3. AMOSTRAGEM, DESCRIÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A amostragem é um procedimento definido pelo qual é recolhida uma parte de uma substância, material ou produto, que proporcione uma amostra representativa do todo para ensaio ou calibração. Em certos casos, a amostra pode ser determinada pela disponibilidade (NP EN ISO/IEC 17025, 2000). Um exemplo desta situação é o caso da recolha de amostras provenientes de sondagens.

Os resultados obtidos por análise química de uma amostra são desprovidos de significado ou mesmo inúteis se a recolha da amostra não for convenientemente efectuada. Assim, durante a amostragem devem ser tomadas todas as precauções para assegurar que as amostras não sofrem alterações entre a colheita e a análise.

As questões relacionadas com a recolha, acondicionamento e conservação das amostras são muito importantes, dado que constituem os motivos mais frequentes para a falta de representatividade da amostra submetida à análise química.

As etapas da preparação física e química das amostras são também muito importantes, no âmbito da análise química de materiais geológicos, pois podem limitar drasticamente a qualidade analítica dos resultados (Jarvis, 1990).

3.1. AMOSTRAGEM E DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

A selecção dos locais de amostragem foi efectuada tendo em conta as seguintes características (Alves et al., 2003; Bettencourt et al., 2003b):

- constituem áreas que acondicionam depósitos susceptíveis de fornecer bons materiais para o estudo geoquímico;
- apresentam uma reconhecida ocupação antrópica.

Em Bertiandos, Donim e Bitarados foram realizadas sondagens geológicas, utilizando para o efeito equipamento de sondagem por percussão mecânica (Fig. 3.1.).



Fig. 3.1. Fotografia do equipamento de sondagem por percussão mecânica, durante a realização da sondagem RPM.3 na região de Bertiandos.

Entre as sondagens realizadas na região de Bertiandos (Ponte de Lima – Bacia do Rio Lima) foi seleccionada para este trabalho a sondagem RPM.3 (Fig. 3.2.), com 13,5 metros de profundidade, efectuada em sedimentos fluviais de planície de inundação, não atingindo o substrato rochoso. O testemunho foi amostrado com uma malha de 10 cm. Para o estudo geoquímico foram seleccionadas várias amostras, cuja distribuição ao longo do testemunho de sondagem se encontra representada na figura 3.3..



Fig. 3.2. Vista panorâmica sobre a região de Bertiandos, na margem direita do Rio Lima. A seta aponta para o local onde a sondagem RPM.3 foi realizada.

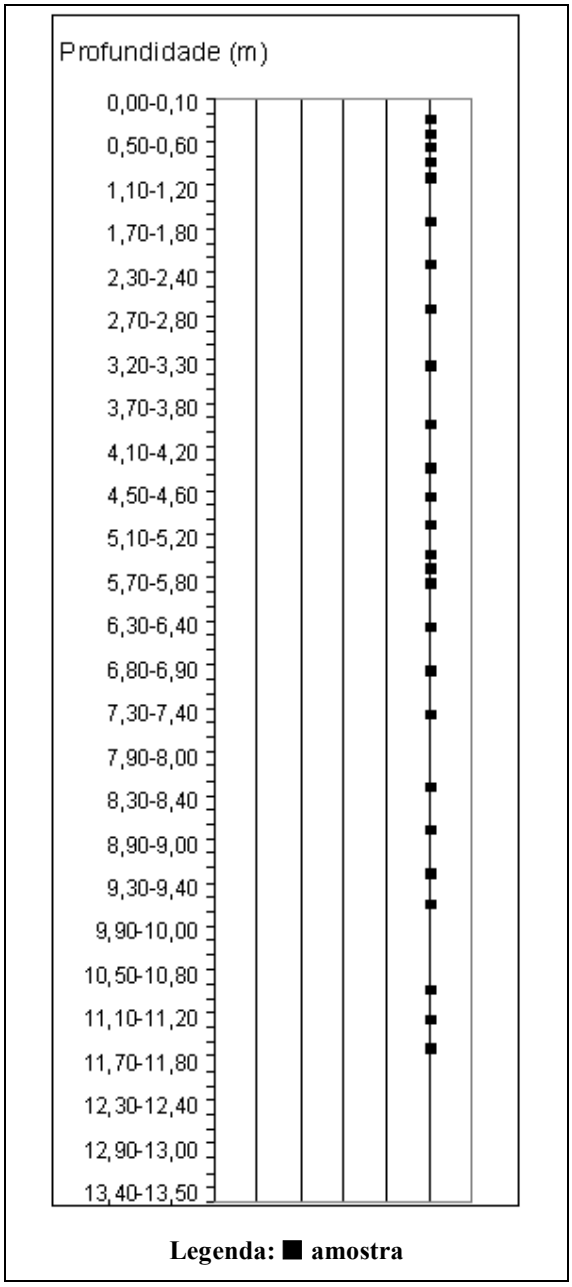


Fig. 3.3. Esquema representativo da distribuição ao longo da sondagem RPM.3 de Bertiandos das amostras seleccionadas para estudo geoquímico.

No trabalho de Alves *et al.* (2003) foi apresentado o estudo sedimentológico dos materiais da sondagem RPM.3, do qual se resumem algumas características. Os sedimentos são predominantemente finos, de coloração escura, castanho a negro. A maioria são misturas de partículas de areias muito finas, limos e argilas. Ocorrem intercalados alguns leitos ainda mais finos, limo-argilosos. A sondagem atravessou nos últimos metros algumas camadas mais arenosas e nitidamente mais quartzosas. Das amostras seleccionadas desta sondagem para estudo geoquímico, somente as amostras 92 e 96 pertencem a este conjunto mais arenoso.

Na fracção mais grosseira existem micas, algum quartzo e por vezes feldspatos. Estes minerais foram também encontrados nas dimensões mais finas. Segundo Alves *et al.* (2003) ocorrem na fracção < 2 μm associados a minerais de argila (caulinite, ilite, vermiculite e interestratificados irregulares), alguma gibsite e mais raramente goetite.

Da Bacia do Rio Ave foi seleccionada para este trabalho a sondagem RPM.4 de Donim (Guimarães) (Fig. 3.4.), com 3,5 metros de profundidade, efectuada em sedimentos fluviais. Nos primeiros 40 cm de profundidade o testemunho foi amostrado com uma malha de 10 cm e na restante profundidade com uma malha de 5 cm. A distribuição ao longo da sondagem das amostras para estudo geoquímico encontra-se representada na figura 3.5..

Da sondagem RPM.4 foram seleccionadas para estudo geoquímico cinco amostras (1, 3, 7, 11 e 16) retiradas do primeiro metro de sondagem e uma das amostra mais profundas, a amostra 57, recolhida entre 3,20 m e 3,25 m de profundidade. São sedimentos de coloração negra, finos, predominantemente constituídos pela mistura de partículas de areias, limos e argilas, por vezes com alguns grãos de areia muito grosseira, de quartzo. A sua composição mineral é idêntica à composição das amostras da sondagem RPM.3 de Bertiandos, sendo os restantes materiais da sondagem RPM.4 mais grosseiros, são arenosos com escassa matriz (M.I. Caetano Alves, informação oral).



Fig. 3.4. Vista panorâmica sobre a região de Donim, na margem direita do Rio Ave. A seta aponta para o local onde a sondagem RPM.4 foi realizada.

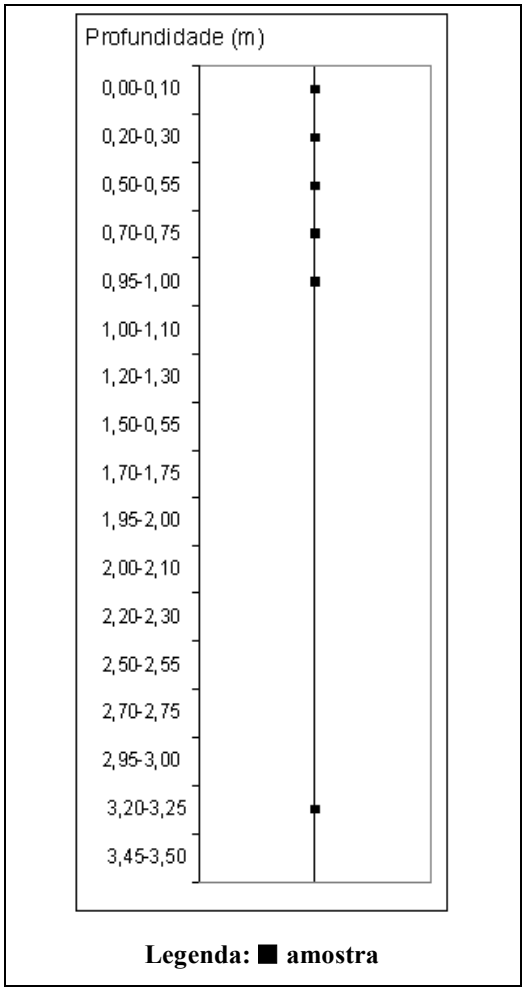


Fig. 3.5. Esquema representativo da distribuição ao longo da sondagem RPM.4 de Donim das amostras seleccionadas para estudo geoquímico.

Os trabalhos iniciaram-se em Bitarados (Vila Chã, Esposende – Bacia do Ribeiro de Peralta) com a escavação de uma estação arqueológica.

Na estação arqueológica de Bitarados (Bettencourt et al., 2003b) foram escavados quatro quadrados individuais (H9, M11, W8 e G'2), uma área aberta com doze quadrados e foi efectuada a sondagem RPM.6 (Fig. 3.6.). Os quadrados individuais foram dispostos ao longo da parcela de terreno, no sentido do ribeiro. O quadrado H9 situou-se próximo da estrada e o quadrado G'2 mais próximo do ribeiro, os quadrados M11 e W8 situaram-se no espaço intermédio. A área aberta situou-se na proximidade do quadrado H9.

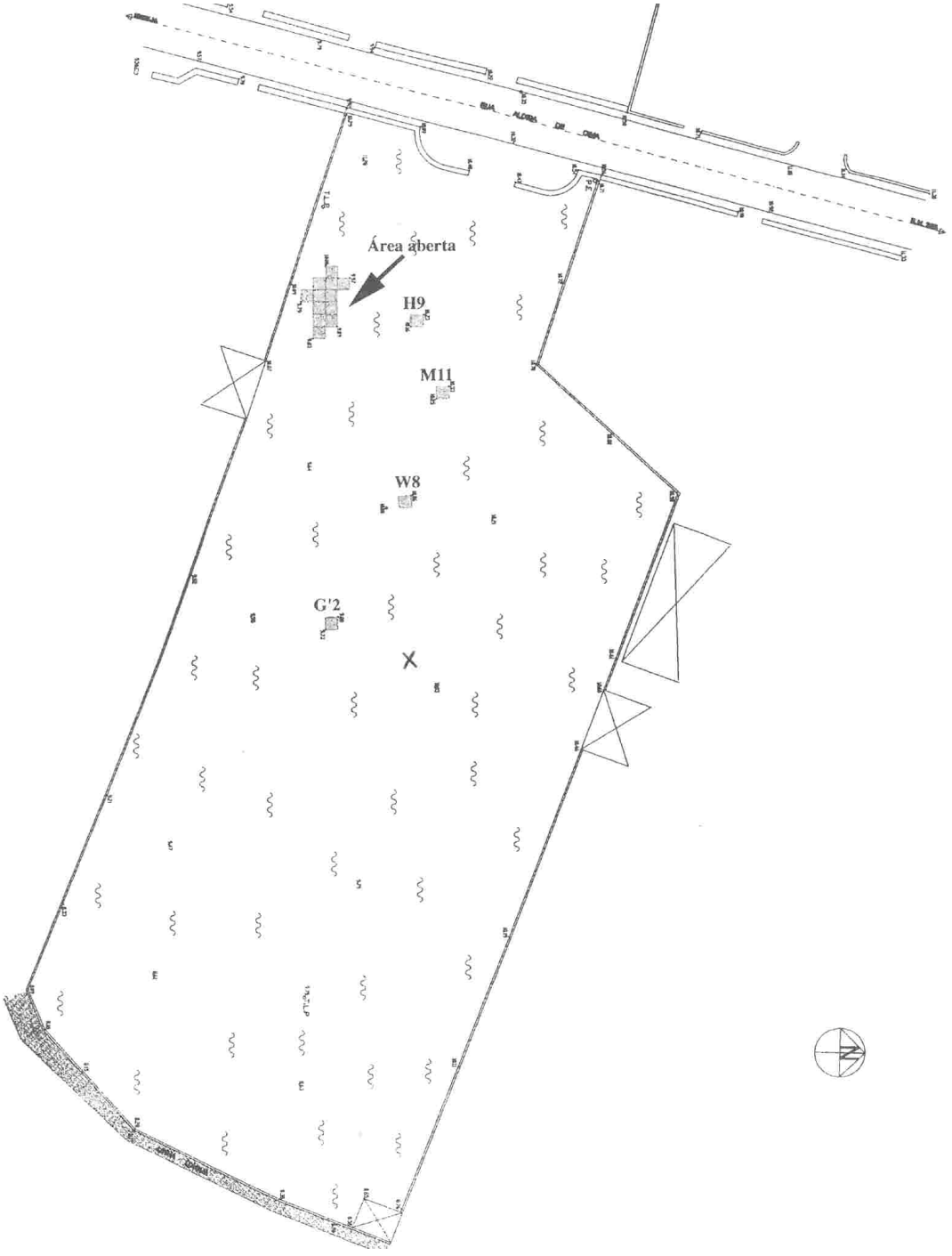


Fig. 3.6. Localização das escavações arqueológicas e da sondagem RPM.6 (X) de Bitarados, à escala de 1/200 (reduzido a 50%), adaptado de Bettencourt et al. (2003b).

Durante a escavação arqueológica foram recolhidas amostras em várias camadas, descritas em profundidade relativamente a um ponto de referência local, cotado como zero. Destas foram seleccionadas algumas para estudo geoquímico dos quadrados H9, G'2 e G2 (quadrado da área aberta), cuja localização se indica no quadro 3.1. e nas figuras 3.7., 3.8. e 3.9., respectivamente.

As amostras seleccionadas da escavação arqueológica são materiais cujas dimensões e composição são genericamente semelhantes aos amostrados nas duas outras áreas. São sedimentos muito escuros, de cor castanho a negro, finos, também constituídos por partículas desde areia a argila. No entanto, na área da escavação ocorrem por vezes com grãos de areia grosseira, esporadicamente com seixos rolados e também com fragmentos diversos do espólio arqueológico disseminado no local (M.I. Caetano Alves, informação oral).

Quadro 3.1. Localização por quadrado / camada / profundidade (m) das amostras seleccionadas para estudo geoquímico em Bitarados.

Amostras	Quadrado	Camada	Profundidade (cm) relativa a um ponto de referência local
H9.3b. – 240	H9	3b	240
H9.5. - 255	H9	5	255
G'2.3. - 209	G'2	3	209
G'2.3. - 224	G'2	3	224
G'2.3. - 228	G'2	3	228
G'2.3. - 249	G'2	3	249
G'2.4. - 259	G'2	4	259
G'2.4. - 282	G'2	4	282
G'2.5. - 285	G'2	5	285
G'2.6. – 331	G'2	6	331
G2.3. – 204	G2	3	204

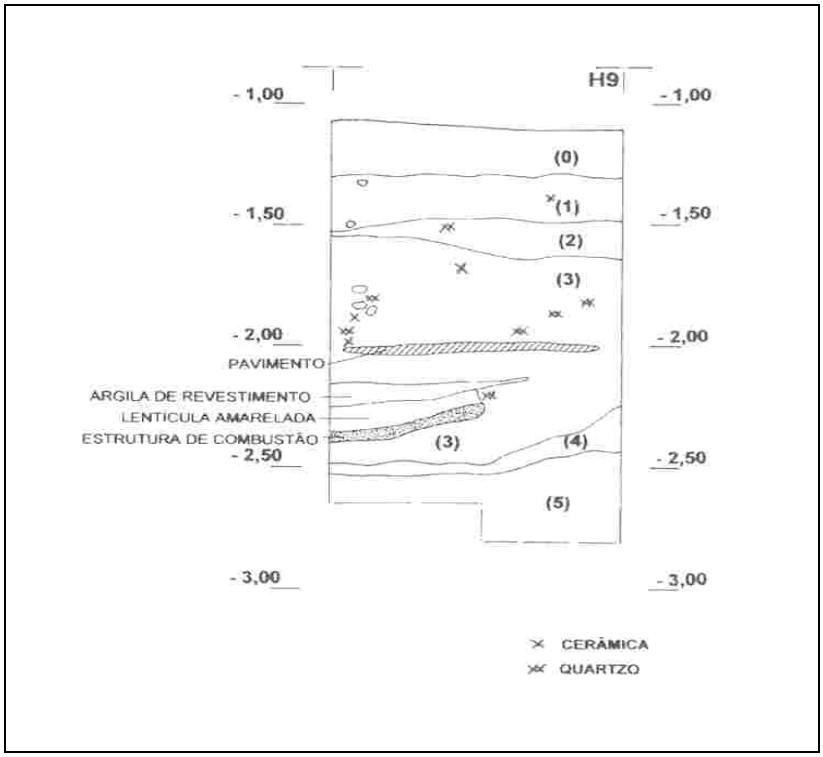


Fig. 3.7. Perfil Este do quadrado H9. Referência das amostras por camada - profundidade (cm), relativamente a um ponto de referência local: 3b-240, 5-255 (adaptado de Bettencourt et al., 2003b).

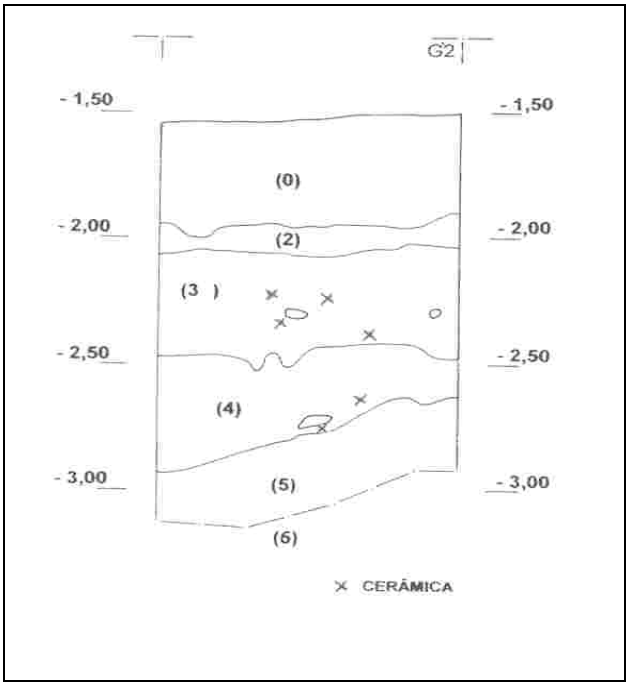


Fig. 3.8. Perfil Norte do quadrado G'2. Referência das amostras por camada - profundidade (cm), relativamente a um ponto de referência local: 3-209, 3-224, 3-228, 3-249, 4-259, 4-282, 5-285, 6-331 (adaptado de Bettencourt et al., 2003b).

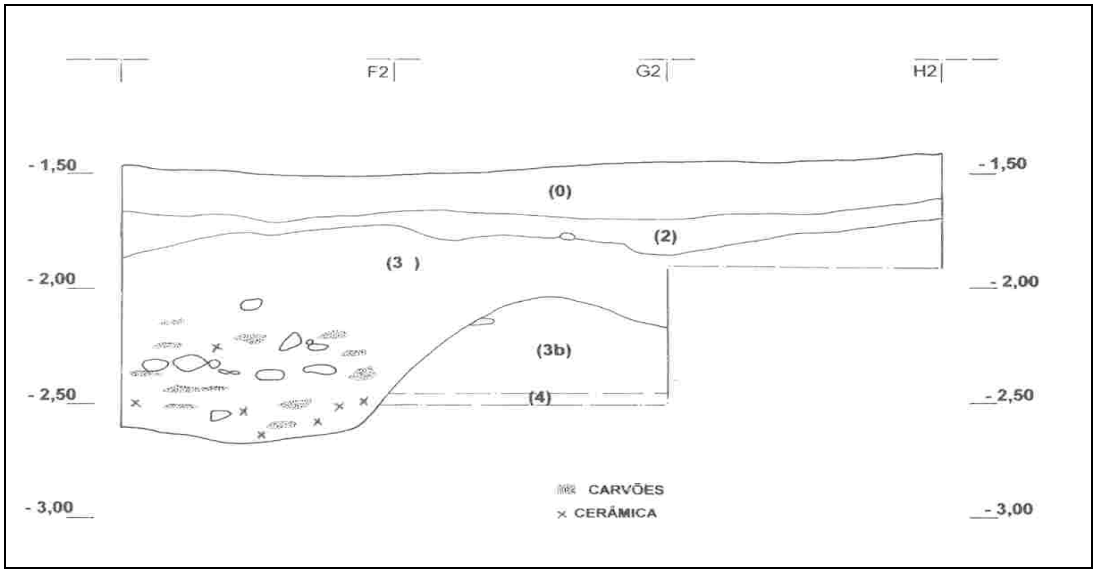


Fig. 3.9. Perfil Norte dos quadrados F2, G2 e H2, localizados na área aberta. Referência da amostra no quadrado G2 por camada - profundidade (cm), relativamente a um ponto de referência local: 3-204 (adaptado de Bettencourt et al., 2003b).

Posteriormente foi realizada a sondagem RPM.6 (Fig. 3.10.) em sedimentos aluviais da bacia do Ribeiro de Peralta, na área da estação arqueológica. Desta sondagem foi seleccionada para estudo geoquímico a amostra RPM.6.69, representando o granito local. Esta amostra foi colhida à profundidade de 4,25 m da superfície topográfica. A sondagem atravessou toda a espessura do enchimento no local sobre o substrato granítico, atingindo granito a partir dos 4 m de profundidade.



Fig. 3.10. Preparativos para a realização da sondagem RPM.6 de Bitarados, na área da estação arqueológica.

No total foram seleccionadas para este trabalho de análise geoquímica 43 amostras, sendo 25 de sedimentos provenientes da sondagem RPM.3 de Bertiandos, 6 de sedimentos provenientes da sondagem RPM.4 de Donim, 11 de sedimentos provenientes da estação arqueológica de Bitarados e uma do granito do mesmo local colhida na sondagem RPM.6.

A recolha das amostras obtidas por sondagem geológica foi efectuada no núcleo dos testemunhos da sondagem. Estas amostras foram manuseadas com material de plástico, de forma a evitar o contacto com os amostradores metálicos.

As amostras recolhidas foram acondicionadas dentro de sacos de plástico, previamente etiquetados.

3.2. PREPARAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS

A preparação física das amostras foi efectuada no Laboratório de Tratamento de Amostras do DCT-UM.

Os critérios e os procedimentos a ter em conta para a execução da preparação física das amostras são apresentados na figura 3.11. de forma esquemática.

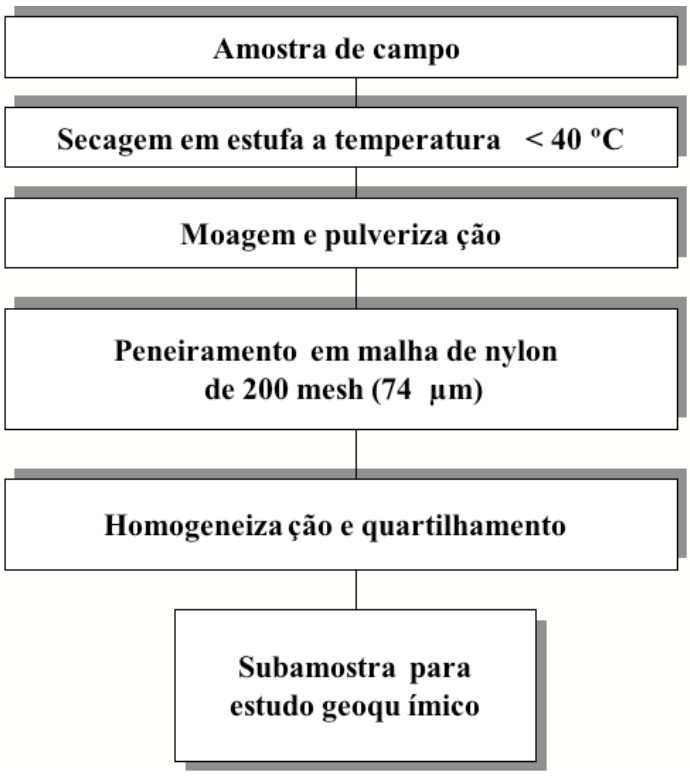


Fig. 3.11. Fluxograma da preparação física das amostras.

As amostras, colocadas em tabuleiros de plástico, foram secas em estufa a uma temperatura inferior a 40 ºC. Em seguida, realizou-se a moagem e pulverização a 200 mesh (74 μm) em moinho de ágata. Após a moagem e pulverização de toda a amostra, procedeu-se à homogeneização e ao quartilhamento, de modo a obter uma subamostra para estudo geoquímico. As subamostras foram acondicionadas em copos de poliestireno com tampa, de 20 ml, devidamente referenciados.

3.3. PREPARAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

A preparação química das amostras foi efectuada no Laboratório de Espectrometria do DCT-UM.

A escolha de uma técnica de preparação química de amostras envolve uma série de factores que devem ser criteriosamente ponderados (Totland et al., 1992), como sendo:

- a dissolução da amostra deve ser completa;
- a perda de elementos durante a digestão deve ser avaliada e ponderada;
- a solução final deve ser adequada ao método analítico escolhido, isto é, deve-se ter em atenção o tipo de matriz, os sólidos dissolvidos totais e as possíveis interferências;
- a exactidão e a precisão dos resultados obtidos para os elementos analisados devem ser adequadas ao método analítico escolhido, não devendo ser afectadas pela técnica de preparação;
- o tempo necessário para a preparação química da amostra não deve ser longo;
- o custo financeiro do procedimento.

Os sedimentos são considerados amostras de matriz complexa, difíceis de tratar, pelo que a selecção de uma técnica de preparação química para este tipo de amostra é muito importante.

Neste item, apresenta-se uma síntese do estudo realizado sobre a preparação química de amostras de sedimentos, com o objectivo de implementar uma técnica geral de preparação química para este tipo de materiais.

Vários procedimentos de dissolução têm sido utilizados para a digestão de materiais geológicos (Potts, 1987; Kersabiec et al., 1990; Chao & Sanzolone, 1992; Totland et al., 1992; Cresser et al., 1994; Welz & Sperling, 1999; Csuros & Csuros, 2002). Algumas técnicas são desenvolvidas para aplicações específicas, geralmente para a determinação de um

ou de uma série pequena de elementos, sendo necessário muito cuidado quando se aplicam as mesmas para análises multi-elementares.

As técnicas mais usadas para dissolução de amostras geológicas, em situações de rotina, são: a fusão, o ataque ácido em sistema aberto e o ataque ácido em sistema fechado ou sistema de digestão em microondas.

Na técnica de **fusão** são usados fundentes diversos (Jeanroy, 1974; Chao & Sanzolone, 1992; Vernet & Govindaraju, 1993), tais como: o metaborato de lítio ($LiBO_2$), o tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$), o peróxido de sódio (Na_2O_2), o carbonato de sódio (Na_2CO_3), o hidróxido de sódio (NaOH), o carbonato de potássio (K_2CO_3), o hidróxido de potássio (KOH), o pirossulfato de potássio ($K_2S_2O_7$), o pirossulfato de sódio ($Na_2S_2O_7$), o iodeto de amónio (NH_4I) e o metaborato de estrôncio ($Sr(BO_2)_2$). Encontra-se descrito por alguns investigadores um sistema de automatização desta técnica, o qual é utilizado quando existe uma quantidade muito elevada de amostras (Borsier & Garcia, 1983; Govindaraju & Mevelle, 1987; Borsier, 1992).

A técnica de fusão é escolhida, normalmente, quando se pretende determinar, entre outros elementos, o silício (Welz & Sperling, 1999). Nos últimos anos, os fundentes com boratos têm sido largamente utilizados nesta técnica, em particular, o metaborato de lítio (Ingamells, 1966; Suhr & Ingamells, 1966; Burman et al., 1978; Brenner et al., 1980; Walsh, 1980; Jarvis, 1990; Panteeva et al., 2003). Este reagente, algumas vezes usado em conjunto com o tetraborato de lítio, é um fundente muito poderoso no ataque de amostras geológicas silicatadas (Cremer & Schlocker, 1976; Feldman, 1983).

A técnica de fusão com metaborato de lítio é aplicada na determinação de elementos principais e vestigiais em vários tipos de materiais geológicos (Verbeek et al., 1982; Totland et al., 1992; Govindaraju, 1994, 1995; Tsolakidou et al., 2002; Panteeva et al., 2003), incluindo amostras de sedimentos (Cantillo et al., 1984).

A fusão das amostras geológicas com metaborato de lítio origina a formação de "pérolas" (Panteeva et al., 2003). As amostras fundidas ("pérolas") podem ser dissolvidas em ácido cítrico, EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) e ácidos minerais (Ingamells, 1966). O ácido nítrico apresenta os melhores resultados para a maior parte das aplicações (Suhr & Ingamells, 1966; Cremer & Schlocker, 1976; Walsh, 1980; Jarvis, 1990; Chao & Sanzolone, 1992; Panteeva et al., 2003), mas frequentemente fica em solução um resíduo branco não dissolvido (Panteeva et al., 2003). Estudos efectuados indicam que a sílica, quando presente em altas concentrações, precipita sob a forma de ácido polisilícico (Suhr & Ingamells, 1966; Brenner et al., 1980). A maior parte das soluções concentradas, formam eventualmente um

precipitado gelatinoso em solução básica ou originam um gel uniforme em solução ácida (Krauskopf & Bird, 1995). O uso do ácido fluorídrico no tratamento da amostra fundida proporciona uma rápida e completa dissolução da "pérola" (Panteeva et al., 2003), e permite a obtenção de uma solução límpida. A adição deste ácido é assim efectuada com o objectivo de prevenir a precipitação da sílica (Brenner et al., 1980).

Na técnica de **ataque ácido em sistema aberto** usam-se vários ácidos, como o ácido nítrico (HNO_3), o ácido fluorídrico (HF), o ácido clorídrico (HCl), o ácido perclórico ($HClO_4$), o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e/ou o ácido ortofosfórico (H_3PO_4). Quando não é necessário determinar o silício é preferida a digestão ácida com ácido fluorídrico (Castillo et al., 1988), geralmente em conjunto com os ácidos clorídrico, nítrico ou até mesmo o perclórico (Frankenberger et al., 1991). Esta digestão com ácido fluorídrico em sistema aberto remove a sílica sob a forma do tetrafluoreto de silício (SiF_4) volátil (Totland et al., 1992; Welz & Sperling, 1999).

A técnica de ataque ácido em sistema aberto é usada na determinação de elementos principais, excepto o sílicio, e elementos vestigiais em vários tipos de materiais geológicos (Totland et al., 1992; Tsolakidou et al., 2002), incluindo amostras de sedimentos (Pederson & Cofino, 1994; Cook et al., 1997; Pozebon & Martins, 2002).

Langmyhr e Paus (1968) investigaram a digestão com ácido fluorídrico das amostras em autoclaves de PTFE (politetrafluoretileno) sob pressão, com o objectivo de reter o silício em solução, conseguindo também reduzir o tempo de digestão, a contaminação e a perda de amostra.

O ácido fluorídrico é o único ácido que permite dissolver facilmente a maior parte dos materiais silicatados. Este ácido apresenta duas propriedades interessantes: uma, é dissolver facilmente a sílica (SiO_2) produzindo ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6), solúvel em solução ácida e outra, permite extrair a sílica das soluções por volatilização sob a forma de tetrafluoreto de silício (SiF_4) (Vernet & Govindaraju, 1993). Quando se utiliza este ácido deve-se adicionar uma solução saturada de ácido bórico (H_3BO_3), para facilitar a manipulação e a dissolução dos fluoretos precipitados. O ácido bórico forma complexos com o ácido fluorídrico através de duas etapas de reacções exotérmicas:

$$H_3BO_3 + 3HF \leftrightarrow HBF_3OH + 2H_2O$$
$$HBF_3OH + HF \leftrightarrow HBF_4 + H_2O$$

A solução resultante é mais estável e menos agressiva. Contudo, sob determinadas condições, o ácido fluorobórico pode hidrolizar, libertando o ácido fluorídrico (Potts, 1987; Vernet & Govindaraju, 1993).

O **ataque ácido em sistema fechado ou sistema de digestão em microondas** tem sido demonstrado com sucesso por vários investigadores (Nadkarni, 1984; Lamothe et al., 1986; Borman, 1988; Lautenschlaeger, 1989; Gonon & Mermet, 1992; Welz & Sperling, 1999; Tsolakidou et al., 2002). Esta técnica consiste em colocar a amostra e os ácidos num copo de teflon hermeticamente fechado e submetê-los a um forno de microondas. O sistema de microondas usa uma combinação de ácido, temperatura e pressão, que permite a dissolução da amostra. O ponto de ebulição aumenta com o aumento da pressão. As digestões com ácido nítrico e/ou ácido fluorídrico são possíveis em poucos minutos.

Esta técnica é aplicada na determinação de elementos principais e vestigiais em vários tipos de materiais geológicos (Lamothe et al., 1986; Noltner, et al., 1989; Totland et al., 1992; Tsolakidou et al., 2002), incluindo amostras de sedimentos (Cook et al., 1997; Bettinelli, et al., 2000a; 2000b; 2000c; Sandroni et al., 2003; Acar, 2005).

Existem algumas vantagens e desvantagens nestas técnicas, que se enunciam a seguir, relativamente à sua aplicabilidade no doseamento de elementos principais e vestigiais em materiais geológicos (Potts, 1987; Chao & Sanzolone, 1992; Totland et al., 1992; Vernet & Govindaraju, 1993).

Fusão com metaborato de lítio

Vantagens:

- adequada para a determinação de elementos maiores, incluindo o silício e elementos vestigiais;
- assegura a digestão de fases minerais resistentes ao ataque ácido, como por exemplo: zircão ($ZrSiO_4$), rútilo (TiO_2), corindo (Al_2O_3), cromite ($FeCr_2O_4$), permitindo a determinação de crómio (Cr), zircónio (Zr), háfnio (Hf);
- não utiliza reagentes perigosos como o ácido fluorídrico ou o ácido perclórico;
- especificamente no que respeita às análises por absorção atómica, a presença de excesso de iões lítio e borato nas soluções de amostra tem um efeito tampão, o qual evita algumas interferências de matriz;
- é uma técnica relativamente rápida;

- apresenta um custo financeiro médio, em comparação com as técnicas de ataque ácido em sistema aberto e em sistema fechado.

Desvantagens:

- impossibilidade de analisar lítio, pois este elemento é um constituinte do fundente, interferindo no resultado analítico;
- a concentração de sais na solução final, por vezes, pode causar problemas de matriz, interferências espectrais e efeitos de memória.

Ataque ácido em sistema aberto

Vantagens:

- redução dos sólidos dissolvidos totais, permitindo baixos limites de quantificação;
- obtenção de brancos baixos;
- baixo custo capital.

Desvantagens:

- não permite a determinação do silício, quando se utiliza o ácido fluorídrico;
- não é eficaz na digestão total de alguns minerais refractários;
- é uma técnica morosa.

Ataque ácido em sistema fechado ou sistema de digestão em microondas

Vantagens:

- redução dos sólidos dissolvidos totais, permitindo baixos limites de quantificação;
- melhor dissolução de minerais refractários, em comparação com a técnica de ataque ácido em sistema aberto;
- permite a análise de elementos voláteis;
- redução da quantidade de ácido utilizada, em comparação com a técnica de ataque ácido em sistema aberto;
- contaminação reduzida, uma vez que o copo de teflon fica selado durante a digestão;
- permite menor transferência da amostra;
- permite menor influência do operador;
- obtenção de brancos baixos;

- permite melhor ambiente no laboratório;
- tempo de digestão rápido, podendo ser analisado maior número de amostras.

Desvantagens:

- inadequado para a determinação de zircónio e háfnio;
- custo capital elevado.

Tendo em conta o estudo anterior, a disponibilidade técnica existente no Laboratório de Espectrometria do DCT-UM e a necessidade de implementar uma técnica geral de preparação química de amostras de sedimentos que desse resposta aos elementos solicitados, foi estudada a técnica de fusão com metaborato de lítio.

Antes de iniciar a fusão das amostras, foi efectuado um estudo sobre o tipo de cadinhos a usar.

Inicialmente, foram escolhidos cadinhos de platina referenciados por vários autores (Verbeek et al., 1982; Chao & Sanzolone, 1992; Tsolakidou et al., 2002). Este tipo de cadinhos foi seleccionado, pois a platina é um metal inerte para a maioria dos reagentes e das amostras, e também, resiste a temperaturas que excedem os 1000 ºC.

Durante o trabalho experimental, observou-se o aparecimento de manchas na superfície externa destes cadinhos, que ocorriam quando estes eram submetidos a temperaturas muito elevadas (1000 ºC). Recorrendo à microscopia electrónica de varrimento (MEV), foram observadas as manchas na superfície externa dos cadinhos (Fig. 3.12.) e foi detectada, além da platina, a presença de ferro e titânio (Fig. 3.13.). Estas manchas desapareciam, quando os cadinhos eram submetidos a uma lavagem com ácido diluído, a quente.

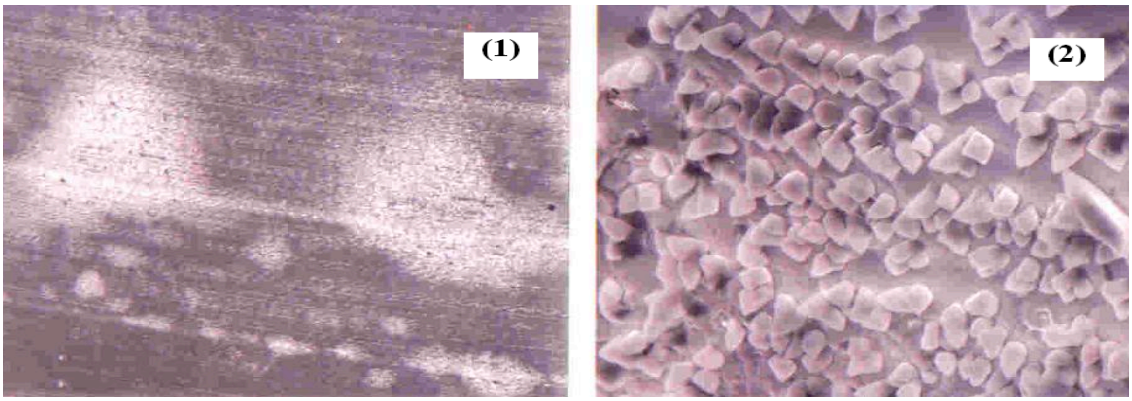


Fig. 3.12. Fotografia da superfície externa do cadinho, "manchada". (1) Ampliação: 58,6 x; (2) Ampliação: 2800 x (Laboratório de Microscopia Electrónica, Universidade do Minho - Braga).

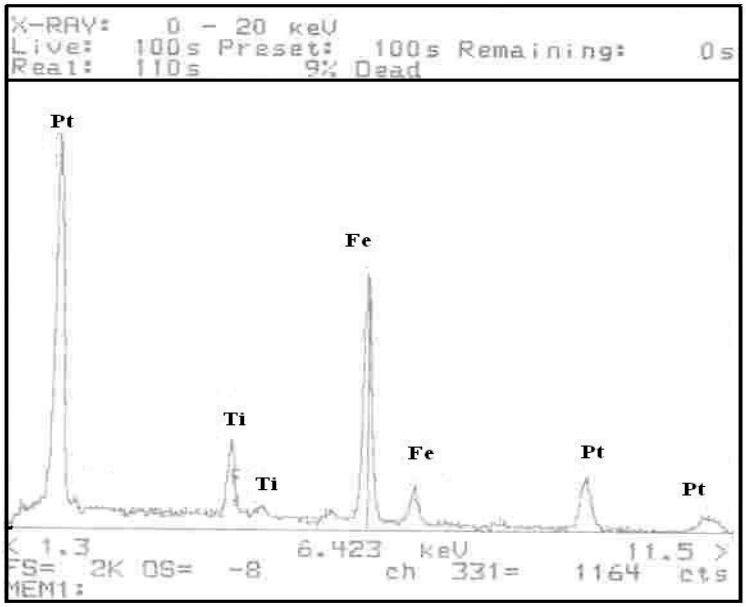


Fig. 3.13. Análise qualitativa da superfície externa do cadinho, "manchada" (Laboratório de Microscopia Electrónica, Universidade do Minho - Braga).

Em seguida, foram ensaiados cadinhos constituídos por uma liga de platina (95 %) e ouro (5 %). No entanto, verificou-se uma forte aderência da pérola ao fundo do cadinho, e consequentemente, uma grande dificuldade na solubilização da amostra.

Pelo que, optou-se por usar cadinhos constituídos por uma liga de platina (87 %), ouro (3 %) e ródio (10 %). Durante os ensaios estes cadinhos revelaram resistir a altas temperaturas, não permitindo a aderência da pérola ao fundo. Estes foram os cadinhos escolhidos para efectuar a fusão das amostras seleccionadas para a análise geoquímica.

Após este estudo, procedeu-se à preparação química das amostras.

As amostras, com granulometria de 200 mesh (74 μm), foram secas na estufa cerca de uma hora a 105-110 ºC e posteriormente foram arrefecidas em exsicador. Procedeu-se à homogeneização e ao quartilhamento, de modo a obter uma subamostra para a determinação da perda ao rubro e outra para a técnica de fusão, visando a análise química dos elementos solicitados.

A técnica de fusão utilizada é descrita em seguida.

Fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido nítrico

Cada amostra (0,3000 g) foi cuidadosamente misturada com o fundente, metaborato de lítio, nas proporções de 1:3 de peso, num cadinho de platina/ouro/ródio. As amostras, juntamente com o branco de amostra, foram submetidas a fusão, à temperatura de 1000 ºC durante 30 minutos.

Em seguida, os cadinhos foram arrefecidos à temperatura ambiente. Estes cadinhos, contendo uma barra magnética no seu interior, foram colocados num copo de polipropileno, ao qual se adicionou 100 ml de ácido nítrico (1 M). O copo foi fechado hermeticamente.

O conjunto foi colocado numa placa de agitação eléctrica durante 2 a 3 horas, até obtenção de uma solução límpida e estável. No final, retirou-se com muito cuidado a barra magnética e o cadinho de dentro do copo.

O branco foi preparado seguindo o mesmo procedimento.

A solução obtida, na maioria das amostras de sedimentos, apresentava um resíduo branco.

O resíduo branco foi observado (Fig. 3.14.) e analisado, com recurso à microscopia electrónica de varrimento (MEV), tendo sido detectada a presença de silício (Fig. 3.15.).

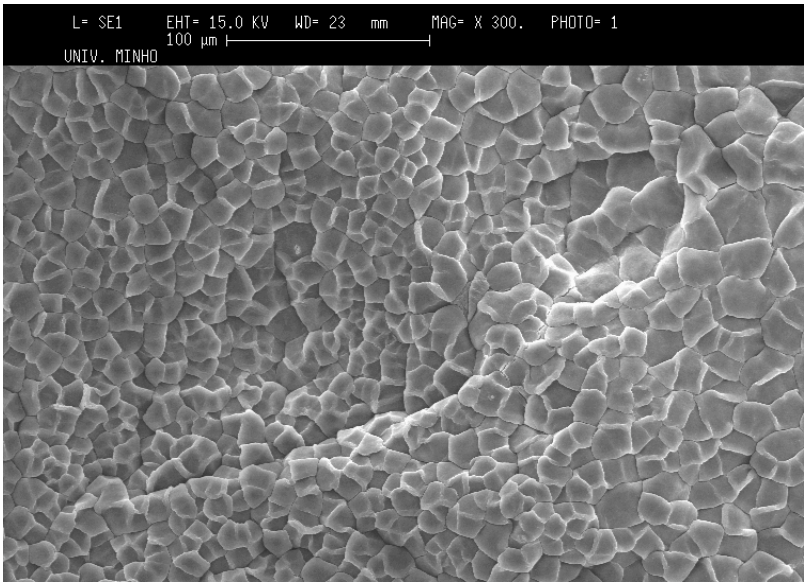


Fig. 3.14. Fotografia do resíduo da amostra do sedimento H9.3b.-240 (Laboratório de Microscopia Electrónica, Universidade do Minho - Braga).

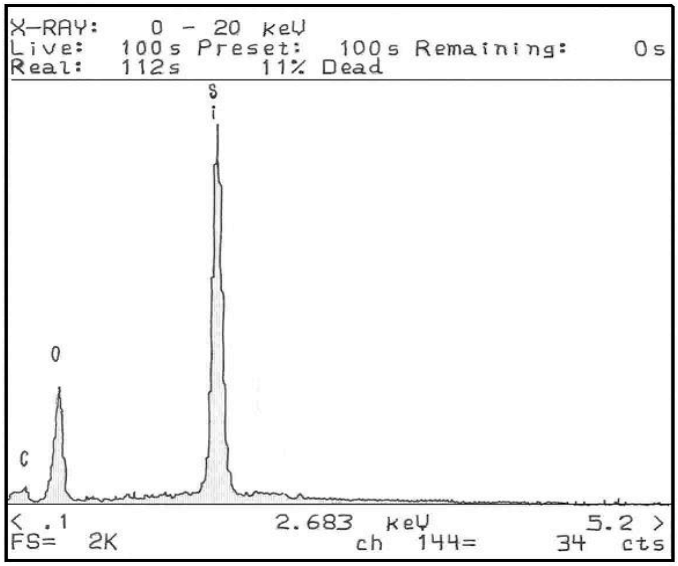


Fig. 3.15. Análise qualitativa do resíduo da amostra do sedimento H9.3b.-240 (Laboratório de Microscopia Electrónica, Universidade do Minho - Braga).

As amostras foram filtradas (0,45 μm) e o filtrado foi utilizado para efectuar a análise química dos elementos vestigiais.

Dada a impossibilidade de analisar o silício foi necessário fazer algumas alterações a esta técnica de preparação. Assim, as amostras foram submetidas à preparação química que a seguir se descreve.

Fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido fluorídrico e ácido nítrico

Cada amostra (0,3000 g) foi cuidadosamente misturada com o fundente, metaborato de lítio, nas proporções de 1:3 de peso, num cadinho de platina/ouro/ródio. As amostras, juntamente com o branco de amostra, foram submetidas a fusão, à temperatura de 1000 ºC durante 30 minutos.

Em seguida, os cadinhos foram arrefecidos à temperatura ambiente. Os cadinhos, contendo uma barra magnética no seu interior, foram colocados num copo de polipropileno, ao qual se adicionou 3 ml de ácido fluorídrico e 97 ml de ácido nítrico (1 M). O copo foi fechado hermeticamente.

O conjunto foi colocado numa placa de agitação eléctrica durante 2 a 3 horas, até a obtenção de uma solução límpida e estável. Após a dissolução, foi adicionado um excesso de ácido bórico. No final, retirou-se com muito cuidado a barra magnética e o cadinho do copo.

O branco foi preparado seguindo o mesmo procedimento.

A adição do ácido bórico foi efectuada com o objectivo de complexar todo o ácido fluorídrico que ainda estivesse presente na solução. A solução resultante desta adição é mais estável e menos agressiva.

As soluções obtidas eram límpidas, tendo sido utilizadas de imediato na análise química.

Podemos concluir, pelo estudo efectuado, que a preparação química de amostras de sedimentos pela técnica de fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido fluorídrico e ácido nítrico permite a obtenção de uma solução límpida e consequentemente a análise de uma vasta gama de elementos principais, incluindo o silício, e de elementos vestigiais.