

**Universidade Federal de Santa Catarina  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas  
Departamento de Química**



## **RELATÓRIO DE ESTÁGIO**

**Pré-Tratamento para Amostras de Concreto, Atum,  
Material Refratário e Argilas para as Análises de  
Cloreto, Sódio, Sílica e Metais respectivamente**

**Aluna: Renata Fátima Martins  
Orientador: Ivan Golçalves de Souza  
Técnico Supervisor: Denyo Silva**

**Florianópolis, março de 2001**

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus e em especial a meus pais, mestres da minha existência, amigos para sempre.

Ao meu orientador , Ivan Gonçalves de Souza que além de orientador foi um grande amigo.

Agradeço em especial ao Denyo Silva e ao professor Valdir Rosa Correia que tiveram fundamental importancia na minha formação através de todas as oportunidades, confiança, incentivo e amizade a mim concedidos.

Aos demais professores e colegas de curso, pelo apoio e amizade.

A Fundação de Amparo a Pesquisa e extensão Universitária (FAPEU), pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Santa Catarina e a Central de Análises, pela infra-estrutura fornecida.

201490

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>i</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>2</b>
1.1 Principais requisitos para a realização de uma análise.....	5
1.2 Digestão das amostras em meio ácido.....	7
1.3 Digestão por fusão alcalina.....	9
1.4 Digestão simples sem reação química (meio aquoso).....	9
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>12</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>13</b>
3.1 Solventes e reagentes utilizados.....	13
3.2 Equipamentos utilizados.....	13
3.3 Limpeza dos materiais.....	13
3.4 Determinação de cloreto.....	14
3.5 Solubilidade de amostras de atum enlatados.....	14
3.6 Digestão de amostras material refratário mediante fusão alcalina.....	15
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>16</b>
4.1 Determinação de cloreto em amostras de concreto.....	16
4.2 Determinação da concentração de sódio em amostras de atum.....	18
4.3 Determinação de sílica em amostras de material refratário.....	19
4.4 Determinação de elementos químicos (metais) em meio ácido e sob fusão alcalina.....	20
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>22</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>23</b>

## RESUMO

Grande parte das principais metodologias empregadas em nossos estudos foram dedicadas aos métodos de pré-tratamento que transformam amostras sólidas em soluções verdadeiras.

Os métodos de solubilização utilizados foram conduzidos por via úmida e por via seca, dependendo da natureza e característica das amostras. Na decomposição por via seca, o ar freqüentemente, o oxigênio puro, atuou como oxidante ao lado da pirólise do material, quando esta se processou em mufla a altas temperaturas. Em determinadas situações entretanto, a dissolução total das amostras não era desejável, mas sim a dissolução seletiva de um ou outros elementos de interesse ficando o restante da amostra (fração insolúvel) no estado sólido. Por outro lado, existiram vários inconvenientes encontrados durante o pré-tratamento de amostras, bem como a perda do analito durante a etapa de dissolução da amostra e possíveis riscos de contaminação.

No tratamento das amostras por via úmida, os reagentes utilizados foram geralmente ácidos concentrados. Em geral, o tratamento de amostras conduzidas por via úmida ofereceu como grande vantagem o uso de temperaturas relativamente baixas, evitando assim perdas por volatilização, e a rapidez do método em sua execução. A decomposição normalmente foi executada sob temperatura variando entre 100 a 250 °C em sistema aberto ou à pressão atmosférica ou alta pressão (com o uso de recipientes fechados – bombonas de teflon), ambos os métodos empregando-se ácidos minerais fortemente oxidantes, como o ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>); bem como o ácido forte, porém não um agente oxidante, o ácido clorídrico (HCl) e o ácido fluorídrico (HF), sendo este último utilizado somente para a solubilização de amostras contendo sílica e silicatos.

Após o pré-tratamento das amostras, várias foram as técnicas analíticas empregadas, objetivando-se a determinação quantitativa de um dado analito. Os métodos analíticos empregados, foram a titrimetria, gravimetria, colorimetria, turbidimetria, potenciometria com eletrodos de íons seletivo, espectrofotometria e fotometria de chama.

Neste trabalho, as várias técnicas empregadas, permitiram a quantificação de parâmetros utilizados com diferentes propósitos, bem como a qualidade de águas disponíveis para uso doméstico ou industrial, a qualificação de areias empregadas na construção civil e qualidade dos combustíveis mediante a quantidade de água neles encontrada.

## 1. INTRODUÇÃO

A Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, é um órgão que tem como objetivo o apoio à pesquisa básica e aplicada, bem como a prestação de serviços analíticos à comunidade universitária, ao setor industrial e a comunidade em geral. O laboratório de via úmida, fundamenta-se no pré-tratamento de amostras, as quais são posteriormente analisadas pelo mesmo ou pelo uso de outras técnicas empregadas na Central de Análises.

A primeira etapa de uma análise consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado visando sua preparação para os passos subsequentes da análise. A maneira de se decompor a amostra para a análise depende da sua natureza, do elemento a ser determinado, sua concentração, do método de análise ao ser empregado, e da precisão e exatidão desejadas. O tratamento da amostra pode envolver uma transformação substancial da espécie química de interesse, para uma forma apropriada para a aplicação do método de determinação escolhido.

Cada método analítico inclui algum tipo de pré-tratamento de amostra. Frequentemente, esta etapa consome a maior parte do trabalho analítico. Assim, quando um método estiver sendo avaliado, seja quanto ao seu desempenho ser adequado ou não para o propósito analítico, seja na comparação de dois métodos, as etapas de pré-tratamento deverão ser sempre consideradas com muito cuidado. Em maior parte, o método selecionado poderá requerer o mínimo possível em pré-tratamento, desde que seja capaz de fornecer resultados analíticos aceitáveis referente à precisão e exatidão desejadas.

Os métodos de dissolução de materiais, podem ser conduzidos por via úmida ou por via seca dependendo das características das amostras.

A decomposição por via seca em sistema aberto, é provavelmente a técnica mais simples empregada para a decomposição de amostras biológicas e orgânicas. Baseia-se na queima da fração orgânica da amostra, obtendo-se um resíduo inorgânico na forma de cinza solúvel em ácido diluído. A amostra é colocada em um cadinho (platina ou porcelana, etc) e aquecida na atmosfera ambiente até que todo material orgânico seja queimado, resultando apenas em um resíduo inorgânico não volátil. O oxigênio na atmosfera atua como agente oxidante e o resíduo proveniente da queima consiste de óxidos de metais, assim como sulfatos não voláteis, fosfatos, silicatos e outros mais. Apesar desta técnica ser muito simples, há sérias limitações uma vez que alguns elementos podem ser convertidos em uma forma volátil e perdidos parcial ou completamente. Essas perdas por volatilização tornam-se mais rigorosas quanto mais alta for a temperatura utilizada para a

decomposição. Entretanto, se não for usada uma temperatura suficientemente alta, a amostra não será decomposta por completo, dando origem a resultados não exatos. <sup>(1)</sup>

O procedimento de decomposição é conduzido em uma mufla ajustando-se a temperatura a um valor suficientemente alto para decompor a amostra em um tempo razoável, sem que ocorra perda do analito na forma de espécies inorgânicas voláteis. A temperatura conveniente encontra-se freqüentemente entre 450 e 550 °C.

Devido a problemas de perdas por volatilização, a decomposição por via seca em cadinho é aplicável somente para elementos metálicos, visto que a maiorias dos não metais são oxidados a produtos voláteis. O método de decomposição por via seca em sistema aberto é empregado para a maioria dos metais, resultando na formação de constituintes não voláteis. Entre os elementos que são dispostos às perdas por volatilização estão os F, Cl, Br, I, S, Se, P, As, Sb, Ge, Tl e Hg. <sup>(2)</sup>

A propensão de um determinado elemento ser perdido por volatilização depende fundamentalmente da presença ou não de determinadas espécies na matriz.

. O íon cloreto (do sal adicionado às amostras de alimentos, por exemplo) podem reagir com metais produzindo cloretos voláteis. O chumbo e o cádmio são facilmente perdidos desta maneira como  $PbCl_2$  e  $CdCl_2$  voláteis. <sup>(2)</sup>

Outra fonte de erro é que a amostra pode reagir com o material do cadinho. A extensão desta perda depende da temperatura, do material do cadinho e da composição da amostra. Se o cadinho for de porcelana (p.ex.), o elemento pode reagir e ficar aderido nas paredes do cadinho, sendo perdido neste tipo de pré-tratamento. Silicatos, fosfatos e óxidos combinam-se facilmente com o esmalte dos cadinhos de porcelana, e por esta razão é preferível trabalhar com cadinhos de platina. Apesar destes problemas potenciais, a decomposição por via seca é usada em muitas análises devido a sua simplicidade.

Em muitos casos os procedimentos de decomposição são mais eficientes quando alguns reagentes são misturados à amostra antes de ser decomposta. A decomposição por via seca quando tratada por outros reagentes servem para, acelerar a oxidação; prevenir a volatilização e reações de certos componentes da cinza e o material do cadinho.

Os aditivos mais comuns são oxidantes, tais como o ácido nítrico. A amostra é, então, seca antes de ser transferida ao forno (mufla) para decomposição. <sup>(3)</sup>

O ácido nítrico também pode ser adicionado no início do procedimento de decomposição, mas é mais habitual fazer a combustão da amostra que já foi decomposta parcialmente com ácido, tornando a pirólise da matéria orgânica mais rápida. A perda por volatilização pode ser evitada em alguns casos, pela adição de ácido sulfúrico pois os cloretos relativamente voláteis ( $PbCl_2$  e  $CdCl_2$  e  $NaCl$ ) são convertidos em sulfatos não voláteis. <sup>(3)</sup>

As causas de erros por volatilização e perdas do analito pela reação com o cadinho, tornar-se-iam muito menos rigorosas se as decomposições por via seca pudessem ser feitas em temperaturas inferiores a 500 °C, ou somente na temperatura necessária para queimar completamente a matriz orgânica.

Na decomposição por via úmida a decomposição de materiais orgânicos ou biológicos implica no aquecimento da amostra na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. É possível oxidar completamente a maioria das amostras deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em forma inorgânica simples e apropriadas para análise, se os ácidos forem suficientemente oxidantes e se o aquecimento for feito a temperaturas elevadas durante um período de tempo adequado. <sup>(3)</sup>

Os ácidos com propriedades oxidantes utilizados na decomposição por via úmida de amostras orgânicas ou biológicas são o nítrico, sulfúrico e perclórico. Estes ácidos podem ser usados individualmente (exceto o perclórico) ou combinados uns com os outros. São também comuns as combinações de ácido nítrico ou ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio. De todos os reagentes, o ácido perclórico é o que apresenta maior poder de oxidação para a matéria orgânica. Na maior parte dos casos, é impossível uma decomposição completa sem o uso do ácido perclórico, mas há um grande número de desvantagens quando este ácido é empregado. O ácido perclórico é altamente reativo com a matéria orgânica e, por isso, aumenta o risco de explosões. Conseqüentemente, ele nunca deve ser usado como reagente único, sendo sempre utilizado com o ácido nítrico. Deve-se certificar-se de que o ácido perclórico não é evaporado até que toda a matéria orgânica seja destruída. Com o intuito de prevenir reações com os vapores deste ácido, devem ser utilizados sistemas especiais de exaustão (capelas, p. ex.). Devido ao elevado risco de explosão, o ácido perclórico nunca deve ser utilizado em sistemas fechados, devendo ser substituído por outro ácido menos perigoso. <sup>(4)</sup>

Uma alternativa é a utilização do ácido nítrico que é muito menos perigoso. Entretanto, este ácido não é um agente oxidante suficientemente forte para mineralizar completamente o material orgânico em sistemas abertos. Como a reatividade do ácido nítrico é menor quando comparada com a do ácido perclórico, o ácido nítrico pode ser usado em sistemas fechados de decomposição e as perdas de elementos por volatilização podem ser evitadas.

A decomposição por via úmida apresenta uma grande utilidade na determinação de baixas concentrações de metais em vários tipos de amostras, porque muitos elementos de interesse são convertidos em cátions inorgânicos simples não voláteis, que permanecem no meio ácido.

Na digestão das amostras em sistemas fechados, os resultados analíticos também serão suficientemente reprodutíveis e exatos se as amostras forem preparadas cuidadosamente, incluindo a completa destruição da matéria orgânica. A decomposição das amostras quase sempre precede o processo de determinação dos analitos, para converter os elementos em compostos solúveis, evitar as interferências causadas pela matriz orgânica que pode ser uma fonte sistemática de erros. As temperaturas utilizadas para a decomposição estão associadas ao material do frasco de reação (“bombona de teflon”), pois dependendo de sua qualidade, permite-se empregar temperaturas entre 160-200 °C. Para temperaturas mais altas este polímero perde resistência física, amolecendo. Este sistema de decomposição fechado é denominado de “bomba de decomposição”, e consiste em um recipiente de teflon. A bombona de teflon é fechada com sua tampa, e aquecida em um bloco de metal. Frascos de teflon, devem ser empregados para decomposição de amostras contendo resíduos de sílica, uma vez que estas não são decompostas por agentes ácidos minerais e o ácido fluorídrico ataca os instrumentos volumétricos a base de vidro. <sup>(2)</sup>

É oportuno observar que, entre todas as operações analíticas, a etapa de pré-tratamento das amostras é a mais crítica. Em geral, é nesta etapa que se cometem mais erros e que se gasta mais tempo. É também a etapa de maior custo. Por isso, os passos de um procedimento de pré-tratamento de amostra deverão ser sempre considerados cuidadosamente.

### **1.1 Principais requisitos para a realização de uma análise**

Ao iniciar o processo de digestão propriamente dito, é necessário que o analista esteja ciente das diversas etapas que deverão ser consideradas no pré tratamento de amostras a ser analisada. Estas etapas são:

#### **◆ Definição do Problema**

Este é o primeiro passo no planejamento de uma análise: “Qual é a informação analítica desejada?”

#### **◆ Escolha do Método**

A partir do momento em que se souber exatamente qual é a informação desejada, pode-se decidir com detalhes como ela será obtida:

- o método deve ser eficiente e, sempre que possível, simples e rápido;
- não deve causar danos ao recipiente no qual a amostra será tratada;
- não deve causar qualquer perda do constituinte de interesse;
- não deve permitir ou promover contaminação dos constituintes a serem determinados, a menos que estas possam ser facilmente removidas.



#### ◆ **Amostragem**

É o processo de se selecionar e remover uma pequena, representativa e suficiente parte de um todo, a partir da qual será feita a análise.

#### ◆ **Pré-tratamento da amostra e separação**

Em geral, a amostra deve ser convertida em uma forma adequada para que a análise proceda. Somente na mais simples das situações a amostra poderá ser analisada sem qualquer tratamento prévio das amostras, podendo incluir ou não alguma forma de separação.

#### ◆ **Medida**

Obtenção de dados analíticos a partir de medidas na amostra pré-tratada.

#### ◆ **Calibração**

Obtenção de dados analíticos a partir de padrões preparados adequadamente.

#### ◆ **Avaliação**

Interpretação dos resultados obtidos a partir das análises feitas, incluindo o controle de qualidade analítico através de um procedimento adequado.

Em geral, a maioria das amostras requerem etapas de pré-tratamento preliminares. Estas etapas são aplicadas às amostras a partir do estado em que são coletadas e, em alguns casos, antes de serem entregues ao laboratório. A maioria destas operações envolvem procedimentos predominantemente físicos, incluindo:

#### **- Trituramento dos Sólidos**

Faz-se necessário porque amostras finamente moídas são mais homogêneas, podendo ser subdivididos mantendo a representatividade se cuidadosamente misturadas. A redução no tamanho das partículas aumenta a relação entre área superficial e volume de amostras, facilitando assim a dissolução.

#### **-Secagem das amostras**

A operação de secagem até massa constante é empregada em amostras sólidas que apresentam água em quantidades variável e em forma não determinada. Em muitos casos (solos, rochas, minérios, sedimentos) a secagem é feita a 105 °C, desde que não haja riscos de perdas de elementos por volatilização e, degradação (decomposição) térmica da amostra.

De um modo geral, a maioria dos procedimentos de dissolução de amostras, podem ser agrupadas em métodos baseados na dissolução direta em água ou mudança aquosa sem mudança

química; dissolução em ácido, ou misturas de ácidos, com mudança química (mudanças no estado de oxidação do elemento a ser determinado); dissolução após fusão alcalina da amostra com fundente apropriado (naturalmente envolvendo mudanças químicas)

## **1.2 Digestão das amostras em meio ácido**

Dependendo da amostra e do elemento, de interesse, procede-se a dissolução da mesma, com ácidos diluídos ou concentrados e misturas de ácidos com outros reagentes.

### **1.2.1 Digestão de amostras em ácidos minerais diluídos**

A amostra sendo insolúvel em água, a alternativa mais simples empregada, é a dissolução com ácidos minerais diluídos. A maioria dos metais mais eletropositivos que o hidrogênio, assim como muitos óxidos metálicos simples e carbonatos dissolvem-se em ácidos diluídos. O mecanismo de dissolução geralmente envolve a formação de um sal do metal solúvel em água, e algum outro produto, dependendo da natureza química da amostra e do ácido empregado

### **Propriedades dos ácidos minerais mais comuns**

#### **-Ácido Clorídrico**

O ácido clorídrico é um ácido forte, mas não apresenta propriedades oxidantes além da associadas ao íon  $H^+$ . É utilizado para dissolver a maioria dos metais mais eletropositivos que o hidrogênio, além dos seus óxidos e hidróxidos. É também usado para dissolver carbonatos, sulfetos e fosfatos, assim como silicatos, embora o componente contendo Si não permaneça estável em solução. Para muitos metais e óxidos, o ácido clorídrico é um solvente muito mais eficiente que os outros ácidos minerais oxidantes.

#### **- Ácido nítrico**

O ácido nítrico é um ácido forte e um agente oxidante bastante poderoso. Com exceção dos metais nobres ele poderia oxidar todos os metais, mas poucos são dissolvidos porque muitos elemento, como Al, B, Cr, Ga, In, Nb, Ti, Ta, Th, Zr e Hf, tornam-se passivos<sup>1</sup> na presença do ácido. Ca, Mg e Fe são passivos pelo ácido altamente concentrado, mas são dissolvidos em soluções mais diluídas.

#### **-Ácido sulfúrico**

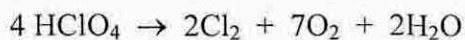
O ácido sulfúrico é um ácido forte e, quando aquecido, é capaz de oxidar um grande número de metais, reduzindo-se a  $SO_2$ , enxofre elementar ou  $H_2S$ . Também possui propriedade desidratante. É utilizado para dissolver óxidos, hidróxidos, carbonatos, vários minérios e muitos outros compostos. Também é muito utilizado, para a remoção de HF, quando é comum a expressão

“aquecendo até fumos do ácido sulfúrico”. Os fluoretos de metais reagem com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , promovendo a liberação do HF e a formação dos sulfatos metálicos correspondentes. Esta remoção é recomendada tanto após a decomposição de amostras de HF, como na análise de minérios contendo flúor.

### **-Ácido perclórico**

O ácido perclórico e a água formam um azeótropo com 72%  $\text{HClO}_4$ , ponto de ebulição de  $203^\circ\text{C}$ , conhecido como ácido perclórico concentrado. A mistura azeotrópica pode ser armazenada sem perigo e pode ser purificada por destilação. O ácido contendo 100%  $\text{HClO}_4$  é um oxidante perigosíssimo, ele se decompõe em repouso, no início lentamente, mas pode explodir violentamente depois de certo tempo.

Quando soluções contendo acima de 72% do ácido são aquecidas, o ácido perclórico se decompõe em cloro, oxigênio e água:



### **1.2.2 Digestão de amostras em misturas de ácidos minerais**

Nas práticas de abertura de amostras, a maior parte dos métodos de dissolução, baseia-se no uso de uma mistura de dois ou três ácidos. Entretanto, esta técnica foi muito utilizada, porque dois ácidos podem reagir formando produtos com maior reatividade do que qualquer um deles empregado isoladamente. Uma propriedade indesejável de um ácido pode ser moderada pela presença de um segundo ácido.

A mistura de uma parte de ácido nítrico concentrado com três partes de ácido clorídrico concentrado, em volume, é conhecida como água régia. O ácido nítrico oxida o ácido clorídrico dando origem a vários produtos de oxidação, como cloro molecular e cloreto de nitrosila ( $\text{NOCl}$ ).

Estes produtos apresentam altíssimo poder oxidante e são muito reativos. Estas propriedades associada à presença do íon cloreto, faz desta uma mistura de dissolução altamente eficiente para os metais nobres.

Muitos solos, argilas, metais e ligas metálicas, foram solubilizados com as seguintes combinações de ácidos:

- $\text{HF} + \text{HNO}_3$
- $\text{HF} + \text{HClO}_4$
- $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$

### **1.3 Decomposição por fusão alcalina**

Existem materiais que dão origem a soluções ácidas instáveis apresentando componentes com tendência para precipitar, como a sílica. Os materiais constituintes de uma seleção representativa de materiais de difícil dissolução em ácidos são: Cimento; Aluminatos; Silicatos, etc...

Os silicatos insolúveis são em geral fundidos com o carbonato de sódio e a massa fundida, que contém o silicato em uma forma solubilizada pelos ácidos, é então tratada pelo ácido clorídrico. Quando não se tem por finalidade a determinação da sílica, o silicato pode ser decomposto pela ação do ácido fluorídrico (HF) e o resíduo submetido à fusão. O HF é utilizado principalmente para a dissolução de materiais contendo silicatos.

O material para a decomposição foi finamente pulverizado e bem misturado ao fundente ( $\text{CaCO}_3$ ). Efetuou-se a mistura em cadinho de platina, colocando quantidade de amostra e carbonato de cálcio até a metade do mesmo, impossibilitando assim a perda de amostra. Após fusão, aplicou-se com o auxílio de uma garra um movimento de rotação, para que a massa ao se solidificar se distribua uniformemente e em forma de uma fina camada, sob as paredes do cadinho, para que esta mediante adição de ácido clorídrico diluído (1:1), seja facilmente deslocada.

### **1.4 Dissolução simples sem reação química (em meio aquoso)**

São raras as aplicações, mas muitas amostras, podem ser analisadas após dissolução direta com água, sem que haja mudança química.

Apesar de ser prática e segura, a dissolução de amostras diretamente em água desionizada é bastante limitada, visto que grande parte das amostras recebidas pelo laboratório não são empregadas nestas condições.

As amostras normalmente tratadas com este procedimento são areias, argilas, ou seja materiais provenientes da construção civil, onde apenas alguns componentes de interesse são dissolvidos, (cloreto, sulfato, nitrato) deixando o restante da amostra no estado sólido.

#### **1.4.1 Determinação de cloretos em amostras de concreto**

Os cloretos são uma presença constante em nosso meio e podem ser detectados em pequena quantidade em qualquer lugar. Para o concreto pequenas quantidades não causam danos. Efeitos corrosivos iniciam a partir do momento que esses cloretos atingem a concentração crítica.

Quando ocorrem a presença do cloro no interior do concreto, formam-se os agentes agressivos que atuam como catalisadores, acelerando o processo de corrosão, e a reação do íon cloreto com a armadura pode se dar como abaixo descrito:



O íon cloreto após reagir com o ferro é regenerado, de forma muito semelhante como o que ocorre com o Cloro Flúor Carbono (CFC) quando destrói a camada de ozônio.

A representação esquemática da corrosão é representada conforme a Figura 3.4.

A origem do cloro em estruturas de concreto pode-se dar de várias formas, dentre as quais pode-se citar:

- Cloretos que estão dentro dos materiais que compõe o concreto. Exemplo desse fato é quando são utilizados aditivos, sendo que alguns desses aditivos contem cloro em sua composição;

- Exposição a água do mar;

- Em estruturas enterradas também pode haver ataque de cloretos pois podem estar presentes no solo em regiões mais poluídas .

Atualmente é comum observar-se em obras da construção civil, problemas nas estruturas de concreto. Em muitos casos colocando-se em risco a vida de muitas pessoas.

Um dos fatores que influenciam a qualidade de uma construção são as areias utilizadas nos rebocos e concretos. Teores elevados de cloretos na areia podem acarretar sérios problemas a obra, como por exemplo: rachaduras, má impermeabilização, desagregação de rebocos, e fadigas de ferrugens nas estruturas.

A distribuição espacial dos cloretos no concreto é função das condições de exposição e do tempo. Para os casos onde as condições de contorno prevalecem com respeito a umidade e concentração de cloretos, a teoria da difusão pode ser aplicada utilizando-se a Segunda lei de Fick. Essa lei supõe que os íons cloretos se deslocam sob efeito de um gradiente de concentração, o que não deixa de ser uma simplificação, uma vez que outros efeitos devem ser considerados, como por exemplo as interações químicas.

Apesar de existirem ensaios que possibilitam a determinação dos cloretos livres ou dos cloretos ligados, de forma independente, é mais importante a determinação dos cloretos totais, ou seja dos cloretos livres e ligados.

Os valores de referência utilizados para a avaliação do grau de cloretos presentes em amostras de areia, reboco e concreto, estão apresentados, mediante Tabela 1.4.1.

**Tabela 1.4.1 – Teores crítico de cloretos**

<b>Percentual</b>	<b>Massa</b>
2 a 3 %	Massa de cimento
0,05 %	Massa de cimento
0,4 % < [Cl <sup>-</sup> ] < 0,6 %	Massa de cimento
< 0,4 % baixo risco de 0,4 % a 1,0 % risco médio > 1 % alto risco	Massa de cimento
< 0,02 % risco insignificante < 0,05 % baixo risco de 0,05 a 0,15 % risco médio > 0,15 % alto risco	Massa de concreto
0,2 – 0,4 % variável de acordo com o cimento utilizado	Massa de cimento
0,15%	M <sup>3</sup> de cimento
> 0,6 Kg	Massa de cimento
> 0,4 %	Massa de cimento
> 0,4 %	Massa de cimento
> 0,4 %	Massa de cimento
> 0,20 %	Massa de cimento
0,73 a 0,91 Kg	M <sup>3</sup> de cimento

Em relação a presente análise, apresenta-se as seguintes conclusões:

- Quando existe um fluxo de água sobre a superfície do concreto, o cloreto é levado junto com a água.
- Em condições úmidas o cloreto migra devido a permeabilidade a água e a difusão devido ao gradiente de concentração.
- Sob condições impermeabilizantes, o cloreto migra somente devido ao gradiente de concentração.
- Sob condições secas a migração do cloreto também se dá através de um gradiente de concentrações.

## 1.5 DEFINIÇÕES

Aqui é chamada a atenção, para o significado dos termos “dissolução” e “abertura” de amostras, pois não se costuma fazer uma distinção muito rígida entre estes termos. Os termos solubilização e decomposição, também muito empregados, correspondem aos termos dissolução e abertura, respectivamente.

***Dissolução*** significa que a amostra sólida, líquida ou gasosa é dissolvida em líquidos adequados a baixas temperaturas. No pré-tratamento de amostras de materiais sólidos inorgânicos, dissolução corresponde à transformação direta da amostra em uma solução, envolvendo ou não uma reação química (uma amostra de ferro-silício, p.ex., é tratada com uma mistura de ácido nítrico e ácido fluorídrico; a solução é levada à secura e o resíduo é dissolvido com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, dando origem a uma solução límpida).

***Abertura*** significa converter a amostra em uma outra forma sólida com transformação química. A forma sólida é facilmente solúvel em solução aquosa (p.ex., uma amostra de silicato insolúvel é superaquecida com um excesso de carbonato de sódio até a fusão da mistura em um produto claro, o qual se solidifica após esfriar, sendo prontamente dissolvido com solução de ácido clorídrico diluído). Entende-se por abertura, a decomposição de amostras em altas temperaturas: quando se faz a decomposição por fusão, utiliza-se a expressão “abertura”.

## 2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo descrever uma revisão laboratorial das principais metodologias empregadas no processo de pré-tratamento das amostras de concreto, atum e material refratário, bem como identificar e caracterizar os elementos encontrados nas mesmas, além de determinar possíveis contaminações de cloretos em amostras de concreto através da análise de cloreto empregando eletrodo de íon seletivo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Solventes e reagente utilizados

No pré-tratamento das amostras e nas várias técnicas analíticas empregadas neste trabalho, foram utilizados reagentes de boa qualidade.

Os solventes de grau analítico utilizados foram: ácido clorídrico; ácido nítrico; ácido sulfúrico e álcool metílico, adquiridos da Sigma Aldrich e Merck.

Os reagentes de grau analítico: cloreto de sódio; nitrato de sódio, sulfato de sódio e carbonato de sódio foram adquiridos da Merck e Sigma Aldrich.

Utilizou-se água desionizada para o preparo das análises.

#### 3.2 Equipamentos

Nos experimentos realizados neste trabalho, utilizou-se pH-metro 920 A juntamente com um eletrodo de íons seletivo combinado de Ag/AgCl 96-17B, ambos Orion, Fotômetro de Chama da Cole-Parmer Digital Flame Analyzer modelo 2655-00, Espectrofotometro Digital modelo 724-Visível, Estufa Biomac modelo 305 com temperatura máxima 300°C para secagem das amostras e materiais em geral, forno Mufla Formitec modelo 2121 com temperatura máxima de 1200°C para fusão alcalina das amostras e aberturas e transformações de metais em seus respectivos óxidos, banho de areia Kumis modelo 302.22 e balança analítica Shimadzu Libror AEG-220 para pesagem das amostras.

#### 3.3 Limpeza dos Materiais Utilizados nas Análises

A fim de minimizar riscos de contaminação das amostras, a limpeza do material utilizado no laboratório foi de importância fundamental. Esta norma foi obedecida integralmente antes de iniciar qualquer tipo de trabalho.

O tratamento prévio das amostras e as metodologias empregadas nas análises, foram realizadas em diversos materiais (vidrarias, cadinhos de porcelana e platina, bombonas de teflon, p.ex.) previamente limpos da seguinte maneira:

- ✓ Lavagem em água corrente e detergente comum, a fim de remover as partículas maiores, fracamente aderidas à superfície;
- ✓ Introdução do material em solução de Extran (20%), [produto da Merck destinado à limpeza de vidrarias e materiais utilizados em laboratório] por um mínimo de três horas ou um dia;



- ✓ Enxague do material em água corrente e imersão em solução de ácido nítrico (20%) por um mínimo de três horas ou um dia;
- ✓ Enxague do material cerca de três vezes em água desionizada;
- ✓ Secagem em estufa (105 °C).

Em casos mais restritos, foram adotados outros procedimentos de limpeza do material. Cadinhos de porcelana ou platina (p.ex.) foram limpos mediante a fusão com carbonato de sódio e posterior dissolução do sólido com a adição de HCl diluído.

### **3.4 Determinação Teor de Cloreto**

Tendo em vista, a importância dos teores de cloretos encontrados, torna-se necessário estudar e avaliar a qualidade das areias e rebocos utilizados na principalmente na construção civil.

Na determinação dos teores de cloreto, utilizou-se um pHmetro 920 A juntamente com um eletrodo combinado de Prata/Cloreto de prata 96-17 B, ambos da Orion.

O eletrodo de íon-seletivo, utilizado para a determinação dos íons cloreto, consiste em um elemento sensível, dentro de um recipiente de vidro. Sendo que, quando este elemento entra em contato com a solução de íons cloreto, uma diferença de potencial se estabelece através desse elemento. Esse potencial, depende do nível de íons cloreto livres em solução.

A valores de íons cloreto, foram determinados através de uma curva de calibração. Utilizou-se para a calibração e leitura da amostras, alíquotas de 50 mL das soluções analíticas (3,55 mg/L; 35,5 mg/L ; 355 mg/L) e das amostras, 1 mL de força iônica  $\text{NaNO}_3$  5M, introduzidas em béqueres de 150 mL, respectivamente. Agitou-se as soluções analíticas e as amostras respectivamente, mediante barras magnéticas através de um agitador magnético (MQAMA-301), e introduziu-se ao béquer o eletrodo combinado  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , de modo a medir a diferença de potencial equivalente a um slope de 54,0-56,0 mV na curva de calibração. Após calibração do aparelho, procedeu-se as leituras das amostras, respectivamente. <sup>(5)</sup>

### **3.5 Solubilização de amostras de atum enlatados**

Inicialmente, as amostras foram devidamente etiquetadas. No passo subsequente, fez-se a abertura dos enlatados e a drenagem de todo o líquido presente (água e óleo). Para a drenagem, utilizou-se uma peneira para análise de granulometria (granntest – malha 18), onde toda a amostra foi introduzida sobre a mesma, até que a maior parte do líquido fosse drenada. Após drenagem, a amostra foi transferida para um béquer (100 mL), onde fora homogeneizada com o auxílio de um

bastão de vidro. Em seguida, pesou-se aproximadamente 5,0 gramas das amostras e as outras porções foram guardadas para contraprova.

As amostras, foram inicialmente secas em banho de areia (cerca de cinco horas à 200 °C), até não apresentarem mais vestígios de umidade. Após, foi efetuado uma calcinação das mesmas, através de uma mufla à 500 °C, eliminando-se assim, toda a matéria orgânica presente.

Após calcinação, adicionou-se 15 mL de ácido nítrico diluído (1 : 4) e a solução foi mantida em aquecimento até secura. Em seguida, acrescentou-se novamente mais 15 mL de ácido nítrico diluído (1 : 4) e avolumou-se em balão volumétrico (100 mL).<sup>(8)</sup>

As amostras acima previamente tratadas, foram submetidas a análise de sódio, através da técnica Fotometria de Chama, mediante a um Fotômetro de Chama 2655-00 - Cole-Parmer. Preparou-se soluções analíticas de 2,5,10 e 15 mg.L<sup>-1</sup> para a calibração do aparelho. Após a calibração, realizou-se a leitura das amostras de atum.

A fotometria de chama é uma técnica simples e rápida, aplicada principalmente na determinação dos elementos sódio, lítio e potássio. A técnica se baseia na excitação dos átomos neutros desses metais em uma chama obtida pelo uso de ar comprimido e gás natural ou manufaturado.

Os átomos que são ativados, voltam ao seu estado fundamental com emissão de um fóton de radiação que pode ser identificado e medido com um fotômetro de chama adequado.

Utilizou-se filtros de interferência ao invés de um monocromador, pois as linhas neste caso são facilmente separadas. As medidas fotométricas são exatas e precisas (1% RSD).

### **3.6 Digestão de amostras de material refratário mediante Fusão alcalina**

Em cadinho de platina, pesou-se aproximadamente 1,0 grama de amostra (previamente seca e triturada). Adicionou-se cerca de 3,0 gramas de carbonato de sódio anidro (fundente). Misturou-se completamente os sólidos e recobriu-se com uma fina camada de carbonato a superfície do respectivo cadinho. Em seguida, levou-se à mufla em uma temperatura de 850 °C por 20 minutos. Retirou-se o cadinho da mufla, e distribuiu-se a massa fundida por toda a superfície interna do mesmo. Após resfriado, o cadinho é colocado em um béquer e a massa é deslocada com 20,0 mL de HCl 1:1. A amostra e o resíduo foram tratados com solução quente de HCl diluído e o resíduo foi utilizado na determinação de sílica.<sup>(7)</sup>

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Determinação de cloreto em amostras de concreto

Após solubilização do analito em meio aquoso, procedeu-se a análise para o teor de cloreto presente na amostra, através do método do íon-seletivo. Cada valor de íons cloreto, foi obtido de uma média em triplicata.

#### 4.1.1 Reservatório – Concreto A

##### Resultados para o reservatório – concreto A, na profundidade de 5mm

Massa da amostra = 10,0319

Volume da amostra = 250 mL

Leitura do aparelho = 9,79 ppm

##### Cálculos:

$$9,79 \text{ mg} \text{ ----- } 1000 \text{ mL}$$
$$x = 2,4475 \text{ mg}$$

$$\frac{2,4475 \text{ mg}}{1000} = 0,0024 \text{ g}$$

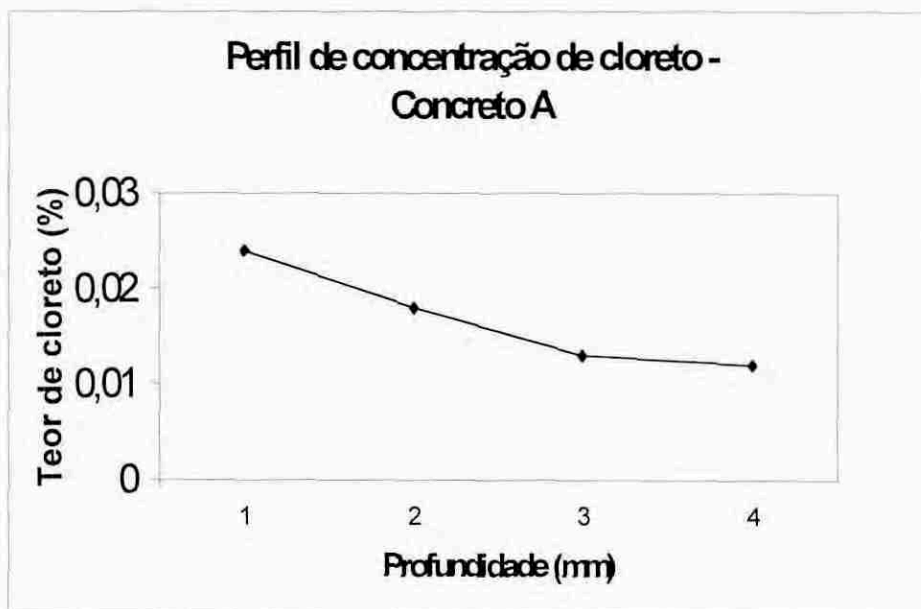
$$10,0379 \text{ g} \text{ ----- } 100 \%$$
$$0,0024 \text{ g} \text{ ----- } y\%$$

$$y = 0,024 \% \text{ de Cl}^-$$

**Tabela 4.1.1 – Teor de Cloreto em relação a massa de concreto – Amostra Concreto A**

Profundidade (mm)	Média Teor de Cloreto (%)	Teor de Cloreto (mg/Kg)
1) 5	0,024	240,0
2) 10	0,018	180,0
3) 15	0,013	103,0
4) 20	0,012	125,5

A Figura 4.1.1, mostra o perfil da curva obtido mediante a média dos valores de íons cloreto em relação as suas respectivas profundidades do Reservatório-Concreto A.



**Figura 4.1.1** – Perfil do teor de íons cloreto em relação as suas respectivas profundidades.

Observou-se com relação aos resultados obtidos, que o perfil deste reservatório está de acordo com as normas internacionais, pois apresentou um maior teor de cloreto para menores profundidades decrescendo até a profundidade de 20 mm.

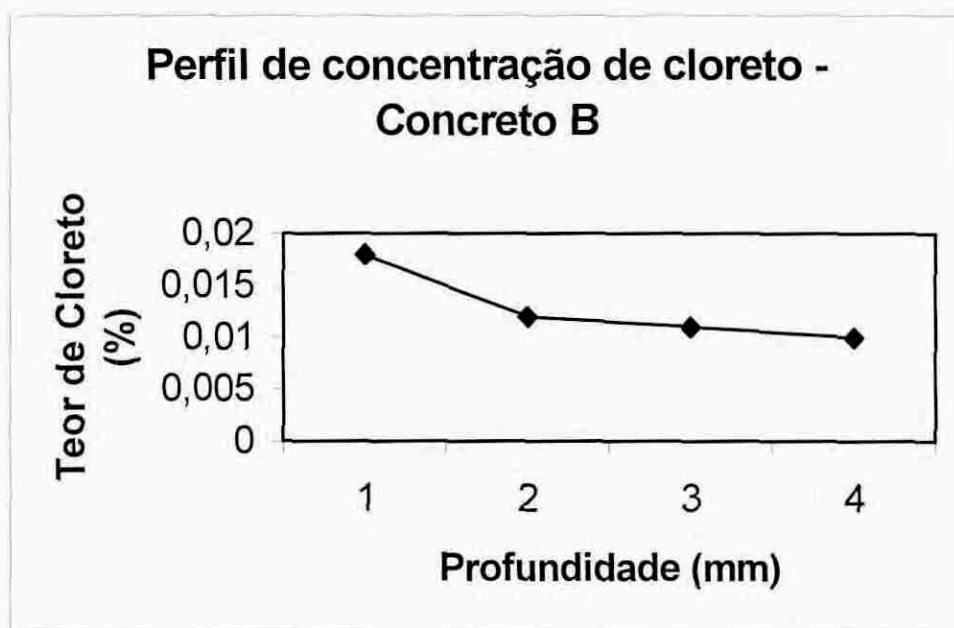
Os teores apresentados mediante Tabela 4.1.1 são considerados baixos, apenas para a profundidade de 5 mm é considerado crítico, pois conforme Tabela 1.1 , o teor de cloreto equivalente a 0,024 % corresponde a um médio risco.

#### 4.1.2 Reservatório – Concreto B

**Tabela 4.1.2– Teor de Cloreto em relação a massa de concreto – Amostra Concreto B**

Profundidade (mm)	Média Teor de Cloreto (%)	Teor de Cloreto (mg/Kg)
1) 5	0,018	180,0
2) 10	0,012	125,0
3) 15	0,011	115,0
4) 20	0,010	110,5

A Figura 4.1.2, apresenta o perfil da curva obtido mediante a média dos valores de íons cloreto em relação as suas respectivas profundidades do Reservatório – Concreto B.



**Figura 4.1.2** – Perfil do teor de íons cloreto em relação as sua respectivas profundidades.

Observou-se no reservatório – Concreto B teores muito baixos de cloreto, conclui-se portanto que mediante Tabela 1.1, tanto o reservatório Concreto A como o reservatório Concreto B, não apresentam riscos de corrosão da armadura pelo ataque do cloro.

#### 4.2 Determinação da concentração de sódio (Na) em amostra de atum .

A concentração de sódio nas amostras de atum foi avaliada em duplicatas e os resultados estão apresentados na Tabela 4.2.

Amostras de Atum	[Na] % (média das amostras em duplicata)
A 1497	0,444
A 1498	0,395
A 1499	0,296
A 1500	0,300
A 1501	0,412

A partir das concentrações em duplicata, pode-se verificar que os valores foram muito próximos constatando-se assim que o pré-tratamento das amostras em meio ácido correspondeu a expectativa, pois empregando este método de abertura ácida, observou-se uma dissolução completa da amostra, um baixo risco de perdas e contaminação por se tratar de um sistema aberto, e a simplicidade do processo.

#### 4.3 Determinação teor de sílica em amostras de material refratário

A análise quantitativa por pesagem consiste em separar e pesar, em estado elevado de pureza, depois de um tratamento adequado, um elemento ou composto de composição conhecida, que se encontre em uma relação estequiométrica definida com a substância que se determinou.

##### -Amostras areia fina P.7-A2

Massa da amostra = 1,0399g

Primeira pesagem = 22,5951g

Segunda pesagem = 21,5877g

% SiO<sub>2</sub> = 96,87 %

##### -Cálculos:

$$22,5951\text{g} - 21,5877\text{g} = 1,0074$$

$$1,0074 / 1,0399 = 0,9687$$

$$0,9687 \times 100 = 96,87\%$$

##### -Amostra areia fina P.7-A2-3M

Massa da amostra = 1,0942 g

Primeira pesagem = 22,6682g

Segunda pesagem = 21,6100g

% SiO<sub>2</sub> = 96,70 %

A partir dos resultados obtidos, observou-se que a fusão foi bem sucedida, pois o material foi facilmente solúvel em água e ácido clorídrico diluído, como era o esperado as amostras apresentaram altos teores de sílica por se tratarem de amostras com alto teor de silicatos.

**4.4 Determinação de Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn em amostras de pó de argila tratadas em meio ácido e em fusão alcalina mediante a técnica de espectrometria de absorção atômica através de um espectrômetro de absorção atômica Hitachi modelo Z-8230.**

Tendo em vista a grande quantidade de elementos a serem analisados, efetuou-se uma sistemática diferenciada para o processo de pré-tratamento das amostras. Dependendo da solubilidade da amostra, ou seja do elemento a ser analisado, empregou-se os métodos de abertura em meio ácido e através da fusão alcalina.

As concentrações dos elementos analisados foram avaliadas em duplicatas, e os resultados estão apresentados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** – Concentrações de Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn em meio ácido nas amostras de pó de argila Inerte I e Inerte II respectivamente.

<b>Elementos</b>	<b>Inerte I A (%)</b>	<b>Inerte I B (%)</b>	<b>Inerte II A (%)</b>	<b>Inerte II B (%)</b>
<b>Al</b>	–	–	–	–
<b>Ca</b>	14,34	14,80	25,19	24,98
<b>Cd</b>	$1,02 \times 10^{-4}$	$9,8 \times 10^{-5}$	0,0018	0,0018
<b>Co</b>	0,00076	0,00068	0,0013	0,0014
<b>Cr</b>	0,025	0,025	0,17	0,17
<b>Cu</b>	0,014	0,016	0,17	0,17
<b>Fe</b>	2,16	2,11	2,86	3,12
<b>Mg</b>	0,0999	0,0989	0,279	0,272
<b>Ni</b>	0,014	0,015	0,18	0,18
<b>Pb</b>	0,0067	0,0065	0,043	0,041
<b>Zn</b>	0,026	0,027	0,141	0,143

**Tabela 4.5** – Concentrações de Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn sob  fusão alcalina em amostras de pó de argila Inerte I e Inerte II respectivamente.

<b>Elementos</b>	<b>Inerte I A (%)</b>	<b>Inerte I B (%)</b>	<b>Inerte II A (%)</b>	<b>Inerte II B (%)</b>
<b>Al</b>	13,10	13,41	2,57	2,60
<b>Fe</b>	2,57	2,56	2,26	2,54
<b>Ni</b>	0,011	0,012	0,11	0,099

Com relação aos resultados obtidos (Tabela 4.4 e 4.5 respectivamente), observou-se que a abertura em meio ácido não interferiu nas determinações dos analitos e/ou na separação dos constituintes de interesse, pois os valores em duplicata corresponderam ao pré-tratamento com valores muito semelhantes, desprezando-se assim qualquer efeito de contaminações. Entretanto, evidenciou-se que a abertura em meio ácido para os elementos ferro, níquel e alumínio não foi obtida com sucesso para os respectivos elementos, pois os analitos de interesse não foram solubilizados completamente em meio ácido, mas sim sob fusão alcalina. Observando-se os resultados obtidos para o alumínio, ferro e níquel (Tabela 4.5), constatou-se que a abertura sob fusão alcalina é obtida com sucesso para os respectivos elementos , tendo em vista ser capaz de dissolver a amostra completamente, sem deixar nenhum resíduo, contendo assim os analitos de interesse.



## 5 CONCLUSÕES

A solubilização das amostras é em geral uma necessidade, e o processo utilizado com maior frequência é a digestão ácida. Os principais inconvenientes observados com o citado método é o uso de grandes quantidades de ácidos e pequenas quantidades de amostras, sendo muitas vezes um processo lento e sujeito a indesejáveis contaminações.

As várias técnicas empregadas permitiram a quantificação de parâmetros utilizados com diferentes propósitos, como por exemplo a qualificação de concretos, areias, ... usados na construção civil.

O período de estágio realizado no Laboratório de Via Úmida da Central de Análises, proporcionou-me a aquisição de conhecimentos que notavelmente foram de grande utilidade e muito contribuíram para a minha formação acadêmica.

## 6 REFERÊNCIAS

- (1) R. Anderson. *Sample Pretreatment and Separation*. Analytical Chemistry by Open Learning. Chichester, John Wiley, 1991, 632 p.
- (2) E. Upor, M. Mohai, GY. Novak. *Photometric Methods in Inorganic Trace Analysis*. Amsterdam, Elsevier, 1985, 404p.
- (3) T.T. Gorsuch. *The Destruction of Organic Matter*. Oxford, Pergamon, 1970, 151p.
- (4) G.V. Iyengar & B. Sansoni. *Sample Preparation of Biological Material for Trace Element Analysis*. Vienna, 1980, 28p.
- (5) Vogel, Arthur I. *Análise Química Quantitativa* G.H. Jeffery, J. Basset, J. Mendham, R.C. Denney. Editora Guanabara, São Paulo, 1988.
- (6) American Society for Testing na Materials. *Annual Book of ASTM Standards* .Library of congress catalog card number 40-10712. Part 31 WATER 1980.
- (7) Krieger, Robert E. *Standard Methods of Chemical Analysis*, New York, 1975.
- (8) *Official Methodes of Analysis of OAAC Internacional*, 16 th Edition. Published 1995. Volume 1 e 2.