

57º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA



(/cbq)

“ *Megatendências: Desafios e oportunidades para o futuro da Química.* ”

📍 GRAMADO / RS

📅 23 A 27 DE OUTUBRO
2017

Centro de Eventos da FAURGS

ELABORAÇÃO DE METODOLOGIA DE ABERTURA DE AMOSTRA DE SOLO POR DIGESTÃO VIA MICRO-ONDAS COM COMPARAÇÃO ESTATÍSTICA DE DADOS.

Autores

¹Lemos, I.J.R.; ²Silva, A.T.L.S.; ³Souza, C.M.A.; ⁴Teixeira, O.M.M.

Resumo

A grande parte das metodologias químicas utilizadas para determinações de analitos em amostra requerem que estas sejam de rápida execução, estejam na forma de uma solução aquosa sem resíduos, que possuam uma taxa de amostragem compatível com o procedimento analítico utilizado. Foram analisadas 10 matrizes de amostras de solo certificadas, onde foram comparados 2 metodologias de abertura dessa matriz para fins de determinação analítica, sendo elas a digestão via micro-ondas e em bloco digestor. Analisou-se que as metodologias não possuem diferenças estatísticas significativas entre si, através da avaliação da concentração de P, por determinação fotocolorimétrica. Ressalta-se ainda que para as amostras de solo ricas em matéria orgânica, deve utilizar uma quantidade menor de amostra.

Palavras chaves

Analito; Dissolução ; Metodologia

Introdução

A química analítica possui varias técnicas que realizam determinações de analitos em amostras no estado sólido. Mas existe em numero reduzido. Na maioria das ocasiões, as determinações só por

ser realizadas com amostras em solução, normalmente aquosa, ou ainda como suspensão. Com o geral, as técnicas usadas, geralmente, necessitam de algum tipo de preparo de amostras, para converter a forma original da amostra em forma mais apropriada para as determinações. Sendo as etapas de dissolução das amostras requerem atenção, com a finalidade de garantir uma boa exatidão e precisão e minimizar os erros analíticos. Sendo que dentre as particularidades experimentais que são destacadas são as características dos analitos e a sua faixa de concentração assim como as características da técnica analítica que será utilizada (SOUSA et al, 2015). Dentre os métodos de dissolução de amostra, a alta temperatura é empregada, com destaque para as realizadas em via úmida, como via a Microondas, ou aquecimento por convecção (blocos digestores, chama ou chapa aquecedora), onde são normalmente empregando ácidos minerais oxidantes e peróxido de hidrogênio (NOGUEIRA, 2003). Para a metodologia via forno de microondas em relação a outras metodologias, são observadas como características, a maior eficiência na dissolução, a possibilidade de utilização de somente ácido nítrico ou solução aquosa deste para a decomposição da amostra, uma dissolução total é necessário o emprego de ácido fluorídrico para dissolução da sílica, tem-se redução de riscos de perdas de analitos por volatilização e também reduz o risco de contaminação devido ao ambiente de trabalho (KINGSTON & HASWELL, 1997).

Material e métodos

Foram analisadas 10 amostras de solo certificadas, em triplicata, com os métodos: Via bloco digestor via micro-ondas. A massa pesada em ambos os métodos foi de 0,1 g. No método via bloco digestor a amostra foi adicionada juntamente com 2 mL de H₂SO₄ p.a. em todo de digestão de 50 mL. Em seguida, aqueceu-se em bloco digestor a 280°C/1h, posteriormente, deixou-se esfriar por 5 min. Em seguida colocou-se 1 mL de H₂O₂, resfriando-se em ambiente por 5 min com posterior retorno a aquecimento de 280°C/30 min. Em seguida, resfriou-se de 5 min, acrescentou-se mais 1 min de H₂O₂, resfriando-se em seguida por mais 5 min, aquecendo-se, em seguida, por 30 min. Procedeu-se a filtração qualitativa nas amostras torna-las límpidas (Com a retirada dos resíduos de sílica). Em seguida, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL e aferiu-se com água deionizada, acondicionou-se. Para o método via micro-ondas, as amostras foram acrescidas de 6 mL de HNO₃ p.a. e 2 mL de H₂O₂ p.a. em recipiente de PTFE-TFM. Foi verificado se todos os parâmetros da programação do micro-ondas estavam de acordo com o manual. Posteriormente, iniciou-se o processo de digestão com uma rampa de aquecimento e resfriamento, de 20 min e 10 min, respectivamente, potência de 850 W em rotação constante no aparelho de micro-ondas Multiwave ECO Paar. Com posterior diluição e filtração. Procedeu-se a quantificação do fósforo das amostras, pelo método de Murphy-Ralley (1962), nas amostras para verificar se a análise dos resultados sofria divergência por causa dos processos de digestão empregados. Foram procedidas as análises estatísticas com determinação do teste-t, dos coeficientes de correlação entre as metodologias (R²) e d.m.s, para identificar diferenças estatísticas entre os métodos.

Resultado e discussão

Após a dissolução das amostras de solo certificadas pelas metodologias propostas, foi constatado que a nova metodologia correspondia de modo eficiente. Com resultados foram obtidas amostras límpidas incolores e com resíduo branco de fundo (Sílica não dissolvida, desprovida de matéria orgânica, o

foi necessária a filtração). Apesar dos resíduos resultantes, estes são os aspectos desejáveis para a metodologia fotocolorimétrica de quantificação fotocolorimétrica realizado nos laboratórios. Depois da realização das digestões clássica e por micro-ondas, foram determinadas as concentrações de fósforo nestas pelo método de Murphy-Reiley (1962). Foram utilizadas três amostras de branco, podem-se observar os resultados obtidos para as amostras de solo na tabela 01. Para os métodos de abertura de amostra testados, foi possível observar uma boa correlação entre os métodos, com $R^2=0,9329$ ($y=1,0001x-0,003$), o que nos fornece indícios que as metodologias não se diferem entre si. O método de digestão via micro-ondas demonstrou possuir uma capacidade de digestão de amostra similar a digestão em bloco digestor ($t_{cal} < d.m.s.$ e $F_{cal} < F_{tab}$ para verificação da variação dos métodos). Pelos cálculos realizados, podemos verificar a boa similaridade entre as metodologias testadas (Tabela 02).

Tabela 01- Análise de Dados

N°	Clássico		Micro-ondas		Resultado Padrão	t est-t	d.m.s
	gP/Kg	Media	gP/Kg	Media			
1.1	0,114	0,117±0,001	0,129	0,123±0,002	0,120	0,423	1,019
1.2	0,121		0,115		0,122		
1.3	0,115		0,125		0,123		
2.1	0,191	0,191±0,001	0,196	0,196±0,00	0,193	0,215	1,009
2.2	0,188		0,197		0,191		
2.3	0,195		0,195		0,194		
3.1	0,125	0,126±0,002	0,113	0,124±0,003	0,117	0,808	1,027
3.2	0,132		0,126		0,119		
3.3	0,122		0,134		0,119		
4.1	0,141	0,142±0,001	0,146	0,143±0,00	0,143	0,751	1,011
4.2	0,139		0,144		0,142		
4.3	0,146		0,140		0,140		
5.1	0,198	0,193±0,001	0,187	0,194±0,001	0,189	0,856	1,019
5.2	0,193		0,197		0,195		
5.3	0,188		0,199		0,194		
6.1	0,110	0,112±0,000	0,119	0,116±0,000	0,115	0,339	1,009
6.2	0,115		0,113		0,112		
6.3	0,111		0,116		0,112		
7.1	0,135	0,135±0,000	0,130	0,132±0,001	0,131	0,612	1,013
7.2	0,138		0,129		0,127		
7.3	0,132		0,138		0,135		
8.1	0,116	0,133±0,000	0,112	0,131±0,00	0,111	0,370	1,007
8.2	0,112		0,120		0,110		
8.3	0,110		0,111		0,113		
9.1	0,156	0,155±0,001	0,151	0,149±0,00	0,159	0,190	1,011
9.2	0,150		0,149		0,148		
9.3	0,159		0,148		0,153		
10.1	0,198	0,196±0,001	0,191	0,190±0,00	0,190	0,047	1,014
10.2	0,199		0,193		0,197		
10.3	0,190		0,187		0,189		
Fonte de Variação		F _{calc}		F _{tab}			
Amostra		65874					
Método		1,73 10 ⁻⁵		9,55			

^a Unidades em g de P por Kg de Solo

^b Médias das amostras em triplicata.

^c As amostras são pertencentes ao inter-laboratório realizado pelo Laboratório de Solos da Embrapa Amazônia Oriental, que nos cedeu as amostras para teste. Estes itens são as médias dos resultados do inter-laboratório para estas amostras.

Tabela 01- Resultados das análises de determinação de Fósforo das amostras, pelo método clássico e por digestão em micro-ondas e comparativa.

Quadro 01



Itens	Clássico	Micro-ondas	Conclusão
Tempo	2h	1h	A dissolução via Micro-ondas utiliza a metade do tempo do outro método.
Reagentes	2 mL H ₂ SO ₄ +3mL H ₂ O ₂	5 mL HNO ₃ +2mL H ₂ O ₂	O método clássico demonstra ser melhor neste item, pela quantidade de reagentes.
Produção	40 amostras/Batelada	16 amostras/Batelada	Limitado pela quantidade de vaso de digestão.
Grau de dificuldade de realização	É de fácil realização, porém é passível de perdas por aderência nas paredes do tubo.	É de fácil realização, sem perda de amostra.	A dissolução via micro-ondas demonstra menor chance de perda de analito.

Comparação de parâmetros analíticos das metodologias testadas.

Conclusões

Nos métodos testados foi possível verificar que não ocorram diferenças estatísticas significativas, podendo o método via bloco digestor ser substituído sem perdas analíticas pelo método via micro-ondas, no caso do solo. Sendo que, os métodos de dissolução de amostras testados levaram em consideração o método de determinação, como no caso do fosforo, que ainda se utiliza a cor com parâmetro, o que requer amostras límpidas e incolores. Neste tipo de determinação, as amostras coloridas dificultam o processo de determinação, criando a necessidade de estudos novos métodos de preparo de amostra.

Agradecimentos

Agradecemos a Embrapa pelo apoio metodológico e a UFPA pelo apoio acadêmico.

Referências

- 1-KINGSTON, H. M., & HASWELL, S. J. (1997). Microwave-enhanced chemistry: fundamentals, sample preparation, and applications. Washington, DC, American Chemical Society.
- 2-MURPHY, J. AND RILEY, J.P. (1962) A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31-36.
- 3-NOGUEIRA, A. R. de A. Preparo de amostras. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE MÉTODOS DOS LABORATÓRIOS DA EMBRAPA, 8., 2003, Jaguariúna, SP. Novas perspectivas para os laboratórios da Embrapa. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2003.
- 4-SOUSA, R. A. de; CAMPOSA, N. S.; ORLANDOC, R. Apostila de Apoio em química analítica avançada Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química, UFJF; b Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química, UFMG. Juiz de Fora, junho de 2015.

