerica, MA, EUA) com resistividade maior que 18,2 MΩ cm. Todas as soluções de calibração externa foram preparadas a partir de diluições de soluções estoques monoelementares contendo 1000 mg L⁻¹ dos elementos avaliados (Qhemis, Jundiaí, São Paulo, Brasil) em HNO₃ 0,14 mol L⁻¹.

4.3 – Preparo de amostras

4.3.1 – Procedimento de digestão ácida de amostras inorgânicas

Para obtenção dos valores de referência, cerca de 100 mg de amostra foi pesada diretamente em tubos fechados de PFA (Savillex, Eden Prairie, MN, EUA), em triplicata, em uma balança analítica (AY224, Shimadzu, Japão) e digeridas em bloco de aquecimento MA 4025/24PFA (Marconi, Piracicaba, São Paulo, Brasil). Como mistura ácida foram utilizados 5 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} (Synth) e 3 mL de HF 40% v v⁻¹ (Synth). As soluções foram aquecidas durante 3.5 h a 100 °C. Em seguida, 500 mg de H_3BO_3 (Synth) foi adicionado em cada frasco e a solução foi novamente aquecida por 30 min. Após atingir a temperatura ambiente, os digeridos foram diluídos para 50 mL com água ultrapura. O procedimento de digestão com HF em bloco de aquecimento foi adaptado de Sperança et al.³⁸ que utilizou mistura ácida similar para digestão de protetores solares e posterior determinação de Ti por ICP OES.

O procedimento de digestão assistido por radiação micro-ondas avaliado foi realizado em um forno de micro-ondas com câmara de reação única UltraWave® (Milestone), com frascos de digestão de PTFE, comportando um volume máximo de 15 mL. Gás nitrogênio 99,9% (White Martins-Praxair, Sertãozinho, São Paulo, Brasil) foi utilizado para pressurização do forno de micro-ondas até atingir a pressão de 40 bar. Quatro misturas ácidas foram avaliadas: i) 5 mL de HNO_3 14,0 mol L^{-1} , ii) 5 mL de HNO_3 7,0 mol L^{-1} , iii) 5 mL de HNO_3 4,0 mol L^{-1} e iv) 5 mL de HNO_3 2,0 mol L^{-1} , conjuntamente com adição de 3 mL de H_2O_2 30% v v⁻¹ em todas as soluções. O programa de digestão utilizado para digestão das amostras inorgânicas está descrito na Tabela 4.2. Todos os digeridos foram diluídos para 50 mL com água ultrapura após a digestão.

O uso de um forno de micro-ondas com câmara de reação única possibilita que a distribuição da temperatura durante a digestão seja homogênea, o que possibilita a digestão de amostras diferentes com diversas misturas ácidas durante a mesma rodada de digestão, o que é uma limitação para os fornos de micro-ondas tradicionais.

Tabela 4.2 – Programa de aquecimento utilizado para a digestão das amostras inorgânicas.

Temperatura (°C)	Rampa (min)	Patamar (min)	Potência aplicada (kW)
120	5,0	5,0	1,5
180	5,0	5,0	1,5
210	5,0	5,0	1,5
230	10,0	10,0	1,5

Potência máxima: 1,5 kW; Pressão máxima suportada pelo equipamento: 200 bar.

4.3.2 – Procedimento para recuperação de ácido nítrico de digeridos

Digeridos de arroz que seriam descartados foram filtrados e armazenados em um frasco de vidro apropriadamente descontaminado. Após serem titulados com uma solução de NaOH padronizada, os digeridos foram misturados em proporções 1+1, 1+2, 1+3 e 1+4 v v⁻¹ com HNO₃ comercial (Synth) e submetidos a um programa de destilação em um destilador *sub-boiling* duoPUR[®] (Milestone). As misturas foram destiladas durante 1.5 h a 30% de potência, seguido por uma etapa de 30 min de resfriamento.

Visando avaliar o reuso do ácido nítrico recuperado, 500 mg de dois materiais de referência certificados, NIST 8414 (músculo bovino) e NIST 1570a (folhas de espinafre) foram digeridos utilizando 5 mL do ácido recuperado e 5

mL de H_2O_2 30% v v⁻¹ em um forno micro-ondas Ethos UP (Milestone) com o seguinte programa de aquecimento: i) 5 min de aquecimento até 140 °C ii) 5 min em 140 °C, iii) 10 min de aquecimento até 180 °C e iv) 10 min em 180 °C. Todos os digeridos foram diluídos para 50 mL com água ultrapura.

Um segundo estudo sobre a destilação de resíduos de digestão também foi conduzido, porém avaliando a possibilidade de pré-concentração do resíduo antes da etapa de destilação. Para isso, aproximadamente 1000 mL de digerido de amostras de escória de Pb foram aquecidos em uma chapa de aquecimento a 90 °C até que seu volume pudesse ser reduzido para cerca de 300 mL. Em seguida, o resíduo foi submetido ao mesmo procedimento de destilação descrito acima. Todas as soluções utilizadas foram tituladas antes e após a destilação com solução padronizada de NaOH (Synth).

4.4 – Instrumentação

As determinações elementares foram realizadas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente iCAP 7200 (Thermo Fischer Scientific) na configuração axial. Argônio 99,999% (White Martins-Praxair) foi utilizado como gás de purga, para geração e manutenção do plasma em todas as medidas realizadas.

Vinte e um elementos foram determinados por ICP OES nas amostras inorgânicas, sendo que Si foi determinado somente nos digeridos obtidos a partir do uso da mistura ácida contendo HF. Ao todo, 16 elementos foram determinados nas soluções avaliadas nas etapas de recuperação do ácido dos digeridos por ICP OES e por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Medidas por ICP-MS foram efetuadas usando o equipamento Agilent 7800 Quadrupole ICP-MS (Agilent Technologies, Tóquio,

Japão). Os parâmetros operacionais utilizados em todas as análises são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Condições operacionais utilizadas no ICP OES iCAP 7200 e ICP-MS Agilent 7800.

Parâmetro	Condição operacional	
	ICP OES	ICP-MS
Potência de radiofrequência aplicada (kW)	1,20	1,55
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	12	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,5	1,0
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,50	1,00
Câmara de nebulização	Ciclônica	Duplo passo
Nebulizador	Concêntrico	Mira-mist
Número de replicatas	3	3
Analito	Linha de emissão (λ/nm)	Isótopo (m/z)
As	-	75
Al	167,079 (I)	27
Ca	184,006 (I)	44
Cd	-	111
Co	228,616 (I)	59
Cu	324,754 (I)	63
Cr	238,563 (I)	-
Fe	259,940 (I)	56
K	766,490 (I)	-
Mg	279,553 (I)	24
Mn	259,373 (I)	55
Na	588,995 (I)	23

Ni	231,604 (I)	-
P	177,495 (I)	31
Pb	216,999 (I)	208
Pd	340,458 (I)	-
Ru	240,272 (I)	-
Rh	343,489 (I)	-
S	180,731 (I)	-
Se	-	78
Si	212,412 (I)	-
Sr	-	88
Sn	189,989 (I)	-
V	-	51
Zr	339,198 (I)	-
Zn	202,548 (I)	66

(I) Linha de emissão atômica (II) Linha de emissão iônica

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 – RESULTADOS

5.1 – Parâmetros analíticos de medições por ICP OES

Inicialmente, ao menos três linhas de emissão diferentes foram monitoradas para cada analito antes da otimização do método. Como as concentrações variavam significativamente para cada amostra analisada, foram selecionadas linhas de emissão isentas de interferência espectral e que proporcionaram os menores valores de desvio padrão relativo (RSD). Limites de quantificação (LOQ) foram calculados a partir do desvio padrão relativo de dez réplicas autênticas de soluções do branco analítico. As linhas de emissão selecionadas, os coeficientes de regressão linear (R^2), as inclinações das retas (*slope*) e os limites de quantificação são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Parâmetros analíticos para Al, Ca, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Ru, S, Si, Sn, Zr e Zn. Valores de LOQ em mg kg^{-1} .

Elemento (λ/nm)	Preparo de amostra														
	$\text{HNO}_3:\text{HF}$			HNO_3 14 mol L^{-1}			HNO_3 7,0 mol L^{-1}			HNO_3 4,0 mol L^{-1}			HNO_3 2,0 mol L^{-1}		
	Slope	R^2	LOQ	Slope	R^2	LOQ	Slope	R^2	LOQ	Slope	R^2	LOQ	Slope	R^2	LOQ
Al (396,152)	19629	0,9998	507	19829	0,9994	220	19629	0,9990	77	12170	0,9996	56	12165	0,9999	49
Ca (422,673)	59087	0,9958	269	72911	0,9991	189	85020	0,9998	150	42524	0,9995	138	42549	0,9990	121
Cu (324,754)	18738	0,9997	110	19970	0,9993	41	20006	0,9996	33	14959	0,9999	34	14986	0,9993	7
Cr (283,563)	15334	0,9991	24	8390	0,9994	21	9022	0,9990	23	15781	0,9998	21	16112	0,9991	10
Fe (238,204)	6427	0,9993	211	6641	0,9990	58	6751	0,9993	22	5311	0,9998	33	5310	0,9999	20
K (766,490)	94647	0,9999	159	102003	0,9993	156	89427	0,9996	144	73983	0,9990	22	78294	0,9997	73
Mg (279,553)	207197	0,9952	40	203909	0,9997	33	185328	0,9989	13	175540	0,9995	12	193170	0,9995	10
Mn (259,373)	37117	0,9973	27	35491	0,9986	19	33161	0,9994	5	31084	0,9992	16	30982	0,9993	2
Na (818,326)	2708	0,9999	446	3350	0,9996	346	3345	0,9995	343	1927	0,9991	298	1919	0,9990	288
Ni (221,647)	4987	0,9991	29	4628	0,9994	18	4911	0,9997	13	4857	0,9999	15	4759	0,9995	15
P (178,284)	148	0,9999	233	126	0,9999	232	108	0,9999	218	103	0,9994	193	102	0,9994	196
Pb (220,353)	870	0,9998	58	560	0,9994	57	531	0,9996	48	817	0,9998	34	818	0,9998	29
Pd (363,470)	3247	0,9999	412	1957	0,9994	203	1978	0,9996	137	3871	0,9998	127	3851	0,9999	59
Pt (214,423)	1144	0,9997	33	1155	0,9998	34	1092	0,9996	31	1002	0,9999	26	1087	0,9998	21
Ru (240,742)	2239	0,9997	53	2126	0,9997	38	1841	0,9993	39	1391	0,9998	34	1293	0,9996	32
Rh (343,489)	2494	0,9997	66	3950	0,9994	54	3685	0,9998	53	3292	0,9997	54	3273	0,9999	32
S (182,034)	155	0,9999	107	153	0,9999	92	175	0,9999	72	119	0,9994	50	118	0,9999	50
Si (251,611)	3183	0,9998	3690	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Sn (189,989)	320	0,9991	32	315	0,9995	30	308	0,9998	28	317	0,9999	24	302	0,9997	21
Zr (343,823)	27450	0,9995	29	21836	0,9992	23	23783	0,9991	11	31534	0,9999	13	31970	0,9994	5
Zn (213,856)	6891	0,9946	169	9321	0,9994	80	7780	0,9991	71	7792	0,9997	50	9041	0,9999	49

NA: não se aplica.

Para a maioria dos elementos avaliados, o uso de misturas ácidas diluídas proporcionou menores valores de LOQ. Ou seja, menores quantidades de reagentes implicam em melhor controle do branco analítico e, conseqüentemente, menores valores de LOQ. Além disso, o processo de nebulização também é afetado pela acidez da solução e isso influencia na robustez do plasma, afetando os valores de limites de detecção (LOD) e LOQ, como descrito por Stewart e Olesik.³⁹ Os parâmetros analíticos para Si só foram obtidos no procedimento de referência, i.e., digestão com HF em bloco de aquecimento.

5.2 – Decomposição assistida por radiação micro-ondas de amostras de inorgânicas

5.2.1 – Digestão completa das amostras inorgânicas

Visando avaliar a eficiência de digestões de amostras inorgânicas com misturas ácidas mais brandas, um procedimento de digestão em bloco de aquecimento foi adotado para obtenção dos valores de referência após digestão completa dessas amostras. O uso de misturas ácidas contendo HNO₃ e HF é difundido na literatura como alternativa para a digestão de materiais inorgânicos.^{15,17,40-42} Contudo, o procedimento de referência foi ineficaz para digestão completa das amostras A1 (AlF₃), A2 (Al₂O₃), A3 (bauxita), A11 (PbSO₄), A16 e A17 (catalisadores de Pd).

Além disso, para as amostras A5 (calcita), A18 (catalisador de Rh), A19 (catalisador de Ru) e A20 (fosfato de rocha), o uso de HNO₃ 14 mol L⁻¹ e H₂O₂ 30% v v⁻¹ em forno de micro-ondas foi eficaz para digestão completa das amostras sem o uso de HF. Desse modo, a digestão em bloco de aquecimento não

foi aplicada para essas quatro amostras. Os valores de referência obtidos para 21 elementos em 16 amostras inorgânicas estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Concentrações determinadas (mg kg^{-1} , média \pm desvio padrão, $n = 3$) em 16 amostras inorgânicas usando o procedimento de referência com HF (A4, A6-A10, A12-A15, A21 e A22) em bloco de aquecimento e HNO_3 14 mol L^{-1} (A5 e A18-A20) em forno micro-ondas por ICP OES.

Elemento (λ/nm)	Amostras													
	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A12	A13	A14	A15	A18	A19	A20
Al (396,152)	3592 \pm 130	<220	133620 \pm 3879	60048 \pm 1410	68299 \pm 1939	167831 \pm 7722	16734 \pm 170	4903 \pm 196	153565 \pm 3716	13164 \pm 542	3826 \pm 274	<220	<220	<220
Ca (422,673)	1986 \pm 123	225003 \pm 6374	2990 \pm 239	24908 \pm 781	6102 \pm 119	520 \pm 31	58834 \pm 1696	<269	<269	<269	112 \pm 2	<189	<189	<189
Cu (324,754)	2823 \pm 132	<41	<110	<110	<110	<110	9114 \pm 106	<110	<110	8689 \pm 223	<110	<41	<41	<41
Cr (283,563)	<24	<21	<24	4048 \pm 187	<24	<24	<24	<24	<24	<24	<24	<21	<21	<21
Fe (259,940)	63828 \pm 1204	<58	4962 \pm 398	87370 \pm 5015	5926 \pm 97	3320 \pm 96	190065 \pm 2639	<211	<211	63389 \pm 1687	<211	<58	<58	<58
K (766,940)	2780 \pm 76	<156	20350 \pm 1598	4048 \pm 187	32506 \pm 412	20578 \pm 500	9457 \pm 125	<159	4301 \pm 148	3518 \pm 86	<159	<156	<156	<156
Mg (280,270)	1739 \pm 60	2406 \pm 12	555 \pm 29	<40	<40	793 \pm 44	1713 \pm 45	<40	<40	<40	<40	<33	<33	<33
Mn (257,610)	2029 \pm 29	<19	<27	<27	<27	<27	9911 \pm 510	<27	<27	<27	<27	<19	<19	<19
Na (588,995)	826 \pm 25	<346	10748 \pm 877	<446	2269 \pm 139	470 \pm 37	1135 \pm 29	<446	121406 \pm 4480	<446	<446	406 \pm 5	3263 \pm 328	<346
Ni (221,647)	<29	<18	<29	2373 \pm 195	<29	<29	<29	<29	<29	<29	<29	<18	<18	<18
P (178,284)	<233	254 \pm 3	334 \pm 26	<233	<233	3260 \pm 109	1725 \pm 44	<233	<233	354 \pm 1	<233	4527 \pm 359	367 \pm 6	<232
Pb (220,353)	33708 \pm 603	<57	<58	<58	<58	2724 \pm 133	34082 \pm 936	<58	<58	38052 \pm 1714	<58	<57	<57	<57
Pd (363,470)	<412	<412	<412	<412	<412	<412	<412	<412	<412	<402	<412	<412	<412	<412
Pt (214,423)	<33	<34	<33	<33	<33	<33	<33	<33	<33	<33	<33	<34	<34	<34
Ru (240,272)	<53	<38	<53	<53	<53	<53	<53	<53	<53	<53	<53	<38	13986 \pm 119	<38
Rh (343,489)	<66	<54	<66	<66	<66	<66	<66	<66	<66	<66	<66	14735 \pm 461	<54	<54
S (180,731)	18957 \pm 578	4084 \pm 185	<107	<107	<107	2724 \pm 133	34082 \pm 936	<107	<107	311675 \pm 10938	<107	<92	<92	<92
Si (251,611)	<3690	NA	316521 \pm 13118	<3690	278604 \pm 24403	236129 \pm 7857	46942 \pm 1724	434724 \pm 41888	154022 \pm 4307	<3690	<3690	NA	NA	NA
Sn (189,989)	<32	<30	<32	<32	<32	<32	<32	<32	<32	<32	<32	<30	<30	<30
Zr (343,828)	<29	<23	<29	<29	<29	<29	<29	<29	<29	<29	27252 \pm 840	<23	<23	<23
Zn (213,856)	335360 \pm 9619	<80	<169	<169	<169	<169	119742 \pm 2252	<169	<169	322408 \pm 9657	<169	<80	<80	<80

NA: Não se aplica

Devido à grande diversidade de amostras inorgânicas avaliadas, alguns elementos como Cu, Cr, Mn, Ni, Rh, Ru e Zr foram detectados somente em algumas amostras. Cobre só foi detectado nas amostras A4 (ZnO), A10 (resíduo de processo hidrometalúrgico) e A14 (ZnS). Manganês só foi detectado nas amostras A4 e A10. Enxofre foi detectado nas amostras A4, A5 (calcita), A9 (caulim), A10, A14, A21 e A22 (escórias de Pb). Zinco só foi detectado nas amostras A4, A10 e A14. Existe similaridade na composição elementar entre as amostras A4, A10 e A14 porque são provenientes de um processo hidrometalúrgico para recuperação de Zn.⁴³

Crômio foi detectado nas amostras A7 (catalisador de Fe₂O₃), A21 e A22 e Ni somente na amostra A7. Crômio é comumente utilizado para o desenvolvimento de novos catalisadores⁴³ e, devido à alta toxicidade de Cr (VI), estudos buscam alternativas para substituir esse metal por outros elementos, como é o caso do Ni.⁴⁵ Além disso, Rh, Ru e Zr só foram detectados nas amostras A18, A19 e A15, respectivamente. Ferro, Na e S são elementos comumente encontrados em amostras de escória de Pb em elevadas concentrações.^{18,19,46,47} Em contrapartida, Sn somente foi determinado nas duas amostras de escória de Pb avaliadas.

5.2.2 – Procedimento de digestão de amostras inorgânicas utilizando ácido nítrico concentrado e diluído

A possibilidade da utilização de ácido nítrico concentrado e diluído, sem a adição de ácido fluorídrico, para a digestão de materiais inorgânicos foi avaliada. As concentrações obtidas após digestões parciais foram comparadas com os valores obtidos utilizando o procedimento de referência (digestão em bloco de aquecimento com HF ou com o uso de

HNO₃ 14 mol L⁻¹ em forno micro-ondas – conforme Tabela 5.2). Devido à grande variabilidade nas matrizes das amostras, os resultados obtidos foram avaliados individualmente para cada amostra de acordo com a solução do digerido obtido para cada procedimento (digestão completa ou parcial).

Quando o procedimento de referência foi adotado, a digestão completa foi obtida para dezesseis amostras (A4, A5-A10, A12-A15, A18-A22). Entretanto, digestões parciais foram observadas para todas as amostras quando HF não foi utilizado. As Figuras 5.1 e 5.2 mostram os resultados de recuperação calculados para os analitos utilizando HNO₃ 14, 7,0, 4,0 e 2,0 mol L⁻¹, comparativamente aos valores de referência mostrados na Tabela 5.2 que foram considerados como 100 % de recuperação.

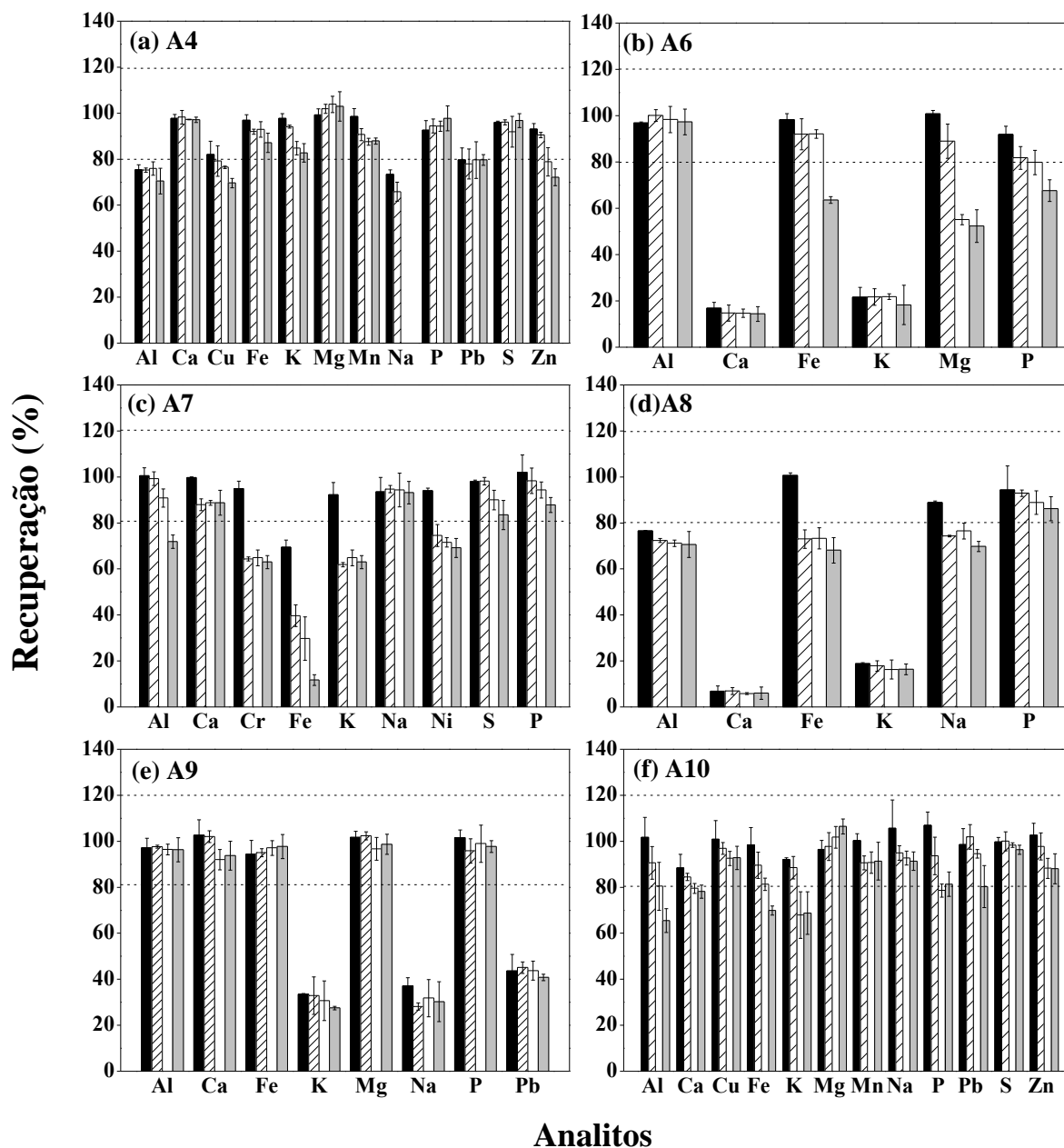


Figura 5.1 – Recuperações calculadas para os analitos nas amostras a) A4, b) A6, c) A7, d) A8, e) A9 e f) A10 para cada procedimento de preparo de amostra. Todos os analitos foram determinados por ICP OES (% , média \pm RSD, n = 3). (■) HNO₃ 14 mol L⁻¹; (traços transversais) HNO₃ 7,0 mol L⁻¹; (□) HNO₃ 4,0 mol L⁻¹ e (■) HNO₃ 2,0 mol L⁻¹.

Para a amostra de óxido de zinco (Figura 5.1a), as recuperações variaram de 80 a 104% para Ca, Fe, K, Mg, Mn, P e S para todos os

procedimentos avaliados. Para Cu e Zn, recuperações quantitativas foram obtidas somente para o uso de HNO_3 14 e 7,0 mol L^{-1} , respectivamente. Para Al e Na, valores abaixo de 80% foram observados para todos os procedimentos avaliados. Recuperações entre 78 a 80% foram obtidas para Pb. Para Na, não foi possível a detecção desse elemento nos digeridos obtidos a partir do uso de soluções de HNO_3 4,0 e 2,0 mol L^{-1} .

Devido à complexidade da matriz, diferentes estratégias foram aplicadas para a digestão de amostras de cerâmica, como fusão e decomposição utilizando ácidos como HF, H_2SO_4 e H_3PO_4 .⁴⁸ Desse modo, a amostra de cerâmica avaliada (Figura 5.1b) apresentou recuperações entre 80 a 101% para Al (em todos os procedimentos avaliados), Fe e P (para HNO_3 14, 7,0 e 4,0 mol L^{-1}) e Mg (para HNO_3 14 e 7,0 mol L^{-1}). Recuperações para Ca e K estavam abaixo de 30% para todos os procedimentos avaliados. Os baixos valores de recuperação podem ter sido obtidos por causa da ineficiência da remoção desses elementos da matriz com o uso de HNO_3 e H_2O_2 .

Para a amostra de catalisador de Fe_2O_3 (Figura 5.1c) os valores de recuperação variaram de 84 a 102% para Ca, Na, S e P para todos os procedimentos avaliados. Recuperações adequadas foram obtidas para Cr, K e Ni somente quando HNO_3 14 mol L^{-1} foi utilizado, entretanto, os resultados de recuperação obtidos para esses elementos nos outros procedimentos avaliados indicam que a concentração ácida não influenciou significativamente o valor calculado de recuperação porque as recuperações são próximas. Valores abaixo de 80% foram observados para Al quando HNO_3 2,0 mol L^{-1} foi utilizado e para Fe em todos os procedimentos.

A amostra de feldspato (Figura 5.1d) apresentou resultados de recuperações entre 86 e 94% para P em todos os procedimentos avaliados. Para Fe e Na, somente o uso de HNO_3 14 mol L^{-1} gerou resultados de 101 e

89 %, respectivamente. Cálcio e K tiveram recuperações entre 6 e 19 %, indicando que até mesmo o uso de HNO_3 concentrado não foi eficaz para remoção desses elementos. Para Al, as recuperações variaram entre 71 e 77 %.

Recuperações entre 92 e 103 % foram encontradas para Al, Ca, Fe, Mg e P na amostra de caulim (Figura 5.1e), indicando que até mesmo a solução de HNO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi eficaz para remoção desses elementos. Recuperações entre 28 e 45 % foram encontradas para K, Na e Pb em todos os procedimentos avaliados.

Doze elementos foram determinados em um resíduo de recuperação hidrometalúrgica de Zn (Figura 5.1f). Recuperações satisfatórias de Cu, Mg, Mn, Na, Pb, S e Zn foram calculadas para todos os procedimentos avaliados. Os valores de recuperações para Al, Ca, Fe, K, P e Pb diminuíram com a diminuição da acidez da mistura ácida, sendo menores que 80 % para Al, Fe e K quando HNO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado.

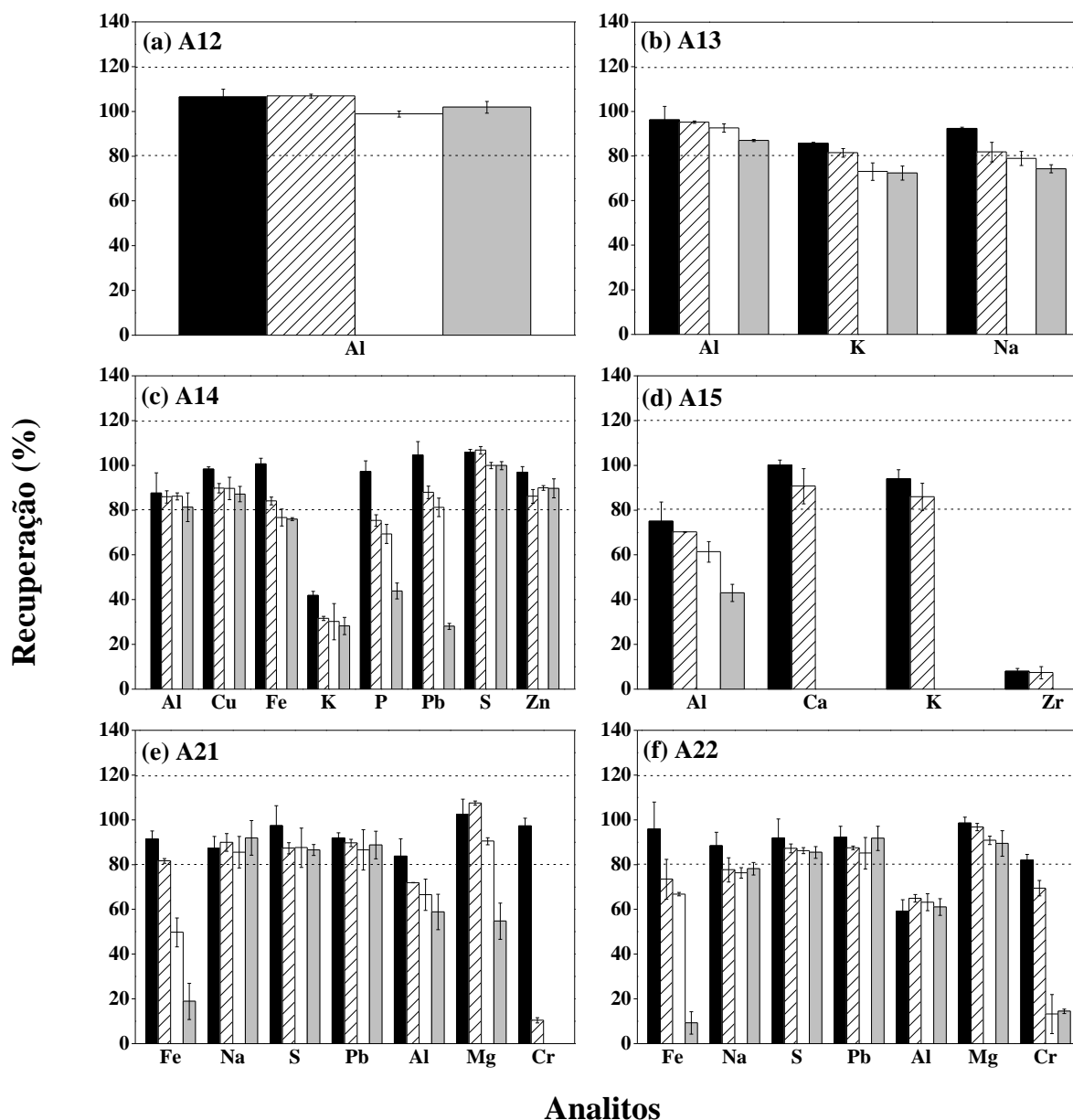


Figura 5.2 – Recuperações calculadas para os analitos nas amostras a) A12, b) A13, c) A14, d) A15, e) A21 e f) A22 para cada procedimento de preparo de amostra. Todos os analitos foram determinados por ICP OES (% , média \pm RSD, n = 3). (■) HNO₃ 14 mol L⁻¹; (traços transversais) HNO₃ 7,0 mol L⁻¹; (□) HNO₃ 4,0 mol L⁻¹ e (■) HNO₃ 2,0 mol L⁻¹.

Para a amostra de areia avaliada (Figura 5.2a), somente o elemento Al foi determinado, com recuperações entre 99 e 106 %, indicando

que esse elemento foi efetivamente removido mesmo em matrizes ricas em Si, como areias. Para a amostra de zeólita (Figura 5.2b) somente Al, K e Na foram determinados. Recuperações entre 87 e 96% foram encontradas para Al em todos os procedimentos avaliados. Contudo, recuperações quantitativas de K e Na foram encontradas somente após a digestão com HNO_3 14 e 7,0 mol L^{-1} . Ademais, para esses dois elementos, recuperações entre 72 e 79 % foram determinadas quando HNO_3 4,0 e 2,0 mol L^{-1} foram utilizados.

Para a amostra de ZnS (Figura 5.2c), resultados de recuperação entre 81 e 107 % foram determinados para Al, Cu, S e Zn em todos os procedimentos avaliados. Para P, somente o uso de HNO_3 14 mol L^{-1} proporcionou uma recuperação de 97 %. Resultados entre 76 e 101 % foram encontrados para Fe e 81 e 105 % para Pb (com exceção de HNO_3 2,0 mol L^{-1} , que apresentou recuperação de 28%). Ademais, recuperações entre 28 e 42 % foram encontradas para K nos procedimentos avaliados.

As digestões da amostra de zircônia (Figura 5.2d) proporcionaram recuperações aceitáveis para Ca e K quando HNO_3 14 e 7,0 mol L^{-1} foram avaliados, contudo, o uso de soluções ácidas mais diluídas não foi efetivo para remoção quantitativa desses elementos. Para Al, as recuperações variaram de 43 a 75 %. Zircônia é comumente conhecida como um material com elevada resistência química,⁴⁹ portanto requer o uso de condições drásticas de preparo de amostra^{50,51}, o que pode explicar os baixos valores de recuperação encontrados para Zr.

Para as amostras de escória de fundição de Pb (Figuras 5.2e,f) recuperações quantitativas foram obtidas para Fe utilizando HNO_3 14 mol L^{-1} para ambas as amostras e HNO_3 7,0 mol L^{-1} para a amostra A21. Recuperações entre 76 e 92 % foram determinadas para Na em ambas amostras para os procedimentos avaliados. Além disso, valores entre 85 e 97

% de recuperação foram obtidos para S e Pb em ambas as amostras. Para Al e Cr, somente o uso de HNO_3 14 mol L^{-1} possibilitou a obtenção de recuperações quantitativas, com exceção de Al para a amostra A22. Para Mg, valores de recuperação entre 89 e 103 % foram obtidos para ambas as amostras, com exceção de 55 % quando HNO_3 2,0 mol L^{-1} foi utilizado para digestão da amostra A21. Entretanto, os procedimentos testados não viabilizaram a determinação de Sn em ambas as amostras.

Digestões completas foram obtidas para as amostras A5 (calcita), A18 (catalisador de Rh), A19 (catalisador de Ru) e A20 (fosfato de rocha) utilizando procedimentos de digestão assistidos por radiação micro-ondas com os procedimentos avaliados. Desse modo, os valores de concentrações obtidos a partir da digestão com HNO_3 14 mol L^{-1} foram adotados como referência para os cálculos das recuperações utilizando HNO_3 7,0, 4,0 e 2,0 mol L^{-1} . Além disso, o uso de HNO_3 4,0 mol L^{-1} foi eficaz para digestão completa das amostras A5 e A20, e HNO_3 2,0 mol L^{-1} para a digestão completa da amostra A5. A Figura 5.3 mostra as recuperações calculadas para os elementos determinados utilizando HNO_3 7,0, 4,0 e 2,0 mol L^{-1} .

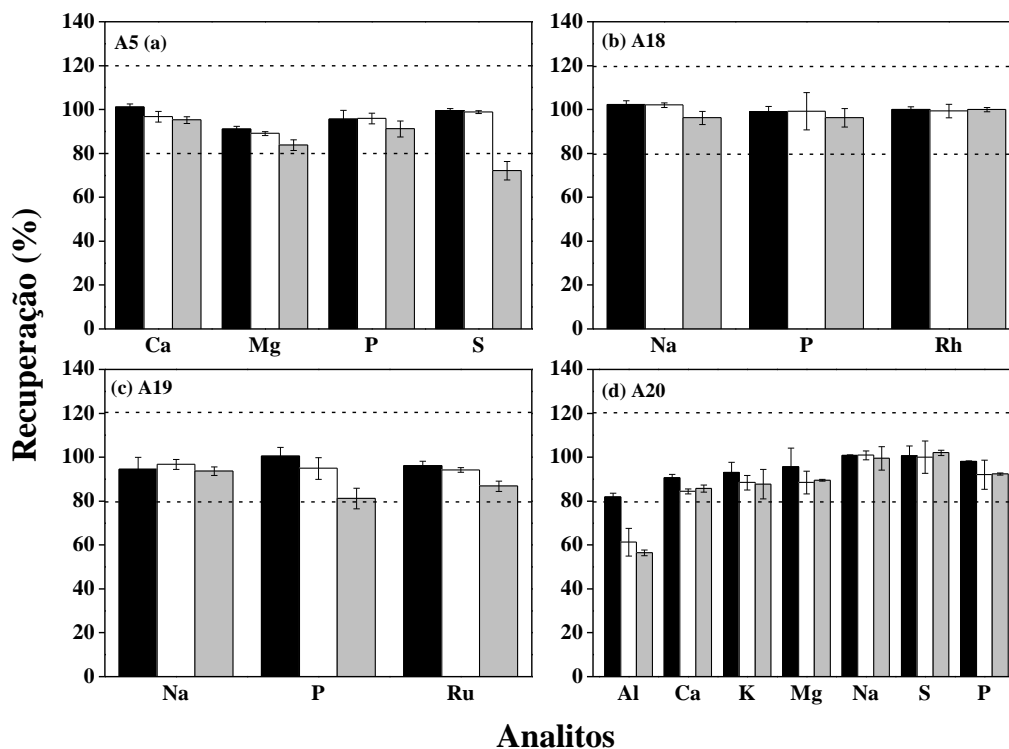


Figura 5.3 – Recuperações calculadas para os analitos nas amostras a) A5 b) A18, c) A19 e d) A20 para cada procedimento de preparo de amostra. Todos os analitos foram determinados por ICP OES (% , média \pm RSD, n = 3). (■) HNO₃ 7,0 mol L⁻¹; (□) HNO₃ 4,0 mol L⁻¹ e (▒) HNO₃ 2,0 mol L⁻¹.

A amostra de calcita (Figura 5.3a) é um mineral constituído por CaCO₃, que é o principal componente do calcário e mármore. Devido ao seu elevado conteúdo de Ca, o uso de grandes quantidades de HF para digestão desse material pode ocasionar a precipitação de fluoretos de Al, Ca e Mg.⁵⁰ Além disso, a liberação de CO₂ durante a reação de Ca²⁺ e F⁻ interfere no equilíbrio de dissociação do CaCO₃ quando frascos fechados são utilizados.⁵² Com o uso de HF em bloco de aquecimento, foi possível visualizar a presença de corpo de fundo, entretanto, a digestão foi completa com o uso de radiação micro-ondas com HNO₃ concentrado e H₂O₂. Recuperações entre 86 e 105 % foram obtidas para Ca, Mg, P e S para todos

os procedimentos avaliados, com exceção de S, quando HNO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi usado.

Para as amostras de catalisadores de Rh (Figura 5.3b) e Ru (Figura 5.3c), resultados quantitativos de recuperação foram obtidos para todos os analitos, em todos os procedimentos avaliados. Conforme demonstrado por da Silva e colaboradores,⁵³ amostras de fosfato de rocha foram digeridas usando HNO_3 diluído sem comprometer o desempenho analítico durante a produção de materiais para controle de qualidade. Desse modo, para a amostra de fosfato de rocha avaliada (Figura 5.3d), recuperações entre 80 a 102 % foram obtidas para Al, Ca, K, Mg, Na, S e P para todos os procedimentos avaliados, com exceção de Al quando utilizados HNO_3 $4,0$ e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Buscando compreender o motivo pelo qual seis amostras não foram completamente digeridas com o procedimento de referência, verificou-se que a decomposição de alumina (A2) depende criticamente da área superficial, da fase da amostra e da mistura ácida. Molnár e colaboradores⁵⁴ compararam diversos procedimentos de digestão assistidos por radiação micro-ondas para amostras de Al_2O_3 . Os autores concluíram que somente com o uso de H_3PO_4 concentrado foi possível obter a digestão completa dessas amostras. Além disso, alguns estudos observaram que o uso de H_2SO_4 também é necessário para a digestão de amostras de Al_2O_3 .^{14,23,54-}
56

Visando a decomposição de bauxita (A3), Zhang e colaboradores⁵⁷ reportaram que o preparo de amostras com HF e HNO_3 causou a precipitação de AlF_3 , resultando na presença de resíduos após a digestão. Isso também pode ter ocorrido para a amostra de PbSO_4 (A11), o que ocasionou a digestão parcial dessas amostras. Para as amostras de

catalisadores de Pd (A16 e A17), a digestão incompleta no método de referência pode ser explicada pela ausência de HCl na mistura digestora.^{16,26}

5.3 – Recuperação do HNO₃ de digeridos

Visando adequar os preceitos da Química Verde ao preparo de amostras, a possibilidade de recuperar o HNO₃ de digeridos foi avaliada por destilação *sub-boiling*. Digeridos de arroz foram filtrados, e titulados com solução padronizada de NaOH; indicando uma acidez de aproximadamente 0,8 mol L⁻¹. Esses digeridos foram misturados com ácido nítrico comercial em diferentes proporções e submetidos a um programa de destilação. A Tabela 5.3 apresenta os resultados das titulações das quatro misturas com o ácido comercial que foram avaliadas.

Tabela 5.3 – Acidez dos digeridos misturados com ácido comercial antes de depois da destilação *sub-boiling*.

Digerido + HNO ₃ Comercial v v ⁻¹	[H ⁺] Antes da destilação (mol L ⁻¹)	[H ⁺] Depois da destilação (mol L ⁻¹)
1+1	8,2	3,1
1+2	10,3	6,1
1+3	11,0	8,2
1+4	12,3	9,2

Nota-se que após a destilação *sub-boiling*, a acidez das soluções diminuiu e que, quanto mais diluído é o ácido destilado, ainda menor é a sua acidez final (para a mistura 1+4 v v⁻¹, a diminuição da acidez foi em torno

de 3 mol L⁻¹, sendo que para a mistura 1+1 v v⁻¹, essa diminuição foi na ordem de 5 mol L⁻¹, correspondendo a 25 e 61 % de redução, respectivamente). Isso indica que existe uma quantidade expressiva de água na solução final, reduzindo a acidez do ácido destilado.

Conforme o ácido está mais diluído, existe uma maior quantidade de água na solução, que será carregada na forma de vapor durante a destilação. Dessa maneira, aplicando-se os princípios da Lei de Raoult para um azeótropo de máximo ponto de ebulição (como é o caso do HNO₃), o aquecimento de uma solução ácida diluída proporcionará uma fase de vapor mais rica em água do que ácido. Quando o vapor condensa no dedo frio, o líquido coletado será mais diluído que a solução original. Caso esse vapor de água seja removido, a acidez da solução coletada aumentará gradualmente até atingir a acidez do azeótropo.⁵⁸

Outra possível fonte de perdas de acidez pode ser devido à formação de fumos de NO₂ causados por aquecimento excessivo. Esse processo se dá pela degradação térmica do HNO₃ e é facilmente detectável devido à coloração amarelada dos fumos, conforme discutido por Monticelli e colaboradores³⁷ que observaram a formação desses fumos quando aplicada uma temperatura de destilação do HNO₃ de 82 °C.

Após a destilação e titulação das misturas, essas soluções foram analisadas por ICP-MS visando determinar Al, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Pb, Zn e V nas soluções antes e após a destilação. Os resultados são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Concentrações de Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Pb, Zn e V (µg L⁻¹) determinadas nas misturas antes e depois da destilação *sub-boiling*.

Mistura	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	P	Pb	Zn	V
1+1 ^a	6310	23,8	507	5600	9,0	15430	4861	7,9	730	2,0
1+2 ^a	8570	18,3	383	3970	10,1	10740	3348	3,9	490	2,5
1+3 ^a	5530	573	2124	2070	2960	6740	10151	20,1	6200	2,4
1+4 ^a	8270	12,1	531	2130	11,1	5350	1759	2,4	254	2,3
1+1 ^b	205,4	0,8	< 0,10	< 1,6	1,1	<63,5	<4,4	0,9	< 0,22	0,7
1+2 ^b	83,5	< 0,06	< 0,10	< 1,6	1,1	<63,5	47	0,5	< 0,22	0,4
1+3 ^b	<4,5	1,1	< 0,10	< 1,6	2,0	<63,5	66,1	1,2	< 0,22	0,8
1+4 ^b	<4,5	< 0,06	< 0,10	< 1,6	1,4	<63,5	82,9	0,6	< 0,22	0,4

(^a) antes, (^b) depois da destilação *sub-boiling*.

Conforme demonstrado, o processo de destilação *sub-boiling* é eficaz para remover contaminantes do ácido, viabilizando a recuperação dos ácidos purificados. É importante destacar que, diferentemente dos procedimentos de destilação de reagentes comerciais, que em geral apresentam baixos níveis de contaminação,^{10,35,59,60} a eficiência da destilação de digeridos pode ser diferente. Apesar da redução da acidez, sabe-se que a utilização de ácidos inorgânicos diluídos é eficaz para a decomposição de diversos tipos de amostras orgânicas.^{61,62}

5.3.1 – Digestão de materiais de referência certificados com o ácido recuperado

De modo a verificar a possibilidade de reuso desses ácidos, 0,5 g de dois materiais de referência certificados, folhas de espinafre (NIST 1570a) e músculo bovino (NIST 8414), foram digeridos em um forno de micro-ondas Ethos UP (Milestone) utilizando as misturas 1+1 e 1+4 v v⁻¹, conforme descrito na Seção 4.3.2. Os valores de recuperação obtidos para

As, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Sr e Zn em ambos os materiais de referência certificados são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Valores de recuperação para As, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Sr e Zn (% , média \pm RSD, n = 3) em materiais de referência certificados.

Elemento	Recuperação (%)			
	Músculo Bovino	Músculo Bovino	Folhas de	Folhas de
	1+1 v v ⁻¹	1+4 v v ⁻¹	Espinafre 1+1 v v ⁻¹	Espinafre 1+4 v v ⁻¹
As	106 \pm 3	84 \pm 4	100 \pm 4	96 \pm 4
Ca	102,4 \pm 0,2	99 \pm 2	85 \pm 3	82 \pm 2
Cu	98 \pm 1	92 \pm 8	99 \pm 6	96 \pm 4
Fe	84 \pm 3	94 \pm 9	-	-
Mg	99,1 \pm 0,1	102 \pm 7	94 \pm 3	91 \pm 2
Mn	87 \pm 7	106 \pm 8	83 \pm 5	80 \pm 3
Na	98,0 \pm 0,7	99 \pm 8	91 \pm 2	88 \pm 2
P	90 \pm 2	83 \pm 5	96 \pm 4	86 \pm 3
Sr	-	-	96 \pm 3	93 \pm 4
Zn	83 \pm 2	76 \pm 5	82 \pm 3	73 \pm 3

Recuperações adequadas foram obtidas para a maioria dos analitos demonstrando que o ácido nítrico recuperado pode ser empregado com êxito em novos procedimentos de decomposição assistidos por radiação micro-ondas. Recuperações abaixo de 80 % foram obtidos somente para Zn em ambas as amostras, com o uso da mistura 1+4 v v⁻¹. Comparando os

resultados, foi possível verificar que, com exceção da acidez, não houve diferença significativa no emprego da mistura do ácido comercial com os digeridos na proporção 1+1 ou 1+4 v v⁻¹.

5.3.2 – Recuperação de ácido nítrico de digeridos de escória de fundição de Pb

Digeridos de escória de Pb foram evaporados em uma chapa de aquecimento a 90 °C durante aproximadamente 4 h de modo a evaporar o solvente e pré-concentrar a solução. A Tabela 5.6 apresenta as concentrações determinadas por ICP OES e ICP-MS para Al, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, S, Sn e Zn, bem como o volume da solução e a acidez. O uso da etapa de evaporação foi necessário porque os digeridos apresentavam uma acidez residual baixa; sendo que após a evaporação foi notado um fator de pré-concentração de aproximadamente quatro vezes.

Tabela 5.6 – Concentrações (mg L⁻¹) determinadas para Al, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, S, Sn e Zn nas soluções de digeridos de escórias de fundição de Pb antes e após a destilação *sub-boiling*.

Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)			
	Digerido pré- evaporação	Digerido pós- evaporação	Ácido <i>sub-boiling</i> 1	Ácido <i>sub-boiling</i> 2
	V = 980 mL	V = 250 mL	V = 141 mL	V = 120 mL
	[H ⁺] = 1,9 mol L ⁻¹	[H ⁺] = 6,8 mol L ⁻¹	[H ⁺] = 2,5 mol L ⁻¹	[H ⁺] = 0,72 mol L ⁻¹
Al	31	98	<0,03*	<0,03*
Cu	4,4	15	<0,03*	<0,03*
Cr	0,979	3,54	<0,07*	<0,07*

Fe	553	1586	2,6	1,3*
Mg	16,4	52,6	<0,06*	<0,06*
Mn	9,8	35	<0,01*	<0,01*
Na	125	473	<0,23*	<0,23*
Pb	889	2893	2,6	0,3*
S	190	643	0,4	<0,03
Sn	3,0	14	0,2	1,0*
Zn	2,10	7,61	<0,07*	<0,07*

(*) Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$

O procedimento de destilação abaixo do ponto de ebulição foi eficaz para a purificação de soluções contendo concentrações elevadas de contaminantes, como é o caso de Fe (1586 mg L^{-1}), Pb (2893 mg L^{-1}) e S (643 mg L^{-1}). Após a destilação foi observado que o ácido apresentava um leve grau de contaminação para os elementos Fe e Pb (ácido *sub-boiling* 1) e, por isso, esse ácido coletado foi destilado novamente, obtendo-se uma segunda solução (ácido *sub-boiling* 2) livre desses contaminantes. Contudo, essa segunda etapa de destilação implicou diminuição da acidez de 2,5 para $0,72 \text{ mol L}^{-1}$.

Capítulo 6

Conclusões

6 – CONCLUSÕES

No desenvolvimento deste trabalho foram propostas estratégias de preparo de amostra para digestão de materiais inorgânicos e recuperação de HNO_3 de digeridos. Dessa maneira, 22 amostras inorgânicas foram digeridas com uma mistura contendo HNO_3 e HF em bloco de aquecimento para obtenção dos valores de referência. Isso possibilitou a digestão completa de 14 amostras, porém para amostras de AlF_3 , Al_2O_3 , bauxita, catalisadores de Pd e PbSO_4 a digestão foi incompleta. Contudo, para calcita, catalisadores de Rh e Ru e fosfato de rocha, a digestão com HNO_3 concentrado e H_2O_2 em forno de micro-ondas possibilitou a decomposição completa desses materiais.

A viabilidade da digestão parcial de amostras inorgânicas sem o uso de HF foi testada usando soluções de HNO_3 14, 7,0, 4,0 e 2,0 mol L^{-1} . Demonstrou-se que essas soluções foram eficazes para a determinação quantitativa de diversos elementos. Entretanto, a eficácia depende do elemento avaliado, da matriz da amostra e do poder oxidante da mistura ácida empregada. Para alguns elementos, os valores de recuperação diminuíram gradativamente com o uso de soluções ácidas mais diluídas.

Considerando a recuperação do ácido nítrico dos digeridos, o uso da destilação *sub-boiling* proporcionou a eficiente remoção de contaminantes de soluções de digeridos. Apesar da diminuição da acidez após o procedimento de destilação, os ácidos produzidos apresentaram acidez suficiente para reutilização em procedimentos de digestão, aspecto que foi verificado após digestão de dois materiais de referência certificados com recuperações entre 73 e 106 %.

Dessa forma, conceitos de Química Verde puderam ser aplicados ao preparo de amostra, como o uso de ácidos diluídos e a recuperação de ácido nítrico. Além disso, essas estratégias se mostraram viáveis, uma vez que foi possível minimizar a quantidade e toxicidade dos resíduos gerados, bem como a posterior recuperação de HNO_3 de digeridos que, usualmente, seriam descartados.

Capítulo 7

Referências

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. Eds. Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar, 2ed. EditSBQ, 2019, p 50-84.
2. RITCHER, R. C.; NÓBREGA, J. A. & PIROLA, C. Think Blank – Clean Chemistry Tools for Atomic Spectroscopy, 1ed, Milestone Press, 2016, p 21-38.
3. KINGSTON, H. M. & JASSIE, L. B. Eds. Introduction to Microwave Sample Preparation, 4ed, 1996, p 33-50.
4. MERTEN, D.; BROEKAERT, J. A. C.; BRANDT, R. & JABUBOWSKI, N. “Analysis of ZrO₂ powders by microwave assisted digestion at high pressure and ICP atomic spectrometry”. J. Anal. At. Spectrom. 14 (7): 1093, 1999.
5. MARIN, B.; CHOPIN, E. I. B.; JUPINET, B. & GAUTHIER, D. “Comparison of microwave-assisted digestion procedures for total trace element content determination in calcareous soils”. Talanta. 77 (1): 282, 2008.
6. KAISER, A.; LOBERT, M. & TELLE, R. “Thermal stability of zircon (ZrSiO₄)”. J. Eur. Ceram. 28 (11): 2199, 2008.
7. NÓBREGA, J. A.; PIROLA, C.; FIALHO, L. L.; ROTA, G.; DE CAMPOS JORDÃO, C. E. K. M. A. & POLLO, F. “Microwave-assisted

digestion of organic samples: How simple can it become?”. *Talanta*. **98**: 272, 2012.

8. BIZZI, C. A.; FLORES E. L. M.; NÓBRE GA, J. A.; OLIVEIRA, J. S. S.; SCHMIDT, L. & MORTARI, S. R. “ Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H₂O₂ for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques”. *J. Anal. At. Spectrom.* **29**: 332, 2014.

9. KRUG, F. J. ; ROCHA, F. R. P. Eds. *Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar*, 2ed. EditSBQ, 2019, p 225-233.

10. KUEHNER, E. C.; ALVAREZ, R.; PAULSEN, P. J. & MURPHY, T. J. “Production and analysis of special high-purity acids purified by sub-boiling distillation”. *Anal. Chem.* **44** (12): 2050, 1972.

11. HORCKMANS, L.; NIELSEN, P.; DIERCKX, P. & DUCASTEL, A. “Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review”. *Resour. Conserv. Recycl.* **140**: 297, 2019.

12. GENAIDY, A. M.; SEQUEIRA, R.; TOLAYMAT, T.; KOHLER, J. & RINDER, M. “An exploratory study of lead recovery in lead-acid battery lifecycle in US market: An evidence-based approach”. *Sci. Total Environ.* **407** (1): 7, 2008.

13. PIATAK, N. M.; PARSONS, M. B. & SEAL II, R. R. “Characteristics and environmental aspects of slag: A review”. *Appl. Geochem.* **57**: 236, 2015.

14. MATUSIEWICZ, H. “High-pressure microwave dissolution of ceramics prior to trace metal determinations by microwave induced plasma atomic emission spectrometry”. *Mikrochim. Acta.* **111**: 71, 1993.
15. AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S.; SOMERFIELD, C. & ABABNEH, F. “Microwave-assisted total digestion of sulphide ores for multi-element analysis”. *Anal. Chim. Acta.* 638 (1): 101, 2009.
16. NIEMELÄ, M.; PITKÄÄHO, S.; OJALA, S.; KEISKI, R. L. & PERÄMÄKI, P. “Microwave-assisted aqua regia digestion for determining platinum, palladium, rhodium and lead in catalyst materials”. *Microchem. J.* **101**: 75, 2012.
17. SZYMCZYCHA-MADEJA, A. & MULAK, W. “Comparison of various digestion procedures in chemical analysis of spent hydrodesulfurization catalyst”. *J. Hazard. Mater.* 164 (2-3): 776, 2009.
18. LEWIS, A. E. & BEAUTEMENT, C. “Prioritising objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead refining”. *Waste Manag.* 22 (6): 677, 2002.
19. DE ANDRADE LIMA, L. R. P. & BERNARDEZ, L. A. “Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro, Bahia, Brazil”. *J. Hazard. Mater.* 189 (3): 692, 2011.
20. CAI, H.; JIANG, P.; LIN, L. & HU, J. “Microwave enhanced alkaline digestion of silicate samples for determination of Fe₂O₃”. *Talanta.* 77 (2): 800, 2008.

21. LU, Y.; LI, G.; LIU, W.; YUAN, H. & XIAO, D. “The application of microwave digestion in decomposing some refractory ore samples with solid fusion agent”. *Talanta*. **186**: 538, 2018.
22. WHITTY-LÉVEILLÉ, L.; TURGEON, K.; BAZIN, C. & LARIVIÈRE, D. “A comparative study of sample dissolution techniques and plasma-based instruments for the precise and accurate quantification of REEs in mineral matrices”. *Anal. Chim. Acta*. **186**: 538, 2018.
23. FONER, H. A. “Comparison methods for the determination of sodium in alumina”. *Analyst*. 109 (11): 1469, 1984.
24. LARREA, M. T.; GÓMEZ-PINILLA, I. & FARIÑAS, J. C. “Microwave-assisted acid dissolution of sintered advanced ceramics for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”. *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (11): 1323, 1997.
25. YU, Z.; ROBINSON, P. & MCGOLDRICK, P. “An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS”. *Geostand. Geoanal. Res.* 25(2-3): 199, 2001.
26. BROWN, J. A.; KUNZ, F. W. & BELITZ, R. K. “Characterization of automotive catalysts using inductively coupled plasma mass spectrometry: Sample preparation” *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (5): 393, 1991.
27. FRACHE, R. & MAZZUCOTELLI, A. “Determination of trace amounts of Ba in silicate rocks and minerals by ion-exchange: Chromatography and atomic absorption spectrophotometry”. *Talanta*. 23 (5): 389, 1976.

28. MA, X. & Li, Y. "Determination of trace impurities in high-purity zirconium dioxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using microwave-assisted digestion and wavelet transform-based correction procedure". *Anal. Chim. Acta.* 579 (1): 47, 2006.
29. MOODY, J. R. & BEARY, E. S. "Purified reagents for trace elemental analysis". *Talanta.* 29 (11): 1003, 1982.
30. IRVING, H & COX, J. J. "The preparation of metal-free acids, alkalis and buffer solutions of high purity". *Analyst.* 83 (990): 526, 1958.
31. VEILLON, C. & REAMER, D. C. "Preparation of high-purity volatile acids and bases by isothermal distillation". *Anal. Chem.* 58 (3): 549, 1981.
32. MOODY, J. R. & LINDSTROM, R. M. "Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples". *Anal. Chem.* 49 (14): 2264, 1977.
33. KARIN, R. W.; BOUONO J. A. & FASCHING, J. L. "Removal of trace elemental impurities from polyethylene by nitric acid". *Anal. Chem.* 47 (13): 2296, 1975.
34. HUGHES, R. C.; MUREAU, P. C. & GUNDERSEN, G. "Ultra-pure water: Preparation and quality". *Anal. Chem.* 43 (6): 691, 1971.
35. PAULSEN, P. J.; BEARY, E. S.; BUSHEE, D. S. & MOODY, J. R. "Inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of ultrapure acids". *Anal. Chem.* 60 (10): 971, 1988.

36. DABEKA, R. W.; MYKYTIUK, A.; BERMAN, S. S. & RUSSELL, D. S. "Polypropylene for the sub-boiling distillation and storage of high-purity acids and water". *Anal. Chem.* 48 (8): 1203, 1976.
37. MONTICELLI, D.; CASTELLETTI, A.; CIVATI, D.; RECCHIA, S. & DOSSI, C. "How to efficiently produce ultrapure acids". *Int. J. Anal. Chem.* **2019**: 1, 2019.
38. SPERANÇA, M. A.; ANDRADE, D. F.; CASTRO, J. P. & PEREIRA-FILHO, E. R. "Univariate and multivariate calibration strategies in combination with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to determine Ti on sunscreen: A different sample preparation procedure". *Opt. Laser. Technol.* **109**: 648-653, 2019.
39. STEWART, I. I. & OLESIK, J. W. "The effect of nitric acid concentration and nebulizer gas flow rates on aerosol properties and transport rates in inductively coupled plasma sample introduction". *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (11): 1249, 1998.
40. SUZUKI, T. & SENSUI, M. "Application of the microwave assisted digestion method to the decomposition of rock samples". *Anal. Chim. Acta.* **245**: 43, 1991.
41. NNA-MVONDO, D.; MARTIN-REDONDO, M. & MARTINEZ-FRIAS, J. "New application of microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry for multi-element analysis in komatiites". *Anal. Chim. Acta.* 628 (2): 133, 2008.

42. MANN, S.; GEILENBERG, D.; BROEKART, J. A. C. & JANSEN, M. “Digestion methods for advanced ceramic materials and subsequent determination of silicon and boron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”. *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (9): 975, 1997.
43. LOAN, M.; NEWMAN, O. M. G.; COOPER, R. M. G.; FARROW, J. B. & PARKINSON, G. M. “Defining the Paragoethite process for iron removal in zinc hydrometallurgy”. *Hydrometallurgy.* 81 (2): 104, 2006.
44. ZHU, M. & WACHS, I. E. “A perspective on chromium-free iron oxide-based catalysts for high temperature water-gas shift reaction”. *Catal. Today.* **311**: 2, 2018.
45. LEE, J. Y.; LEE, D.; HONG, Y. & LEE, K. “The CO removal performances of Cr-free Fe/Ni catalysts for high temperature WSGR under LNG reformat condition without additional steam”. *Int. J. Hydrogen Energ.* 36 (14): 8173, 2011.
46. COYA, B.; MARAÑÓN, E. & SASTRE, H. “Ecotoxicity assessment of slag generated in the process of recycling lead from waste batteries”. *Resour. Conserv. Recy.* 29 (4): 291, 2000.
47. KREUSCH, M. A.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A.; KAMINARI, N. M. S.; MARINO, C. E. B. & MYMRIN, V. “Technological improvements in automotive battery recycling”. *Resour. Conserv. Recy.* 52 (2): 368, 2007.

48. BROEKAERT, J. A. C. & TÖLG, G. “Advanced ceramics and their basic products: A challenge to the analytical sciences”. *Mikrochim. Acta.* **101**: 173, 1990.
49. DA SILVA, R. J. F.; DUTRA, A. J. B. & AFONSO, J. C. “Alkali fusion followed by a two-step leaching of a Brazilian zircon concentrate”. *Hydrometallurgy.* **117-118**: 93, 2012.
50. NHLBATHI, T. N.; NEL, J. T.; PUTS, G. J. & CROUSE, P. L. “Microwave digestion of zircon with ammonium acid fluoride: Derivation of kinetic parameters from non-isothermal reaction data”. *Int. J. Miner. Process.* **114-117**: 35, 2012.
51. WILSON, M. A.; BURT, R. & LEE, C. W. “Improved elemental recoveries in soils with heating boric acid following microwave total digestion”. *Commun. Soil. Sci. Plan.* 37 (3-4): 513, 2006.
52. DURAND, A.; CHASE, Z.; TOWNEND, A. T.; NOBLE, T.; PANIETZ, E. & GOEMANN, K. “Improved methodology for the microwave digestion of carbonate-rich environmental samples”. *Int. J. Environ. An. Chem.* 96 (2): 119, 2015.
53. DA SILVA, C. S.; DE SOUZA, G. B. & NOGUEIRA, A. R. A. “Preparation and characterization of phosphate rock as quality control material”. *Accred. Qual. Assur.* **23**: 39, 2018.
54. MOLNÁR, G.; BOROSSAY, J.; VARGA, Z. B.; BALLÓK, M. & BARTHA, A. “Microwave digestion of thermoluminescent aluminum-oxide powders and determination of trace impurities by inductively coupled

plasma optical emission spectroscopy". *Mikrochim. Acta.* 134 (3-4): 193, 2000.

55. SOUZA, A. L.; LEMOS, S. G. & OLIVEIRA, P. V. "A method for Ca, Fe, Ga, Na, Si and Zn determination in alumina by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after alumina precipitation". *Spectrochim. Acta. B.* 66 (5): 383, 2011.

56. LIU, J. & HARRIS, A. T. "Microwave-assisted digestion of alumina-supported carbon nanotubes". *Sep. Purif.* 62 (3): 602, 2008.

57. ZHANG, W.; QI, L.; HU, Z.; ZHENG, C.; LIU, Y.; CHEN, H.; GAO, S. & HU, S. "An investigation of digestion methods for trace elements in bauxite and their determination in ten bauxite reference materials using inductively coupled plasma-mass spectrometry". *Geostand. Geoanal. Res.* 40 (2): 195, 2016.

58. ATKINS, P. & DE PAULA, J. *Físico-química vol.1.* 9a ed. LTC, 2012. p. 152-157.

59. PAULSEN, P. J.; BEARY, E. S.; BUSHEE, D. S. & MOODY, J. R. "Analysis of ultrapure reagents from a large sub-boiling still made of Teflon PFA". *Anal. Chem.* 61 (8): 827, 1989.

60. BALARAM, V.; CHANDRASEKHAR, K.; AGRAWAL, A. K.; SHARMA, P. N.; GANJU, S.; RAO, T. N.; ANJIAH, K. V.; HUSAIN, S. & LAL, K. "Analysis of sub-boil distilled water, hydrochloric and nitric acid used for trace element impurities by ICP-MS". *Indian J. Chem.* **39A**: 567, 2000.

61. BIZZI, C. A.; PEDROTTI, M. F.; SILVA, J. S.; BARIN, J. S.; NÓBREGA, J. A. & FLORES, E. M. M. “Microwave-assisted digestion methods: towards greener approaches for plasma-based analytical techniques”. *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (8): 1448, 2017.

62. GEÓRGIA, C. L. A.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. “Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials”. *Spectrochim. Acta B.* 57 (12): 2121, 2002.