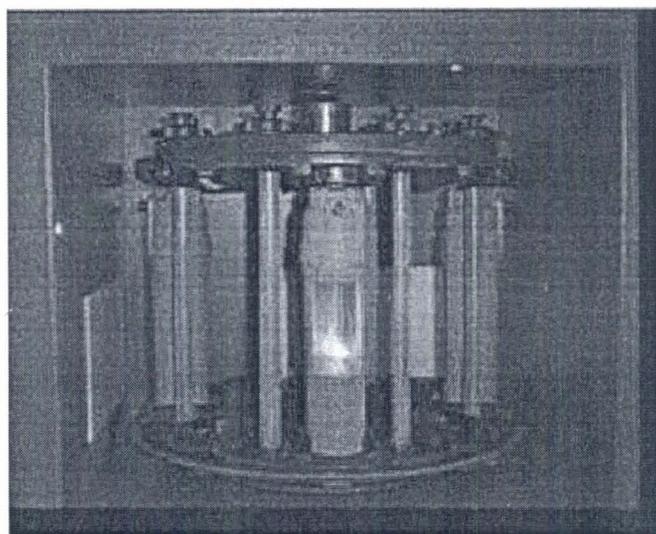




VI WORKSHOP SOBRE
**preparo de
amostras**
UFSC



Métodos de Preparo de Amostras

Fundamentos sobre o preparo de amostras
orgânicas por oxidação para a análise elementar

Elaboração: Revisão: Anplid

Editor: Francisco José Cruz

Abril 1986

INFORMAÇÕES SOBRE OS AUTORES

Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira, pesquisadora da Embrapa Pecuária Sudeste e professora credenciada no Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar, São Carlos-SP.

Prof. Dr. Antonio Celso Spínola Costa, professor do Departamento de Química Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA

Prof. Dr. Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães, professor do Centro de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física e Química, Univ. Estadual do Ceará, Fortaleza-CE.

Dra. Cassiana Seimi Nomura, pesquisadora (FAPESP) junto ao Laboratório de Química Analítica "Henrique Bergamin Filho", CENA-USP, Piracicaba-SP.

Dr. Dário Santos Junior, pesquisador (FAPESP) junto ao Centro de Lasers e Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN, São Paulo-SP e colaborador no Laboratório de Química Analítica "Henrique Bergamin Filho", CENA-USP, Piracicaba-SP.

Químico Diogo Pompeu de Moraes, estudante de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS.

MSc. Éder Lisandro de Moraes Flores, professor do Departamento de Química da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Santana do Livramento-RS.

Químico Fábio Andrei Duarte, estudante de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS.

Prof. Dr. Francisco José Krug, professor do Centro de Energia Nuclear na Agricultura-USP, Laboratório de Química Analítica "Henrique Bergamin Filho", Piracicaba-SP

Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores, professor do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS.

Prof. Dr. Günter Knapp, professor do Institut für Analytische Chemie und Radiochemie, Graz University of Technology, Graz-Áustria

Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega, professor do Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP.

Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin, professor da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Departamento de Ciências da Saúde, Curso de Farmácia, Frederico Westphalen-RS.

Prof. Dr. Mauro Korn, professor do Departamento de Química da Universidade Estadual da Bahia, Salvador-BA.

MSc. Márcia Foster Mesko, professora do Departamento de Química da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Sananduva-RS.

Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda, professor do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira, professor do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler, professor do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS.

8. DECOMPOSIÇÕES ASSISTIDAS POR RADIAÇÃO MICROONDAS

PROCI-2006.00136
NOG
2006
SP-2006.00136

Ana Rita de Araujo Nogueira ^{copie}
Diogo Pompéu de Moraes
Érico Marlon de Moraes Flores
Francisco José Krug
Guenter Knapp
Joaquim de Araújo Nóbrega
Juliano Smanioto Barin
Márcia Foster Mesko

8.1. INTRODUÇÃO

Os primeiros experimentos com fornos de microondas para decomposição de amostras foram realizados em 1975 utilizando-se frascos fechados em fornos domésticos com resultados muito promissores. Embora os fornos domésticos não fossem apropriados para se trabalhar em ambientes agressivos, particularmente quando os frascos de reação deixavam escapar vapores ácidos corrosivos, era notória a diminuição do tempo de decomposição das amostras, comparativamente aos procedimentos convencionais utilizando-se placas aquecedoras ou blocos digestores. Aqueles pesquisadores que já trabalhavam com sistemas fechados viam as vantagens dos aquecimentos por microondas com certa reserva, pois os sistemas fechados aquecidos de maneira convencional já tinham desempenho superior aos abertos. Ressaltando-se pequenas exceções, o uso do forno de microondas para o preparo de amostras permaneceu praticamente ignorado até 1985, quando o interesse na digestão por microondas tornou-se bastante popular. A partir de então, as publicações inicialmente se voltaram quase que exclusivamente à decomposição (em sistemas abertos) de amostras ambientais, alimentos, ligas, óleos, metais, minerais, etc.

Deve ser enfatizado que, últimos anos, o número de aplicações envolvendo o uso de radiação microondas cresceu rapidamente, em especial nas primeiras duas décadas a partir da primeira publicação, por Abu Samra *et al.* em 1975. Desde então, as aplicações da radiação microondas nos diferentes ramos da química têm crescido exponencialmente, para as mais diferentes aplicações, tais como síntese orgânica, síntese de compostos

organometálicos, compostos inorgânicos, catálise etc. No tocante ao preparo de amostras, a esfera de aplicação tem se expandido cada vez mais em áreas que envolvem decomposições por vias seca e úmida, fusão, extrações, ou aceleração de reações químicas, por exemplo. Pesquisas recentes vêm avaliando o efeito da radiação de microondas na formação de complexos, formação de compostos coloridos e processos cromatográficos, dentre outros. Os efeitos não térmicos das interações das microondas com as substâncias ainda são um desafio que necessita ser investigado. Hoje se reconhece que os fornos de microondas para fins analíticos possuem tecnologia que possibilita excelentes desempenhos para amostras orgânicas e muitas amostras inorgânicas. Destaque também deve ser dado aos sistemas que exploram microondas com radiação focalizada em frascos fechados mas com pressão atmosférica, e aos sistemas em fluxo contínuo. Neste capítulo, ênfase será dada aos fornos de microondas com frascos fechados de média a alta pressão e aos sistemas com radiação focalizada. Avanços recentes na literatura também são mencionados no final deste capítulo. De uma maneira geral, pode-se afirmar que o aquecimento por microondas proporcionam digestões mais rápidas e seguras do que aqueles baseados em aquecimento "convencional", quando realizados em equipamentos adequados para este fim.

8.2. CONCEITOS TEÓRICOS

As primeiras tentativas para compreender os aspectos químicos e físico-químicos do processo de dissolução mediante o aquecimento com microondas revelaram a necessidade de se conhecer e, preferivelmente monitorar, as condições de temperatura e pressão durante o processo de digestão.

Os sistemas analíticos modernos, desenvolvidos especificamente para digestões assistidas por microondas, apresentam facilidades para medir a temperatura e a pressão do sistema amostra-ácido(s) durante o período reacional por meio da aplicação da tecnologia baseada em termometria com sensores de fibras óticas e outros transdutores. É possível medir tanto a temperatura no meio reacional *in situ* ou externamente. Além disso, o desenvolvimento de materiais de alta resistência mecânica, como Teflon,TM PFA e TFM permite que se trabalhe com recipientes fechados a pressões elevadas e, conseqüentemente, temperaturas mais elevadas, que podem ser monitoradas continuamente. Dependendo do sistema de digestão (do projeto do frasco de digestão), a pressão pode ser controlada e ajustada ao valor programado pelo operador em qualquer momento do processo. O conhecimento da pressão e da temperatura permite que se

interfira automaticamente nas etapas do processo de digestão. Desta forma, é possível determinar experimentalmente a duração e a potência mais adequadas de cada etapa para a completa digestão da amostra.

RELAÇÕES BÁSICAS FUNDAMENTAIS

As relações teóricas, que regem a interação da radiação das microondas com a amostra e com os reagentes utilizados para a digestão são, basicamente, aquelas que, de uma forma geral, regulam a interação entre matéria e energia. Obviamente, o tipo específico de radiação restringe as considerações e os efeitos da mesma energia sobre a amostra e sobre os reagentes presentes durante a ação das microondas no sistema.

As microondas são ondas eletromagnéticas (Figuras 8.1 e 8.2) e, como tal, são portadoras de energia. Cobrem uma faixa de frequências do espectro eletromagnético que varia de 300 a 300.000 MHz (Figura 8.2). De acordo com o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e das Leis Internacionais de Rádio, somente quatro frequências são permitidas para uso industrial, científico e doméstico: 915 ± 25 , 2450 ± 13 , 5800 ± 74 e 22125 ± 125 , em MHz. Os fornos de microondas comerciais fabricados para uso doméstico ou para laboratórios empregam microondas com frequência de 2450 MHz. A potência que é gerada em um forno de microondas do tipo doméstico ou analítico normalmente é superior a 600 W. Alguns equipamentos modernos operam com uma potência de 1100 W que, em outras palavras, significa um fornecimento de até $15.774 \text{ cal min}^{-1}$ ($1 \text{ kW} = 239 \text{ cal s}^{-1}$).

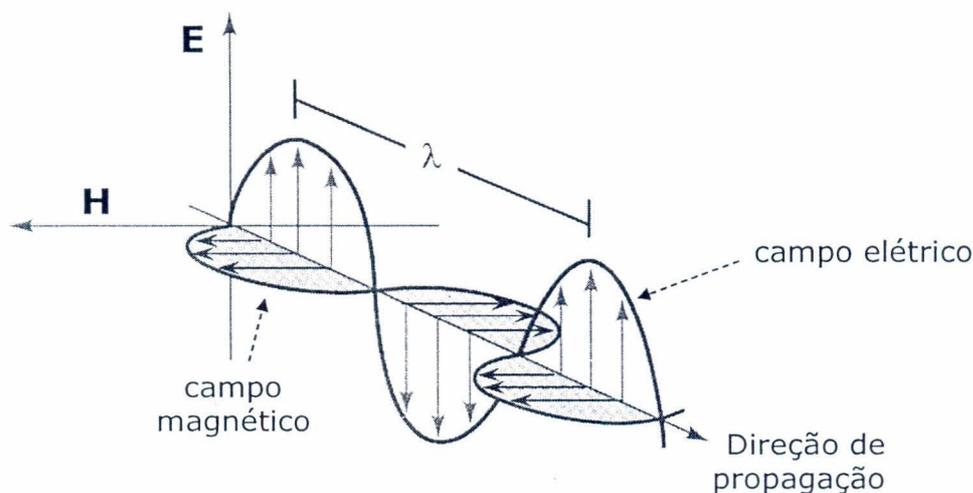


Figura 8.1. Ilustração de uma onda eletromagnética planopolarizada: E = campo elétrico; H = campo magnético; λ = comprimento de onda.

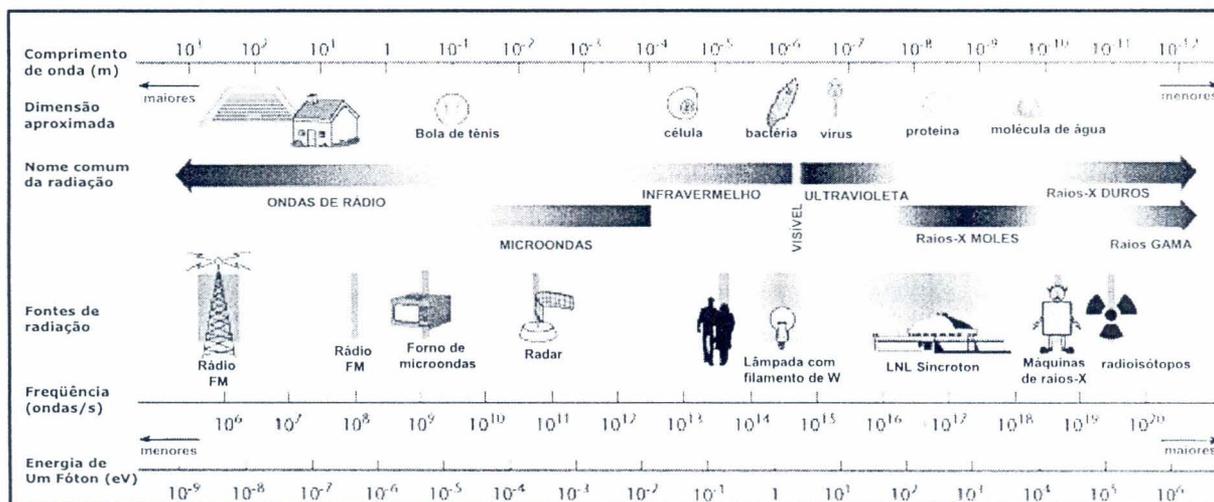


Figura 8.2. Representação de uma parte do espectro eletromagnético

Quando um material não transparente às microondas absorve este tipo de radiação, o material pode sofrer um aumento considerável na sua temperatura devido, principalmente, à interação da radiação eletromagnética com os íons dissolvidos e com o solvente, provocando *migração iônica* e *rotação de dipolos*.

A ocorrência destes dois processos resulta em um movimento molecular no material, que também contribui para o aquecimento do mesmo. Estes dois processos ocorrem quando microondas interagem com a solução de um ácido (ou mistura de ácidos) usado para a digestão da amostra de interesse.

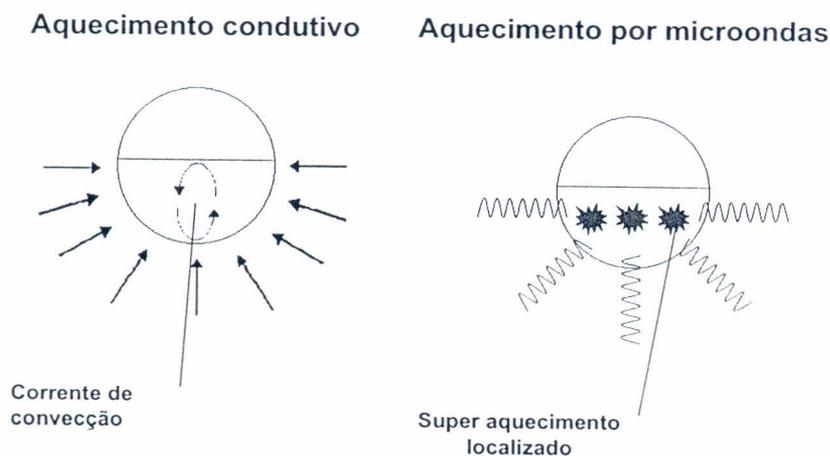


Figura 8.3. Visões pontuais sobre as formas de aquecimento condutivo e por microondas.

Somente a energia das microondas não é suficiente para a quebra das ligações químicas, devendo ser ressaltada a importância destes mecanismos de conversão de energia (Tabela 8.1). A conversão de energia *in situ* apresenta-se muito atrativa do ponto de vista químico, pois sua magnitude irá depender das propriedades das moléculas, o que permite algum controle das propriedades dos materiais e na seletividade das reações. O aquecimento por microondas, ao contrário dos sistemas baseados nos sistemas com aquecimento condutivo (p.ex. chapas aquecedoras, chamas, etc.), envolve adsorção direta de energia pelo material que está sendo aquecido (Figura 8.3). Assim, novos métodos são necessários para uma correta aplicação das microondas em diferentes campos da química.

As microondas apresentam radiação não ionizante, sendo muito menor que a energia necessária para quebrar as ligações das moléculas orgânicas comuns (Tabela 8.1). Isto não significa que não ocorram outros efeitos ou significativas interações da radiação eletromagnética com a matéria.

Tabela 8.1. Comparação entre radiações do espectro eletromagnético e energias de ligação de algumas substâncias (adaptado de Knapp, 1998)

Tipo de radiação	Frequência (MHz)	Energia Quântica (eV)
Raios-X	$3,0 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^5$
Ultravioleta	$1,0 \times 10^{13}$	4,1
Visível	$6,0 \times 10^9$	2,5
Infravermelho	$3,0 \times 10^6$	0,012
Microondas	2450	0,0016

Tipo de ligação química	Energia de ligação química (eV)
H-OH	5,2
H-CH ₃	4,5
H-NHCH ₃	4,3
H ₃ C-CH ₃	3,8
PhCH ₂ -COOH	2,4

Migração Iônica

A migração iônica consiste no movimento eletroforético dos íons dissolvidos interior da solução da amostra. O movimento dos íons é causado pela interação entre as espécies iônicas e o campo magnético oscilante das microondas. Os íons se deslocam, produzindo um fluxo de corrente (Figura 8.4) cujo movimento sofre resistência causada por outras espécies com fluxo oposto ao deslocamento. Como resultado dessa resistência, são produzidas perdas do tipo I^2R (produção de calor), provocando um aumento na temperatura

do meio, imediatamente ao redor de cada íon que migra. O movimento dos íons aumenta a medida que a temperatura também aumenta, provocando, assim, um efeito do tipo "avalanche".

Toda solução iônica tem pelo menos duas espécies iônicas (íons Na^+ e íons Cl^- , por exemplo) e todos os íons contribuem para o processo de aquecimento. A contribuição de cada íon depende de sua concentração e sua mobilidade no meio (Tabela 8.2). A mobilidade depende do tamanho, da carga, da condutividade, e também da temperatura do íon.

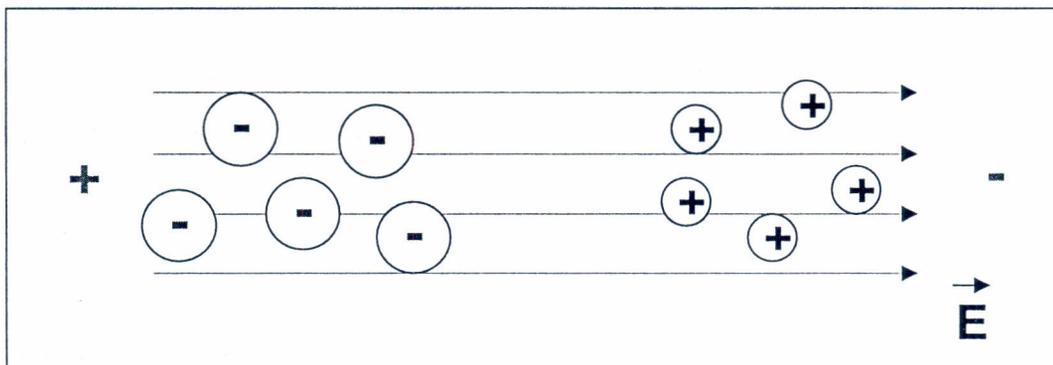


Figura 8.4. Representação esquemática da migração iônica

Tabela 8.2. Efeito do aumento da concentração de NaCl no fator de dissipação [adaptado de Knapp, 1998]

Concentração (mol l^{-1})	Tangente δ
0,0	0,157
0,1	0,240
0,3	0,435
0,5	0,625

Como as ondas eletromagnéticas geram campos elétricos positivos e negativos alternados, provoca-se uma desordem e agitação das moléculas dipolares, transformando-se em calor a energia absorvida para o realinhamento das moléculas. A Figura 8.6 está exagerada para efeito de ilustração. No entanto, o que ocorre é uma rápida mudança de posição das moléculas, que passam um pouco mais de tempo em uma direção que em outra. Quando o campo elétrico é removido, ocorre o retorno das moléculas à desordem, em um tempo de relaxação t e energia térmica é gerada.

Rotação de Dipolo

Refere-se ao efeito que o campo elétrico oscilante das microondas causa às moléculas da amostra que possuem momento dipolar induzido ou permanente. Quando se estabelece um campo elétrico, as moléculas dipolares se alinham com os polos deste campo elétrico (Figuras 8.5).

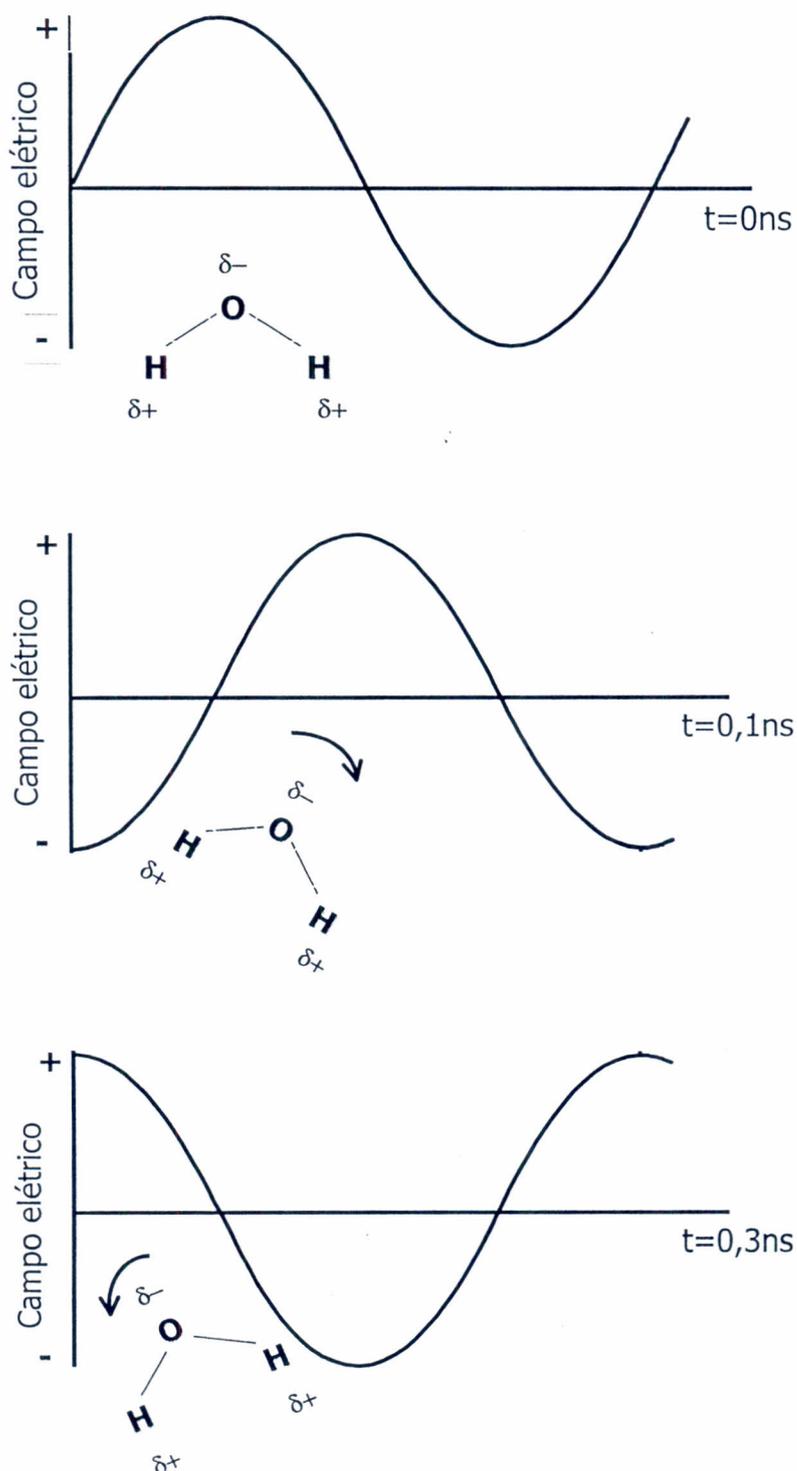


Figura 8.5. Rotação de uma molécula de água com o campo elétrico gerado pela radiação de uma microonda de 2450 MHz (cortesia Milestone).

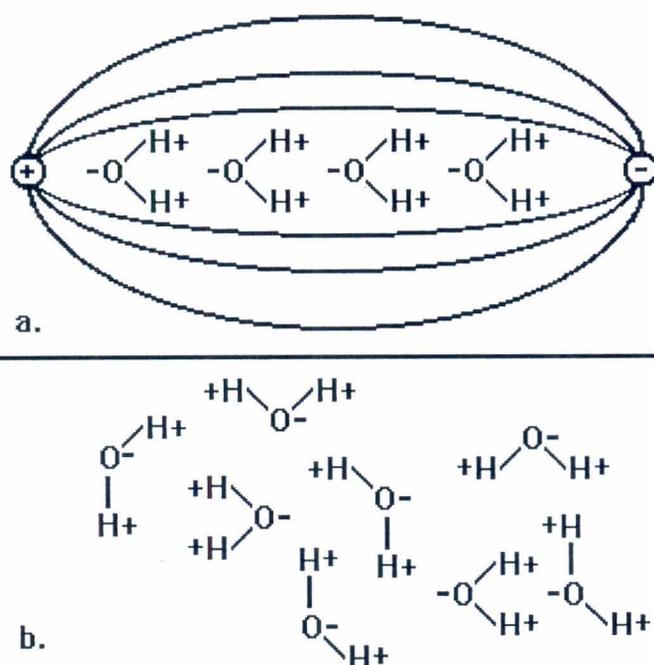


Figura 8.6. Representação da resposta molecular a um campo eletromagnético. (a) moléculas polarizadas alinhadas com os pólos do campo eletromagnético; (b) desordem termicamente induzida quando o campo eletromagnético é alterado.

Quando se utiliza a frequência de 2450 MHz, o alinhamento das moléculas e seu retorno ao estado de desordem ocorrem $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, resultando aquecimento rápido e eficiente. O aquecimento devido a esse processo depende do tempo de relaxação da amostra, o qual é definido como o tempo necessário para ordenar totalmente e desordenar 63% da amostra que, por sua vez, depende da temperatura e da viscosidade da amostra.

Capacidade de Penetração das Microondas

Quando se irradia um material qualquer com microondas, existem três possibilidades quanto à penetração da onda eletromagnética:

- a) Reflexão: o material reflete as microondas sem ser afetado pelas mesmas.
- b) Transparência: as microondas atravessam o material sem provocar nenhum efeito no material.
- c) Absorção: o material absorve total ou parcialmente a radiação.

Nas digestões assistidas por microondas explora-se a absorção. Nessa situação, a energia eletromagnética das microondas que é absorvida é convertida em energia térmica (calor), com o conseqüente aquecimento do meio reacional. Como os materiais diferem na sua habilidade de conversão da energia eletromagnética das microondas em calor, é importante conhecer o fator de dissipação de energia da amostra. Esse fator representa a capacidade que cada material possui em absorver energia de microondas, sendo que a absorção está diretamente relacionada com o grau de penetração da radiação no material. A penetração é nula nos materiais que refletem microondas, como os metais, e infinita nos meios transparentes (quartzo e Teflon™ são praticamente transparentes).

Na Figura 8.7 estão representadas as propriedades dielétricas da água destilada em função da freqüência, a 25°C. Observa-se que apreciáveis valores de perdas dielétricas ocorrem acima de 10000 Hz, enquanto que os fornos microondas domésticos operam a freqüências muito inferiores, 2450 Hz. Existe uma razão prática para se utilizar essa baixa freqüência: é necessário que os alimentos sejam eficientemente aquecidos em seu interior. Se a freqüência for ótima para uma máxima velocidade de aquecimento, as microondas serão absorvidas nas regiões externas do alimento, e penetrarão muito pouco. Portanto, a profundidade de penetração, que é a profundidade dentro de um material onde a potência atinge a metade de seu valor na superfície, é um outro importante parâmetro experimental.

Quando a amostra é aquecida, o tempo de relaxação dielétrica irá mudar com o fator de dissipação e conseqüentemente com a profundidade de penetração. A Tabela 8.3 ilustra esta observação. O fator de dissipação decresce com a elevação da temperatura da água. Este decréscimo ocorre porque $1/\tau$ aumenta com o aumento da temperatura da água e então a freqüência rotacional da água não será coincidente com a freqüência angular incidente das microondas, e a absorção decresce.

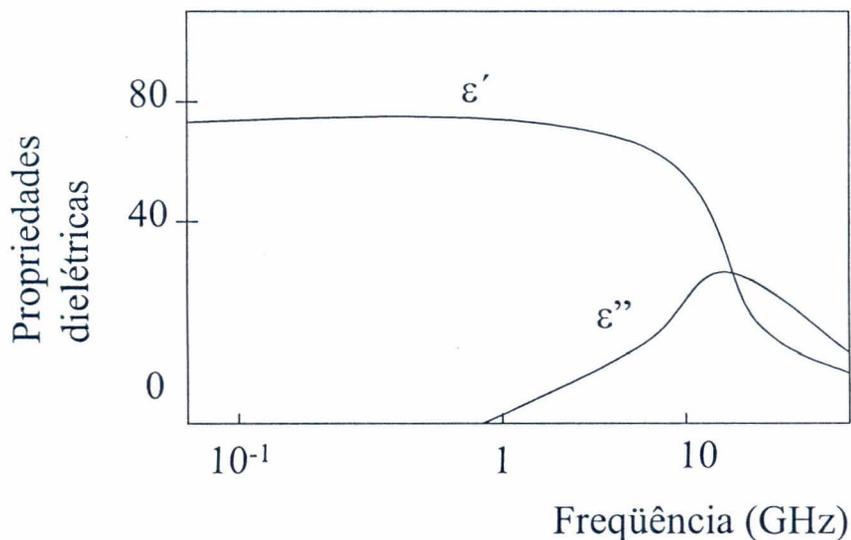


Figura 8.7. Propriedades dielétricas da água em função da frequência. [adaptado de Kingston & Haswell, 1997].

Tabela 8.3. Efeito da temperatura no fator de dissipação da água

Temperatura °C	Tangente δ ($\times 10^4$) ^a
1,5	3100
5,0	2750
15,0	2050
25,0	1570
35,0	1270
45,0	1060
55,0	890
65,0	765
75,0	660
85,0	547
95,0	470

^a Medidas feitas a 3000 MHz. Dados extraídos de Von Hippel, A.R. Dielectric Materials and Applications, John Wiley: New York, 1954, p. 301.

Quando ocorre absorção, a penetração vai depender fundamentalmente da relação entre o fator de perda (ϵ'') e a constante dielétrica (ϵ') da amostra em particular. Esta relação é conhecida como fator de dissipação e é representada por $\tan \delta$, sendo expressa pela razão entre o fator de perda e a constante dielétrica:

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$$

A constante dielétrica ε' pode ser vista como uma medida da habilidade da amostra em se opor ao caminho das microondas, e o fator de perda ε'' como a capacidade da amostra para dissipar a quantidade de energia absorvida. Quanto maior for a capacidade de dissipação de uma amostra, menor será a capacidade de penetração das microondas na mesma. A magnitude da razão $\varepsilon'' / \varepsilon'$ fornece uma idéia da transformação da energia das microondas em calor em cada material. Valores do fator de dissipação de alguns materiais são apresentados na Tabela 8.4. Maiores valores de $\tan \delta$ representam maior absorção de microondas.

Tabela 8.4. Fatores de dissipação ($\tan \delta$). Medidas efetuadas a 3000 MHz [adaptado de Kingston & Haswell, 1997]

Material	Temperatura (°C)	Fator de Dissipação ($\tan \delta \times 10^4$)
Água	25	1570,0
Quartzo fundido	25	0,6
Cerâmica F-66	25	5,5
Vidro borossilicato	25	10,6
Vidro fosfatado	25	46,0
Sílica	25	0,6
Porcelana nº 4462	25	11,0
Plexiglass	27	57,0
Nylon 66	25	128,0
Cloreto de polivinila	20	55,0
Polietileno	25	3,1
Polipropileno	25	2,0
Poliestireno	25	3,3
Teflon PTFE	25	1,5
Teflon PFA	25	1,5

A maioria dos dados de perda e constante dielétrica foram obtidos à temperatura ambiente para um grande número de materiais. Alguns trabalhos mais atuais, no entanto, apresentam dados relacionados às temperaturas que os sólidos atingem após o aquecimento em fornos de microondas durante um determinado período de tempo (Tabela 8.5).

Água como solvente

Como na grande maioria dos casos, o analista utiliza soluções aquosas para a realização de uma análise, é conveniente conhecer o efeito das microondas sobre a água.

Para moléculas pequenas, tais como a molécula da água, à medida que a temperatura aumenta, a migração iônica também aumenta, mas a contribuição da rotação de dipolo diminui. Portanto, quando a água é aquecida mediante irradiação com microondas, em princípio a absorção de radiação é dominada pela contribuição da rotação dipolar. Entretanto, à medida que a temperatura aumenta, a contribuição da migração iônica torna-se mais importante. A contribuição relativa de cada um destes fatores depende essencialmente da mobilidade e do tempo de relaxação. Em uma solução aquosa contendo um ácido ou uma mistura de ácidos, a concentração iônica da solução também desempenha um papel importante na capacidade da solução em absorver radiação. Se a mobilidade e a concentração iônica forem baixas, o aquecimento da amostra dependerá essencialmente da rotação dipolar. Por outro lado, à medida que a mobilidade e a concentração aumentam, o aquecimento por microondas será dominado pela migração iônica e o tempo de aquecimento dependerá cada vez menos do tempo de relaxação da solução.

É importante observar que a energia não é absorvida apenas por solventes polares (ácidos minerais, solventes orgânicos, reagentes, misturas aquosas), produzindo calor e acelerando as reações químicas, mas também por algumas moléculas da amostra, pelos materiais onde a amostra está contida e por superfícies que, idealmente, não se desejaria aquecer durante a reação. As microondas podem também ser absorvidas por tecidos. Na maioria dos países já estão estabelecidas as faixas de tolerância e os limites para a frequência da energia eletromagnética, tempo de exposição, massa do corpo, tempo, periodicidade de exposição, etc. A exposição à energia de fornos domésticos ou de laboratório é limitada a 5 mW/cm^2 a uma distância de 5 cm de qualquer superfície do sistema. Os fabricantes devem informar o projeto e controle de qualidade, incluindo medidas de segurança quanto à radiação e acidentes, além de informar qualquer defeito no produto (*i.e.*, que represente risco de radiação a qualquer pessoa). Os efeitos biológicos já estão detalhados em mais de 1000 publicações, sendo que os principais se referem aos efeitos térmicos, muitas vezes provocando superaquecimento do tecido exposto. Comparando-se com a luz do sol, que provoca aquecimentos e fenômenos de superfície, a energia das microondas penetra na pele nos tecidos subcutâneos, elevando as temperaturas do tecido e do sangue. Diferentes frequências promovem diferente energia de penetração no tecido humano (Tabela 8.7).

Tabela 8.5. Efeito do aquecimento por microondas na temperatura dos sólidos [Kingston & Haswell, 1997]

Substância	T(°C)	Tempo (min)
Al	577	6
C	1283	1
Co ₂ O ₃	1290	3
CuCl	619	13
FeCl ₃	41	4
MnCl ₂	53	1,75
NaCl	83	7
Ni	384	1
NiO	1305	6,25
SbCl ₃	224	1,75
SnCl ₂	476	2
SnCl ₄	49	8
ZnCl ₂	609	7
CaO	83	30
CeO ₂	99	30
CuO	701	0,5
Fe ₂ O ₃	88	30
Fe ₃ O ₄	510	2
La ₂ O ₃	107	30
MnO ₂	321	30
PbO ₂	182	7
Pb ₃ O ₄	122	30
SnO	102	30
TiO ₂	122	30
V ₂ O ₅	701	9
WO ₃	532	0,5

Nota: Todos os experimentos iniciaram à temperatura ambiente. Amostras (25 g) aquecidas em um forno de 1 kW (2.450 MHz) com um frasco contendo 1000 ml de água.

Tabela 8.6. Capacidade calorífica de ácidos minerais [adaptado de Kingston & Jassie, 1988]

Solução ácida	Concentração (mol l ⁻¹)	Capacidade calorífica (cal g ⁻¹ °C ⁻¹)
Acético (100 %)	17,4	0,4947
Clorídrico (37,2 %)	12	0,5863
	6	0,7168
	1	0,9378
Fluorídrico (49 %)	28,9	0,6960
Nítrico (70,4 %)	15,9	0,5728
	8	0,7162
	1	0,9497
Fosfórico (85,5 %)	14,8	0,4470
Sulfúrico (96,06 %)	18	0,3499
	6,7	0,6142
	1,1	0,9142
	1	0,9339
Água	55	0,9997

Tabela 8.7. Profundidade de penetração das microondas em função da frequência. [Kingston & Jassie, 1997].

Frequência (GHz)	Profundidade de penetração (cm)	Energia (μJ/cm)
0,915	3,03	17,3
2,450	2,05	20,6
3,0	1,97	20,9
30,0	0,097	143,3
100,0	0,032	376,4
300,0	0,023	579,1

© Francisco José Krug, fkrug@cena.usp.br. VI Workshop sobre Preparo de Amostras, Santa Maria, 2006.

A radiação produzida pelo magnetron é transportada através do guia de ondas para a cavidade, onde é distribuída pelo distribuidor e circulador em direções específicas, que permitem uma maior irradiação da zona próxima ao centro da cavidade. A bandeja rotatória permite expor a amostra a uma radiação homogênea e reprodutível, dependendo do projeto do forno. Existem fornos que operam com 2 magnetrons e que

modificado). Os materiais preferidos são o PFA e TFM por apresentarem melhor desempenho que o Teflon™. A deformação dos frascos de digestão de Teflon™ é considerada desprezível quando são utilizadas temperaturas menores que 150°C. Para temperaturas maiores a deformação aumenta com a temperatura, tornando-se mais difícil manter os frascos vedados. Além disso a vida útil dos frascos também diminui. Um outro aspecto que concorreu para o desenvolvimento do PFA e do TFM é que o Teflon é um material poroso mesmo quando de ótima qualidade. Dependendo da fabricação a porosidade pode ser mínima, mas espera-se migração de vapores através do mesmo. Além disso, também existem riscos de perdas por adsorção e contaminação. O ponto de fusão do PFA situa-se entre 300 e 310 °C. A estabilidade térmica do PFA limita o seu uso para condições em que a temperatura não ultrapasse 260 °C. O ponto de fusão do TFM situa-se entre 320 e 340 °C e a máxima temperatura operacional é de 300 °C. O TFM é recomendado pelos fabricantes dos fornos mais modernos, quando se pretende trabalhar com temperaturas mais altas, mas não recomendam digestões muito longas nesta temperatura (<20 min). Mesmo assim, convém salientar que, como a vida útil do revestimento interno ("liner") diminui muito com temperaturas muito elevadas, recomenda-se não ultrapassar 260 °C. Existem vários tipos de frascos de digestão para fornos de microondas. Os frascos de digestão para fins analíticos possuem volumes internos que variam de 25 a 120 ml, podendo ser equipados com sensores de pressão e temperatura individuais ou coletivos, e podem ser de vários tipos:

- com membrana de ruptura (Figura 8.9)
- pistão (Figura 8.10),
- pistão com refrigeração (Figuras 8.11 e 8.12), e
- com válvula de alívio (Figuras 8.13 e 8.14).

Uma maneira geral de classificar os frascos de digestão se baseia na possibilidade ou não de continuar a digestão após um aumento súbito de pressão. Um frasco com membrana de ruptura seria denominado do tipo "sem fechamento" (*non-reclosing*), pois permanece aberto após a ruptura da membrana. Analogamente, um frasco com abertura momentânea da válvula seria do tipo "com fechamento" (*reclosing type*). Esses modelos de frascos representam três gerações de sucessivos desenvolvimentos na área. Os frascos e demais dispositivos de segurança são as principais diferenças entre um forno de microondas para laboratório e um outro para uso doméstico.

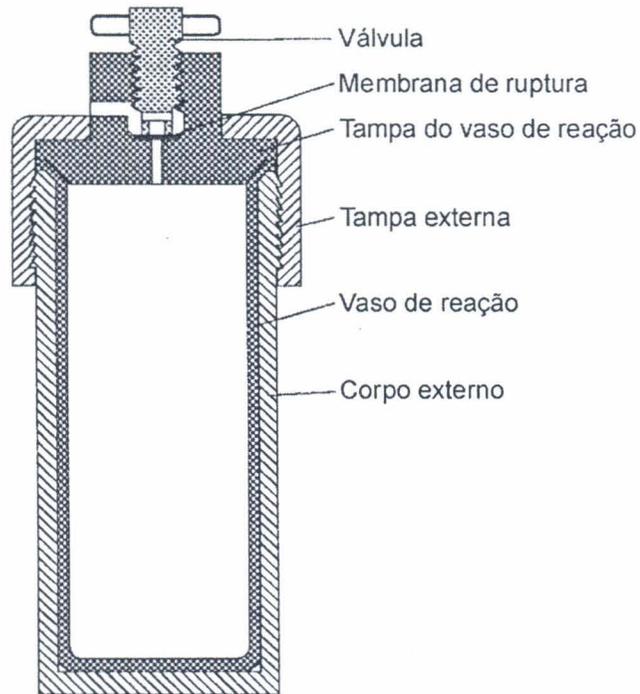


Figura 8.9. Frasco de digestão com membrana de ruptura

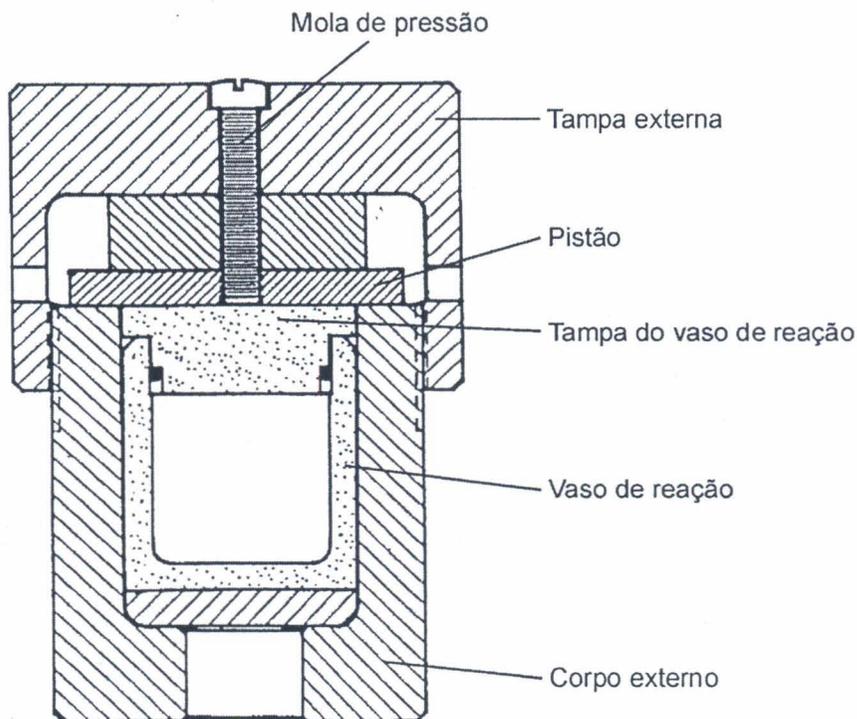


Figura 8.10. Frasco de digestão tipo pistão

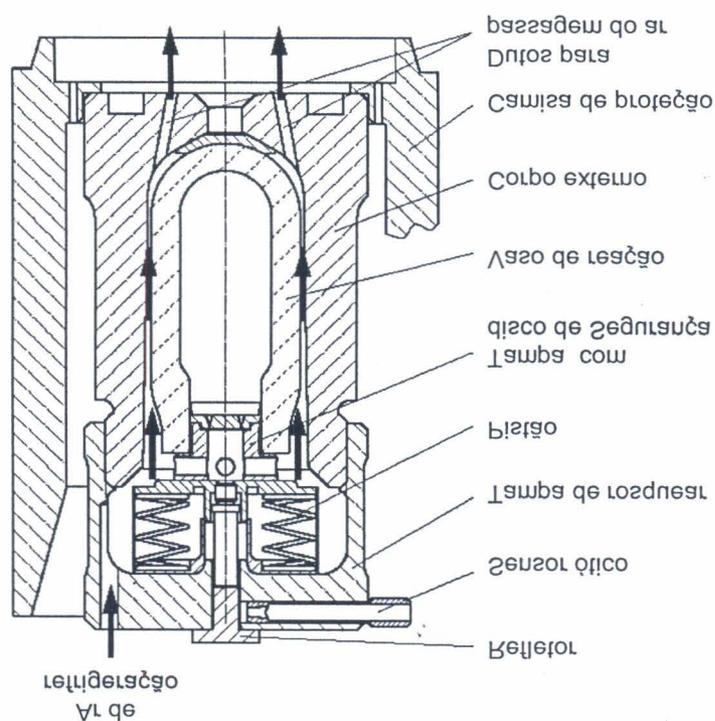


Figura 8.11. Corte transversal de um frasco de digestão com vaso de reação refrigerado a ar modelo PMD (cortesia Anton Paar)

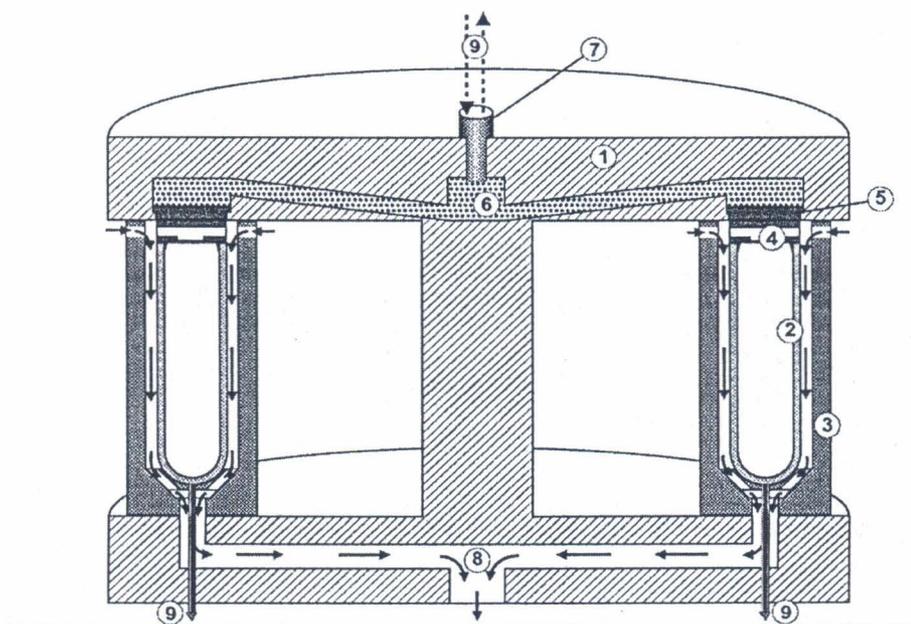


Figura 8.12. Corte transversal de rotor de forno de microondas com duas bombas de digestão tipo pistão com refrigeração: 1=rotor; 2=vaso de reação; 3=copo externo de proteção; 4=macho de PTFE; 5=pistão; 6=óleo de silicone; 7=transdutor de pressão; 8= ar frio; 9=transmissor de infravermelho para dados de pressão e temperatura (Multiwave, cortesia Anton Paar)

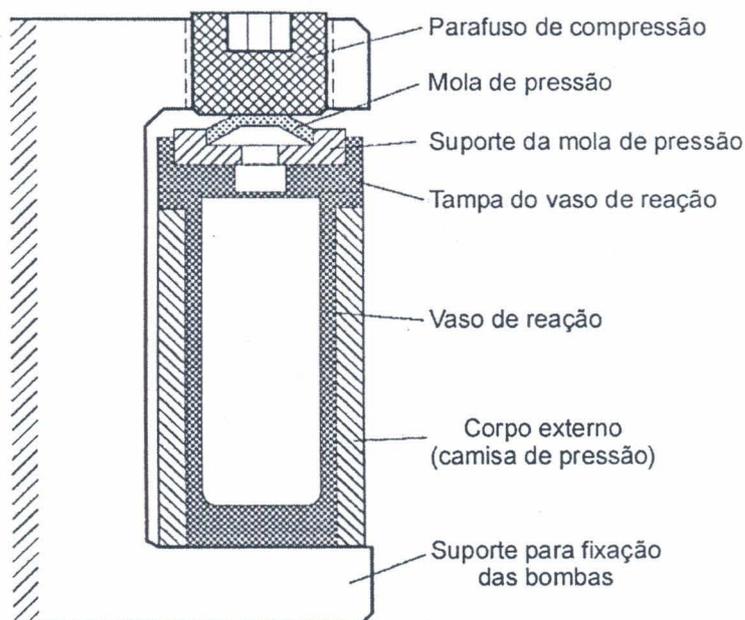


Figura 8.13. Frasco de digestão com válvula de alívio (adaptado de Pirola, 1999)

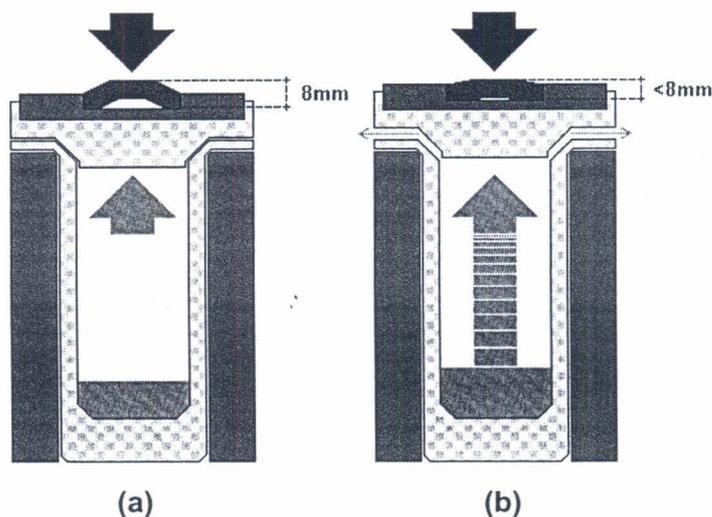


Figura 8.14. Ilustração da abertura da válvula de alívio quando a pressão interna for superior a 60 bar: (a) fechada, (b) aberta [adaptado de Pirola, 1999]

O uso de recipientes fechados para digestões com microondas tem sido inevitavelmente recomendado nos casos em que é preciso aproveitar o efeito de altas temperaturas para dissolver amostras de “difícil” decomposição, nas quais se pretende determinar componentes voláteis. Em geral, as vantagens preconizadas para digestões assistidas por radiação das microondas em frascos de digestão fechados são semelhantes àquelas já mencionadas para os sistemas fechados de alta pressão com aquecimento convencional (bombas de digestão), quando comparados com sistemas abertos:

- a) Maior eficiência na dissolução em altas temperaturas
- b) Risco reduzido de perdas de analitos por volatilização
- c) Risco reduzido de contaminações devidas ao ambiente de trabalho.
- d) Menor consumo de reagentes de alta pureza

Entre as desvantagens inerentes aos sistemas fechados que empregam os materiais mencionados é que, geralmente, não se pode digerir massas de amostra muito elevadas, porque a pressão interna que se desenvolve dentro da bomba depende da pressão de vapor do ácido empregado e da pressão resultante causada pelos produtos gasosos gerados nas reações de decomposição. No caso de materiais orgânicos, sabe-se que o CO_2 é o principal produto gasoso gerado, com pressão parcial proporcional à massa de carbono na amostra. Por exemplo, se as digestões forem feitas com 10 ml HNO_3 em vaso de 100 ml e realizadas a 250 °C, recomenda-se no máximo 250 mg de fígado bovino. Se a temperatura desejada para a digestão for de 200°C pode-se digerir até 1 g da mesma amostra no mesmo frasco. Em ambos os casos, a pressão interna no frasco será de 60 bar. Deve-se lembrar que altíssimas pressões poderão ser observadas, utilizando-se somente um ácido ou somente água dentro do frasco fechado, porque as pressões de vapor do ácido ou da água aumentam consideravelmente com a temperatura. Por exemplo, a pressão desenvolvida por 10 ml de HCl 36% v/v em frasco fechado de 23 ml a 223 °C é de aproximadamente 97 bar ou 1430 psi (psi = libras por polegada ao quadrado). Temperaturas mais altas poderão ser empregadas, diluindo-se ou diminuindo-se a quantidade de ácido.

Outra limitação seria a necessidade de se digerir amostras com teor de carbono semelhante, porque muitos equipamentos permitem o monitoramento indireto das digestões de todos os frascos, utilizando-se apenas um dos frascos de digestão com sensores de pressão e de temperatura. Nesse caso, a opção seria colocar a amostra com o maior teor de carbono na bomba contendo os sensores. Existe equipamento de um fabricante que possui um único transdutor de pressão para todos os frascos (Figura 8.12), dispensando o controle quanto à semelhança entre as amostras, e outros com controle independente.

Historicamente, uma das maiores preocupações quanto aos recipientes fechados residia na qualidade dos materiais utilizados na fabricação dos frascos de digestão, de tal forma que pudessem suportar altas pressões. Para se ter uma idéia, os primeiros frascos comerciais eram feitos inteiramente de Teflon™ suportando no máximo 7 bar de pressão, e alguns fabricantes consideravam 20 bar como alta pressão. Gradativamente, os frascos de digestão foram redesenhados, e atualmente todos possuem um corpo externo feito com material também transparente às microondas e de altíssima resistência, podendo suportar pressões maiores que 150 bar. Do ponto de vista operacional, utilizam-se pressões

menores. Os frascos de reação de PFA ou TFM possuem paredes relativamente finas e se ajustam no interior deste corpo externo. Os fornos de microondas que empregam frascos de digestão com válvula de alívio abrem momentaneamente a válvula, quando a pressão interna exceder 60 ou 100 bar, dependendo do fabricante. Os fornos com bomba tipo pistão com ou sem refrigeração limitam-se a pressões operacionais de 72 a 82 bar.

Outrossim, deve-se lembrar que, como existem inúmeras aplicações onde são comuns situações nas quais as digestões geram pressões de trabalho menores que 20 bar, há fabricantes que oferecem mais de um tipo de frasco de digestão, em geral denominados frascos para “média pressão” e “alta pressão”.

Para fins analíticos, a escolha do melhor forno de microondas deve levar em consideração os frascos de digestão oferecidos (desenho, capacidade, durabilidade e custo), os sensores de temperatura e de pressão (custo, durabilidade e tempo de resposta), os programas para o controle e aquisição de dados, e a opção para secagem dos digeridos, além dos dispositivos de segurança.

8.3.3. Sistemas microondas com radiação focalizada

Sistemas de digestão com frascos pressurizados são usados com muito sucesso utilizando-se somente ácido nítrico, principalmente para as amostras orgânicas e inclusive amostras inorgânicas, com a possibilidade de se usar até 50 frascos de digestão simultaneamente. Não obstante, uma das maiores desvantagens dos sistemas fechados é a limitação associada ao tamanho das amostras. Uma outra desvantagem dos frascos de digestão, é a geração de H_2 quando ligas metálicas e metais são dissolvidos com ácidos. Nesse caso, além de provocar um aumento na pressão interna do frasco, o hidrogênio é um excelente combustível, aumentando ainda mais o risco de explosão. Além disso, existe a necessidade de resfriamento e despressurização dos frascos para adição de reagentes durante o ciclo de aquecimento.

Sistemas de digestão de amostras que empregam as chamadas microondas com radiação focalizada (Figura 8.15), possibilitam um grande número de aplicações interessantes. As digestões são feitas em frascos adequadamente “fechados” à pressão atmosférica. Esses frascos têm a forma de um tubo com 30 a 40 cm de altura e 2 a 4 cm de diâmetro, e serão denominados “frascos de digestão” neste texto. Os frascos são fabricados em quartzo, vidro borossilicato ou PTFE, com capacidade para 50, 100 ou 250 ml. Normalmente, esses frascos recebem a denominação de “abertos”. Na realidade, este tipo de frasco, utilizado nos sistemas microondas com radiação focalizada, possui um dispositivo que é adaptado na sua extremidade superior, que é construído de forma a restringir contaminação pelo ar externo e possui entrada para adição contínua ou

intermitente de reagentes, proporcionando o refluxo do(s) vapor(es) do(s) solvente e do(s) ácido(s), de modo a aproveitar ao máximo a capacidade de digestão e minimizar as perdas de reagentes. As operações são realizadas com segurança nos equipamentos modernos, tomadas as precauções recomendadas pelos fabricantes.

No primeiro equipamento usando microondas com radiação focalizada, projetado em 1986, um único frasco de digestão era colocado diretamente no guia de ondas, logo após o magnetron, de tal forma que somente a região do frasco onde a amostra era colocada ficasse exposta ao feixe de radiação. Como o restante do frasco permanece mais frio, cria-se uma região para condensação e refluxo. Segundo diversos autores, essa seria a razão de não ocorrer perdas por volatilização, apesar deste aspecto ainda ser controverso na literatura. No entanto, foram relatados estudos que demonstram a recuperação total de Hg, [Tseng *et al.*, 1998], As [Vilano & Rubio, 2001] e Pb, Cd, Cu e Zn [Garcia-Rey *et al.*, 2003]. Nos equipamentos modernos um condensador é situado na porção superior do frasco, como forma de forçar a condensação e evitar a perda de elementos potencialmente voláteis (Figura 8.15). Oferecem a possibilidade de se trabalhar simultaneamente com até 6 amostras diferentes com um único guia de ondas; simultaneamente com 4 frascos de digestão, utilizando 1 magnetron independente por tubo; e seqüencialmente, com frascos posicionados em um carrossel contendo as amostras de diferentes composições químicas, passando um tubo de cada vez pelo guia de ondas. Como os tubos são abertos, com entrada para diferentes reagentes, é possível fazer um programa de digestão diferente e totalmente independente para cada amostra.

A potência do forno microondas com radiação focalizada varia de 200 a 300 W para cada frasco de digestão. Cumpre lembrar que as microondas estão confinadas em um guia com dimensões reduzidas (cerca de 109 x 54 mm ou 86 x 43 mm) de acordo com a IEC (*International Electrotechnical Commission*). Assim, nesse caso, potências de 200 W direcionam maior densidade de energia às amostras, gerando maior eficiência de aquecimento, em comparação aos sistemas de digestão por cavidade, com dimensões aproximadas de 30 x 30 x 30 (em cm) [Nóbrega *et al.*, 2001]. De acordo com o fabricante, aumento de eficiência de até 10 vezes na interação amostra radiação microondas pode ser obtido com o uso de sistema com radiação focalizada quando comparado com o sistema por cavidade.

Digestões realizadas nos fornos com radiação focalizada podem ser feitas com o emprego de H₂SO₄, cujo uso é limitado nos frascos de digestão fechados, face ao elevado ponto de ebulição deste ácido.

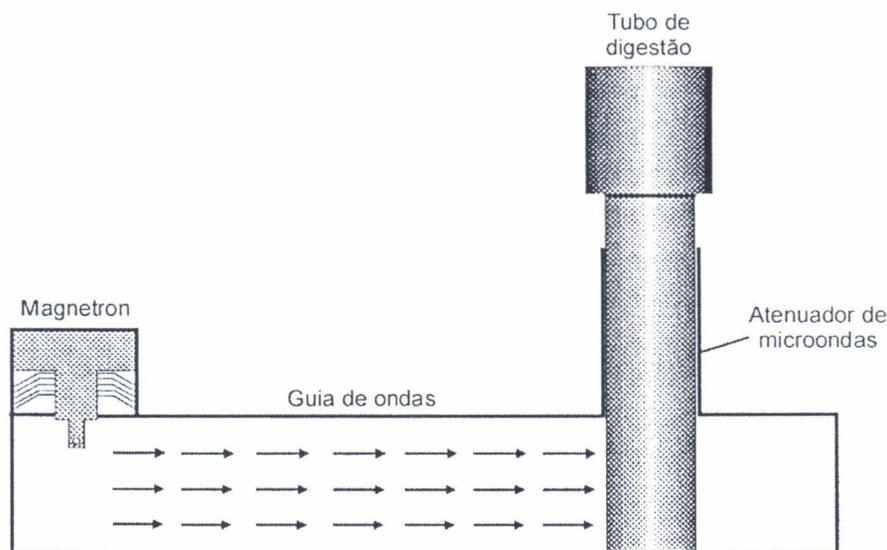


Figura 8.15. Sistema de digestão microondas com radiação focalizada.

Os sistemas de decomposição assistidos por microondas com radiação focalizada operam em pressão atmosférica, não apresentando problemas associados com o aumento de pressão, como nos sistemas fechados. Neste sistema, além da possibilidade de utilização de até 10 g de amostra, a adição de reagentes em qualquer estágio do processo de decomposição é feita sem dificuldades. Essa adição de reagentes em qualquer momento do procedimento pode ser benéfica em relação à eficiência da digestão, constituindo-se em uma grande vantagem frente aos sistemas fechados, onde a adição de reagentes não pode ser realizada facilmente nos equipamentos comerciais disponíveis, havendo a necessidade de resfriamento antes da abertura dos recipientes. Outra alternativa deste tipo de sistema é a possibilidade de se vaporizar uma mistura reagente até a secura rapidamente e eficientemente, particularmente interessante para a remoção de HF após a decomposição de amostras geológicas. Medidas de temperatura são possíveis, bem como o controle desta, podendo-se estabelecer programas pré-definidos após a calibração do equipamento.

Um aspecto interessante dos sistemas focalizados refere-se à capacidade de aplicar métodos variados para diferentes amostras simultaneamente, devido à possibilidade de operar cada frasco independentemente. Além disso, a incidência da radiação microondas em baixas potências possibilita a aceleração da lixiviação de compostos organometálicos, sem afetar a ligação metal-carbono ou ainda, a extração de compostos orgânicos [Nóbrega *et al.*, 2001].

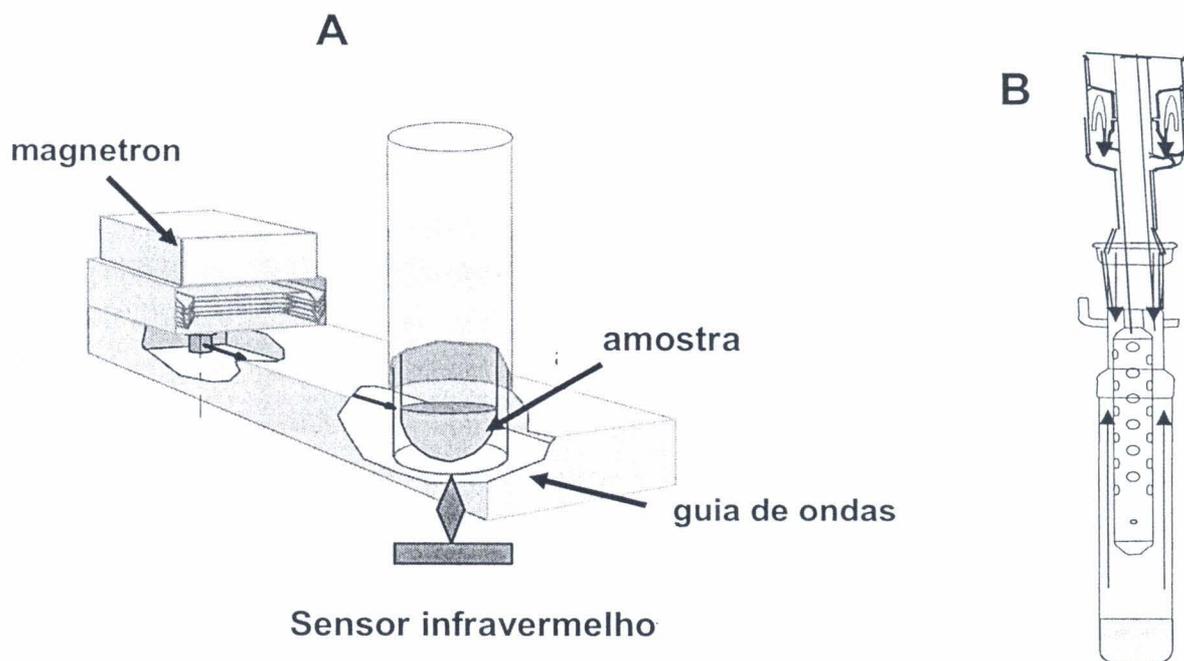


Figura 8.16. Sistema de decomposição por via úmida “aberto” com aquecimento por microondas com radiação focalizada (A); e frasco normalmente utilizado com condensador (B).

A principal dificuldade da decomposição empregando microondas com radiação focalizada é a distribuição uniforme da radiação entre todas as cavidades quando estas são operadas simultaneamente e a elevada concentração ácida das amostras após a decomposição [Costa *et al.*, 2001]. O primeiro aspecto não é tão crítico, pois o controle da liberação da radiação de microondas para cada cavidade está baseada na temperatura do frasco de reação, que é controlada com sensor de infra-vermelho. Por outro lado, a concentração ácida é alta, devido à utilização de grandes volumes de ácido sulfúrico para aumentar a temperatura da mistura reagente, como comentado anteriormente.

Esse problema pode ser contornado por mudanças realizadas durante a operação do sistema. Visando aumentar a aplicabilidade, diferentes estratégias foram propostas, tais como a digestão ácida em fase vapor [Araújo *et al.*, 2000; Trevizan *et al.*, 2003; Araújo *et al.*, 2003], o emprego de digestão em linha, com o uso de sistemas em fluxo [Filli *et al.*, 2003] e a adição de amostras ao ácido pré aquecido [Nóbrega *et al.*, 2002a; Nóbrega *et al.*, 2002b; Santos *et al.*, 2005]. Essas estratégias serão discutidas em mais detalhes no próximo item deste capítulo.

A decomposição em sistema aberto, assistida por microondas com radiação focalizada foi também proposta para a extração de alguns elementos e compostos organometálicos para posterior especiação de Se em urina [Gonzalez *et al.*, 1998], Sn em sedimentos [Chao & Jiang, 1998], Hg em peixes [Gerbersmann *et al.*, 1997] e As em cogumelos comestíveis [Larsen *et al.*, 1997]. Outras aplicações encontradas na literatura referem-se ao emprego na decomposição de amostras orgânicas e inorgânicas, para posterior determinação de Hg em cosméticos [Gámiz-Gracia & Luque de Castro, 1999a], Se em suplementos nutricionais e xampus [Gámiz-Gracia & Luque de Castro, 1999b] e Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn em cinzas de incineração [Fournier *et al.*, 1997]. Além disso, equipamentos como o "Discover System" (CEM Corporation, USA), originalmente desenvolvidos para sínteses orgânicas, podem também ser empregados para o preparo de amostras. O sistema de operação deste equipamento também é baseado na radiação focalizada diretamente nas amostras, em um sistema circular inserido em uma cavidade projetado de tal maneira que direciona a energia microondas a uma área definida. As condições de reação são reprodutíveis e controladas e pressões da ordem de 25 atm podem ser obtidas. Uma desvantagem deste sistema é que o equipamento é operado com apenas um frasco de amostra por vez.

8.4. APLICAÇÕES E TENDÊNCIAS

O tratamento de amostras para a dissolução mediante o aquecimento com radiação microondas tem demonstrado ser um processo mais rápido, eficiente e seguro em comparação ao aquecimento convencional. Além disso, o uso de recipientes fechados durante o tratamento com microondas minimiza as possibilidades de contaminação das amostras e diminui o número de reagentes necessários para converter a amostra em uma solução, tornando-a adequada para a determinação dos analitos de interesse.

Uma grande variedade de amostras, desde fluidos biológicos até materiais para catalisadores, passando por amostras de interesse geológico, metalúrgico, águas residuais, efluentes industriais, alimentos e polímeros, já foram testadas em sistemas assistidos por microondas. Coletânea de métodos é oferecida pela maioria dos fabricantes desses sistemas. Não obstante, convém lembrar que os conhecimentos sobre os fundamentos clássicos dos métodos de digestão são decisivos para o sucesso das reações químicas assistidas por microondas. Boa parte destes fundamentos são apresentados nos itens iniciais desta monografia, mas recomenda-se visitar o *SamplePrep Web* da Duquesne University sob a direção do Professor "Skip" Kingston:

<http://www.sampleprep.duq.edu/sampleprep/>

A existência no mercado de um grande número de fabricantes de fornos de microondas projetados especificamente para uso em laboratório, é uma indicação do sucesso deste tipo de aplicação. Os equipamentos foram e vêm sendo constantemente aperfeiçoados, permitindo que se realizem as digestões com eficiência, rapidez e segurança. Em futuro próximo, sistemas de análise em fluxo contínuo deverão estar disponíveis comercialmente. Além dos equipamentos com 6 a 12 frascos, dependendo do fabricante, que trabalham sob altas pressões, também existem alternativas disponíveis que trabalham simultaneamente com 24, 42, 48 e até 50 frascos, normalmente trabalhando a pressão média e que apresentam diferentes configurações e alternativas de segurança. Enquanto que os rotores que trabalham com 6 frascos são resistentes a pressões de até 100 atm, os rotores que operam com números intermediários, tais como 12, 24, 42 operam com pressões tipicamente por volta de 30 atm. Os rotores que operam com até 50 amostras o fazem as pressões atmosféricas, sendo indicados para laboratórios que trabalham com amostras facilmente digeridas. Outra opção são mini-frascos comercializados em Teflon™ (6 ml) e quartzo (3 ml) e que são inseridos nos frascos de digestão de 100 ml, aumentando o número de amostras simultaneamente processadas. Esses mini-frascos operam em temperaturas de até 240 °C, podendo atingir 30 atm de pressão. Além da vantagem do

maior número de amostras, esses frascos são ideais quando se trata de amostras pequenas (pequena massa ou volume), pois perdas são evitadas, além de se utilizar reduzido volume de reagentes, sendo que o fator de diluição também é otimizado.

Esses novos acessórios apresentam-se atraentes para serem empregados em laboratórios de rotina, onde um grande número de amostras é processado diariamente, normalmente com o emprego de blocos digestores com aquecimento convencional.

8.4.1. Uso combinado de radiações microondas e ultravioleta

A decomposição em sistema fechado assistida por microondas em altas temperaturas empregando radiação ultravioleta foi proposta por Florian & Knapp [2001] (Figura 8.17). Tal sistema foi desenvolvido visando uma completa decomposição, com a geração de menor teor de carbono orgânico dissolvido. Esse carbono dissolvido normalmente é encontrado após a grande maioria dos procedimentos de decomposição, que posteriormente pode agir como interferente na determinação de elementos por ICP-MS [Krachler *et al.*, 1996; Begerov *et al.*, 1996] e FAAS [Golimowski & Golimowski, 1996]. Na proposta os autores introduziram uma lâmpada de descarga sem eletrodos, que é colocada no interior do frasco de digestão e é ativada pela irradiação de microondas. A lâmpada é construída em quartzo, sendo preenchida com vapor de cádmio (linha de emissão predominante em 228 nm) e apresentando uma antena na parte superior da lâmpada feita de molibdênio (Figura 8.17). Cerca de 75 mg de leite desnatado eram transferidos para um frasco de decomposição de quartzo, seguidos de 7 ml de água e 50 μ l HNO₃ mais 50 μ l HCl, ambos concentrados. Imediatamente antes de fechar o frasco, 1 ml de H₂O₂ era adicionado. O sistema era então irradiado com microondas por 30 min, sendo mantido na pressão de 72 bar durante a decomposição. Após resfriamento do sistema, era feita a aferição à 10 ml com água. Segundo os autores, o tempo de decomposição da amostra no sistema comparado aos sistemas tradicionais de decomposição por radiação ultravioleta foi reduzido por um fator de 5 vezes, enquanto que a concentração inicial de carbono orgânico dissolvida é reduzida por um fator de 50 vezes. Boa concordância foi encontrada na determinação de Cd, Cu, Fe e Pb em material de referência certificado de leite desnatado (IRMM, CRM 151).

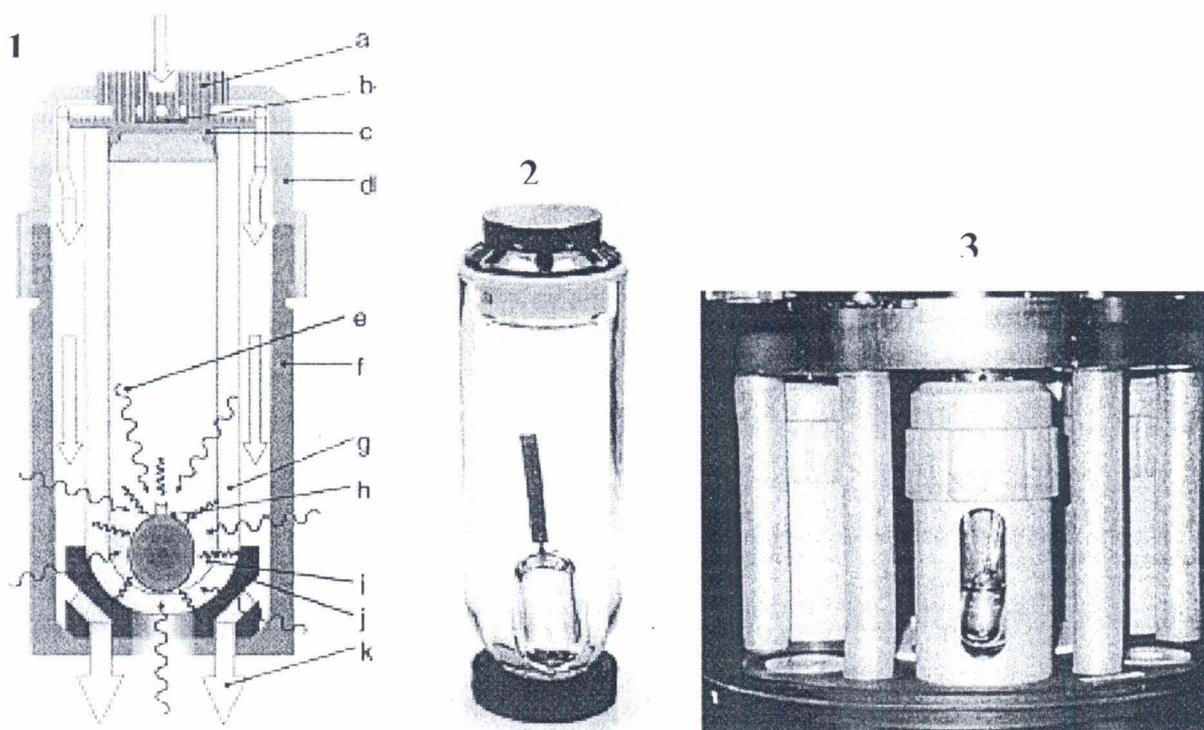


Figura 8.17. Sistema fechado de decomposição assistida por microondas em altas temperaturas e radiação ultravioleta. 1- desenho esquemático do sistema de decomposição com lâmpada UV; a- plug; b- disco de ruptura; c- tampa de vedação; d- tampa com rosca; e- radiação de microondas; f- revestimento de PEEK; g- frasco de decomposição de quartzo; h- lâmpada de descarga sem eletrodos; i- radiação ultravioleta; j- base do copo; k- fluxo de ar; 2- frasco de quartzo com a lâmpada UV; 3- rotor e o sistema de decomposição [Florian & Knapp, 2001].

8.4.2. Uso de radiação microondas em frascos fechados com sistema de pressurização externa

Sistema de decomposição fechado foi desenvolvido, empregando-se microondas focalizadas para decompor amostras com maior eficiência [Matusiewicz, 1994]. O sistema é capaz de suportar temperaturas e pressões de até 300 °C e 100 bar, respectivamente, o que é necessário para a completa destruição de todos os tipos de materiais orgânicos, utilizando-se apenas HNO_3 , conforme previamente enfatizado por Würfels *et al.* [1989]. O sistema apresenta algumas vantagens em relação à decomposição assistida por microondas, pois os frascos de PTFE normalmente empregados neste procedimento não podem suportar tal temperatura. Levine *et al.* [1999] fizeram uma avaliação do desempenho desse sistema na decomposição de amostras botânicas, biológicas e geológicas. O tempo

necessário de decomposição para amostras botânicas foi de cerca de 10 min, enquanto que para amostras geológicas e biológicas foi de aproximadamente 15 min. Produtos orgânicos de decomposição não-voláteis, normalmente presentes nas soluções decompostas por procedimentos convencionais, estão ausentes ou significativamente reduzidos quando o sistema é empregado para decomposição.

A versão do sistema proposto por Matusiewicz [1999] permite atingir temperaturas e pressões de até 320°C e 120 bar, além de possibilitar a decomposição de até 6 amostras simultaneamente (Figura 8.18).

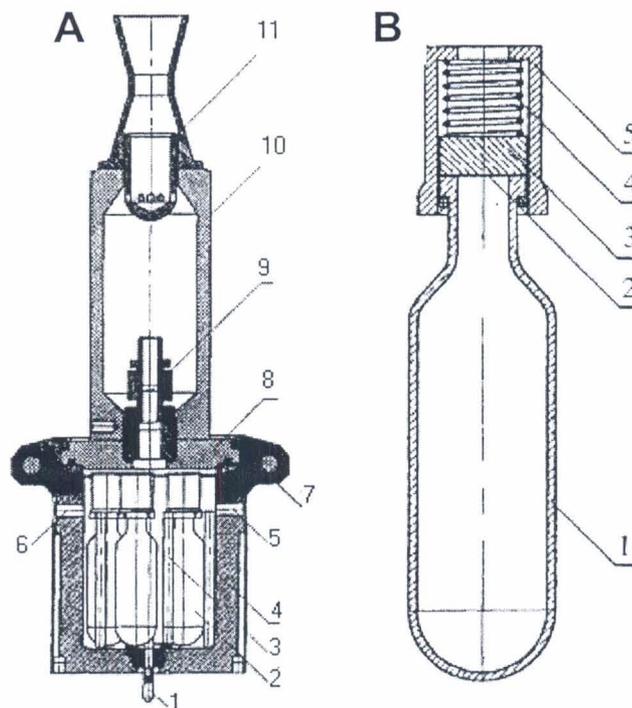


Figura 8.18. Sistema de decomposição com HNO_3 sob pressão a 320°C com aquecimento por microondas focalizado (HPA-FM). A) 1- sistema de antena; 2- frasco de decomposição de quartzo com tampa; 3- suporte; 4- câmara de alta pressão; 5- entrada de gás; 6- saída de gás; 7- anel de ajuste; 8- tampa de proteção; 9- disco de ruptura de metal; 10- câmara de expansão; 11- tubo e disco de segurança. B) 1- frasco de digestão de quartzo; 2- vedante de PTFE; 3- tampa de quartzo; 4- mola de tungstênio; 5- tampa de PTFE. [Matusiewicz, 1994]

Em trabalho realizado em 1995, Légère & Salin [1995] discutiram diversos procedimentos para a decomposição de amostras. Os autores propuseram um sistema de decomposição baseado no encapsulamento de amostras e decomposição em microondas sob pressão. A cápsula, feita de poliacrilamida, com 70 mg de peso e 2 ml de capacidade contendo a amostra, era colocada em um tubo de PTFE-PFA em forma de "U" (9,5 mm d.i.),

que suportava temperaturas de até 200 °C, com válvulas para fechamento nas extremidades. A remoção da amostra decomposta era feita com uma haste flexível de PTFE (a mesma empregada para a colocação da cápsula). O sistema é facilmente mecanizável. Outra vantagem é que o diâmetro interno do tubo era relativamente grande, não ocasionando problemas de seccionamento da amostra, pois as bolhas saem da solução com facilidade (até os gases são aquecidos).

8.4.3. Uso de mini-frascos

As condições ótimas para a decomposição de amostras em análise de traços foram estabelecidas, há mais de vinte anos, através de um extenso trabalho publicado por Tölg, em 1972. Entre estas podem ser citadas: uma relação favorável entre a quantidade de amostra e a superfície do recipiente, emprego de um mínimo excesso de reagentes que possam ser facilmente purificados e trabalho em uma atmosfera limpa. Em trabalhos mais recentes, estas assunções tem sido confirmadas e, atualmente, os métodos analíticos requerem: (i) o emprego de pequenas quantidades de reagentes (de alto grau de pureza); (ii) que a relação entre a superfície do frasco e a da amostra seja a menor possível; (iii) que materiais inertes sejam empregados como recipientes; (iv) a facilidade de processamento de grande número de amostras; e (v) a miniaturização. Normalmente, técnicas morosas não são apropriadas para o manuseio de um número elevado de amostras. Em adição, o uso de sistemas fechados é preferido e, em alguns casos, a matriz orgânica deve ser completamente decomposta.

Se todas as etapas do procedimento analítico, desde a tomada da amostra, pudessem ser feitas sempre no mesmo recipiente, os riscos de perdas e de contaminação seriam reduzidos ao mínimo. A coleta, a pesagem e a preservação da amostra poderiam ser feitas *in loco* e, do transporte ao laboratório até a medida final, os procedimentos poderiam ser feitos com facilidade, simplicidade e segurança. De acordo com estes conceitos, Sperling [1984] desenvolveu um procedimento para a decomposição de amostras ambientais e posterior determinação de Cd por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS). A decomposição era feita em frascos fechados de polipropileno (1,5 e 4 ml de capacidade), aquecidos a 70 °C por uma noite. O procedimento consistia na decomposição da amostra com mistura ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 : 1 + 4 \text{ v/v}$) e aferição de volume no próprio frasco usado para a decomposição; a proporção de ácido era de 50 μl para cada 5 mg de amostra. Segundo o autor, com esse procedimento era possível o processamento de um grande número de amostras de cada vez e elevada sensibilidade, já que a amostra não era excessivamente diluída durante o procedimento. Campos [1988]

adaptou este procedimento para a decomposição de amostras de vegetais e determinação de Cd, Cu e Pb por GFAAS: até 5 mg de amostra + 50 µl de mistura sulfonitrica ($H_2SO_4 + HNO_3 : 1 : 3$ v/v) e aquecimento em estufa, à 80 °C, por 12 horas. O autor observou boa concordância entre os valores encontrados e valores para material de referência certificado, *Spinach leaves*: 91,7% (Cd), 95,1% (Pb) e 108% (Cu), atribuindo a variação à pequena massa de amostra utilizada.

Com base nestes trabalhos, Flores [1997] propôs a decomposição de amostras de erva-cidreira e fígado bovino empregando recipientes fechados de polipropileno para as etapas de decomposição, diluição e, mesmo, de determinação de Cr e Cu por GF AAS e Se por HG AAS. A decomposição foi realizada em meio 80 µl de ácido sulfúrico e 150 µl de ácido nítrico concentrados, com aquecimento em estufa ou em forno de microondas doméstico, com prévia calibração de potência. A concordância entre os resultados encontrados pelo autor com os referidos para amostras certificadas foi de 86 a 98% para todos os elementos empregando-se a decomposição em estufa. Com aquecimento com microondas, a concordância foi de 95 a 98 % para Cr e Cu. Para Se, com aquecimento com microondas, a concordância foi de 57% para fígado bovino e 82% para farinha de arroz. Neste caso, o princípio do “*frasco único*” foi empregado em quase sua totalidade.

Posteriormente, Flores *et al.* [2001] desenvolveram um procedimento para a determinação de As em amostras de cabelo, também empregando uma estufa convencional e um forno de microondas doméstico para o aquecimento. A determinação de As em amostras biológicas por espectrofotometria de absorção atômica com geração de hidretos (HGAAS) é sujeita a problemas devido à dificuldade de decomposição de espécies orgânicas contendo As, que não são detectadas pelos sistemas convencionais. Para isto, agentes oxidantes fortes, aliados a sistemas pressurizados, precisam ser empregados. Entretanto, no sistema proposto, apesar das condições relativamente brandas e da decomposição não ser completa (25 a 40% de carbono residual), não houve interferências na recuperação do analito.

O emprego de frascos de polipropileno fechados é adequado para a decomposição por via úmida de amostras biológicas (Figura 8.19). O procedimento mostra-se apropriado para a decomposição de um grande número de amostras, de maneira simples e com menor consumo de reagentes (da ordem de µl), mínima diluição, além de ser comparável a outros procedimentos descritos na literatura. Além disso, a facilidade de manuseio e pelo fato de serem descartáveis, torna seu emprego atraente para análises de rotina. As possibilidades de contaminação são minimizadas, pois após a adição dos reagentes o frasco só é aberto para a etapa de diluição e de determinação.

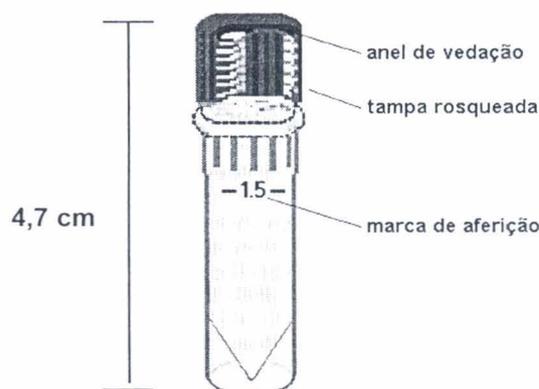


Figura 8.19. Minifrasco de polipropileno empregado para decomposição de amostras biológicas [Flores *et al.*, 2001].

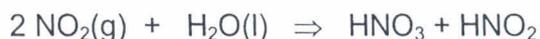
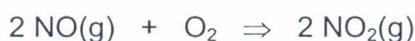
8.4.4. Decomposição de amostras empregando ácidos diluídos

Na decomposição de amostras empregando radiação microondas, o tipo de ácido, assim como sua quantidade são importantes parâmetros a serem considerados, seja por razões de segurança (por exemplo, uso de ácido sulfúrico em frascos poliméricos em sistemas fechados, devido a seu alto ponto de ebulição, ou ácido perclórico, que apresenta perigo de explosão quando os vapores do ácido reagem com vapores orgânicos), ou mesmo de eficiência de digestão. Ácido nítrico é o mais utilizado, sendo normalmente adicionado na forma concentrada, sendo indicado para a decomposição de amostras orgânicas, dependendo dos teores da matriz da amostra, entre 0,4 a 2,0 ml por 200 mg de amostra [Kingston & Haswall, 1997].

A possibilidade de se diminuir a quantidade de reagentes adicionados durante a reação é atrativa por diversos fatores, entre eles a segurança, a geração de resíduos, os custos e a redução dos valores do branco. Além disso, a geração de soluções com menor acidez é interessante quando se trata de determinação empregando sistemas de nebulização da amostra. Soluções ácidas diluídas também previnem a ocorrência de danos aos equipamentos. A adição de moléculas de água ao sistema microondas é interessante, em função da alta capacidade calorífica da água, o que facilita o aquecimento. Além disso, pode prevenir a formação de sais insolúveis que poderiam ser formados com o emprego de HNO_3 concentrado e elevações bruscas de pressão e temperatura em sistemas com cavidade, agindo como um amortecedor.

Apesar de serem inicialmente propostos para extrações de elementos inorgânicos, os ácidos diluídos são também empregados para digestões por via úmida ou via seca. Na literatura podem ser encontrados trabalhos que utilizam os ácidos nítrico e clorídrico, sendo que o HNO_3 diluído é o mais freqüentemente utilizado [Wietska *et al.*, 1996; Chow *et al.*, 1995; Zhou *et al.*, 1996]. Além do ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, H_2O_2 30%, m/v é normalmente utilizado como agente oxidante auxiliar durante a decomposição assistida por radiação microondas [Kingston & Haswall, 1997], sendo que a combinação de H_2O_2 e HNO_3 diluído também foi avaliada, e concentrações tão diluídas quanto 2 mol l^{-1} de HNO_3 apresentou-se eficiente para a decomposição de amostras de plantas. Resíduos orgânicos resultantes dessas decomposições, analisados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), confirmaram que em função das altas temperaturas obtidas nos sistemas fechados, um ambiente oxidante é obtido, mesmo com soluções de ácido nítrico diluído. Quando comparados, o espectro após digestão com HNO_3 2 mol l^{-1} é mais simples que o obtido com HNO_3 14 mol l^{-1} , indicando que o emprego de ácidos concentrados resulta na ocorrência de reações de oxidação mais aleatórias, o que provavelmente seja a causa para a formação de produtos de decomposição mais complexos. [Araújo *et al.*, 2002].

A possibilidade de redução dos volumes de reagentes é atrativa devido à possibilidade de minimização da quantidade de resíduos gerados, redução nos custos, obtenção de menores valores de branco e digeridos mais apropriados para introdução por nebulizadores em equipamentos de análise. Está claro que o aumento de pressão dentro do frasco de reação promove a elevação do ponto de ebulição da mistura de digestão ácida e a elevação de seu potencial oxidante. Conseqüentemente, as reações de oxidação são favorecidas e mais rápidas nessas condições. No entanto, também é necessário que os processos químicos envolvidos sejam considerados quando se considera uma explicação sobre a eficiência das decomposições quando ácidos diluídos são empregados. Durante a oxidação dos compostos orgânicos da amostra pela ação do HNO_3 ocorre a formação de NO gasoso. O NO é removido do meio reacional aquecido e reage com o O_2 presente na fase gasosa do frasco de reação. A seguir, o NO_2 é gerado e reabsorvido na solução, resultando na formação de NO_3^- e NO , sendo que o ciclo de reação se repete, até que não haja a presença de O_2 na fase gasosa do sistema [Nekrásov, 1981, Lee, 1996].



8.4.5. Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas

O processo de combustão origina-se da interação de fenômenos físicos e químicos. Dentre os fenômenos químicos, estão a ocorrência de reações exotérmicas, as ondas de detonação e a emissão de luz. Já os fenômenos físicos envolvem, principalmente, o transporte de matéria e energia, como a condução de calor e a difusão das espécies químicas. Normalmente estão envolvidos dois componentes principais, o combustível e o oxidante. Um sistema simples de combustão pode ser aquele que ocorre com materiais pré-misturados em forma gasosa, sendo aquecido lentamente em um sistema fechado. Se a temperatura fornecida não ultrapassar um determinado valor, o calor produzido pela reação será dissipado através das paredes do recipiente [Barnard & Bradley, 1985]. Entretanto, quando este valor é ultrapassado, dependendo das propriedades físicas dos reagentes e do recipiente, a taxa de liberação de energia oriunda da reação pode exercer a taxa de perda através das paredes do recipiente. Se isso acontecer, a temperatura irá aumentar, conseqüentemente, aumentando a velocidade da reação e a taxa de liberação de energia da reação. Sendo assim, a reação será acelerada indefinidamente (de acordo com o suprimento adequado de reagentes), levando a uma explosão [Mesko, 2004].

Os procedimentos de combustão, normalmente, envolvem a ação direta do oxigênio como oxidante da matéria orgânica, diferentemente dos procedimentos por via úmida, que utilizam ácidos inorgânicos. Isso pode ser visto como uma vantagem, principalmente no caso do oxigênio, que apresenta mínimos teores de elementos traço. A combustão para o preparo de amostras pode ser feita em sistemas abertos [Hoening *et al.*, 1998] ou fechados [Souza *et al.*, 2001], que utilizam altas temperaturas, mas também pode ser realizada a baixas temperaturas [Anderson, 1987].

Recentemente foi proposto procedimento de digestão de amostras orgânicas baseado na combustão da amostra cuja ignição é iniciada por radiação microondas [Flores *et al.*, 2004; Mesko, 2004]. O sistema foi avaliado para a decomposição de fígado bovino e leite em pó, apresentando eficiência para a recuperação de analitos e resultando baixos teores de carbono residual, rapidez e baixo consumo de reagentes. Além disso, o suporte da amostra pode ser inserido em frascos comerciais de quartzo (Figura 8.20) e a seguir adaptado a equipamentos comerciais, com poucas modificações (Figura 8.21).

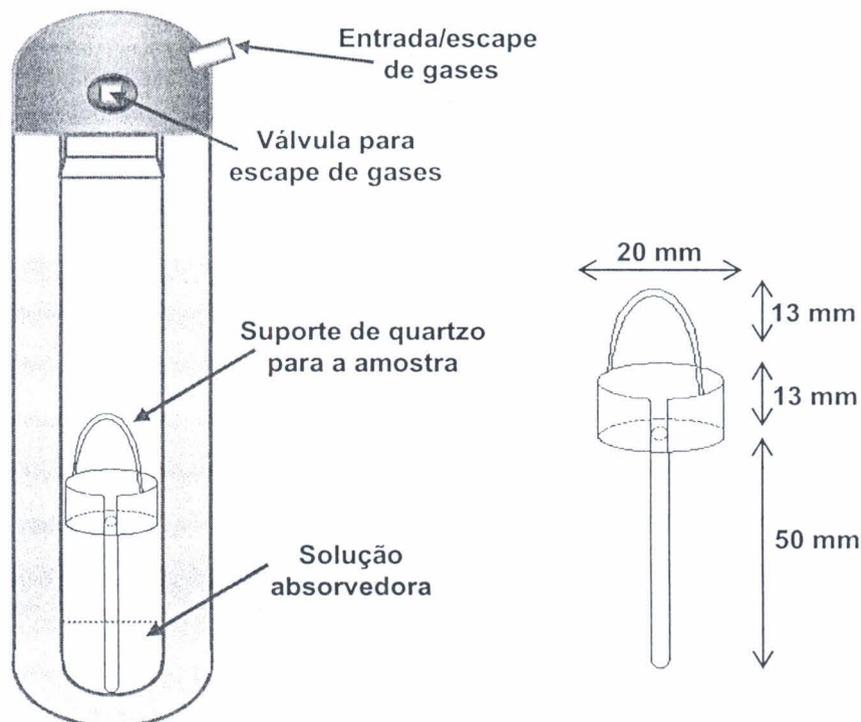


Figura 8.20. Sistema de decomposição por combustão iniciada por microondas e detalhe do suporte de quartzo [Flores et al., 2004].

Mesko [2004] avaliou diferentes modelos de suporte de quartzo para a amostra, optando por um modelo suspenso na parte superior do frasco de decomposição, possibilitando uma etapa de refluxo e a proteção da tampa do frasco da chama gerada durante o processo de combustão. A amostra é prensada na forma de *pellet* e colocada sobre um disco de papel na base do suporte, ao qual foi adicionada solução de nitrato de amônio, utilizado como iniciador do processo de combustão. Ao frasco de digestão de quartzo era adicionada uma solução absorvedora de analitos, água ou ácido nítrico. O sistema, fechado e pressurizado com oxigênio, era colocado no interior de um forno de microondas comercial (Figura 8.21). Uma vez iniciada a irradiação, o tempo necessário para o início da combustão foi de cerca de 3 s. O tempo de irradiação com microondas foi de 30 s e o tempo de combustão para 100 mg da amostra de aproximadamente 10 s. O sistema foi aplicado para a determinação de Cu e Zn em amostras certificadas de fígado bovino e leite em pó, tendo-se obtido resultados superiores a 96 % de recuperação. O teor de carbono residual foi inferior a 1,3% após a combustão das amostras e inferior a 0,4 % quando foi feita a etapa de refluxo.

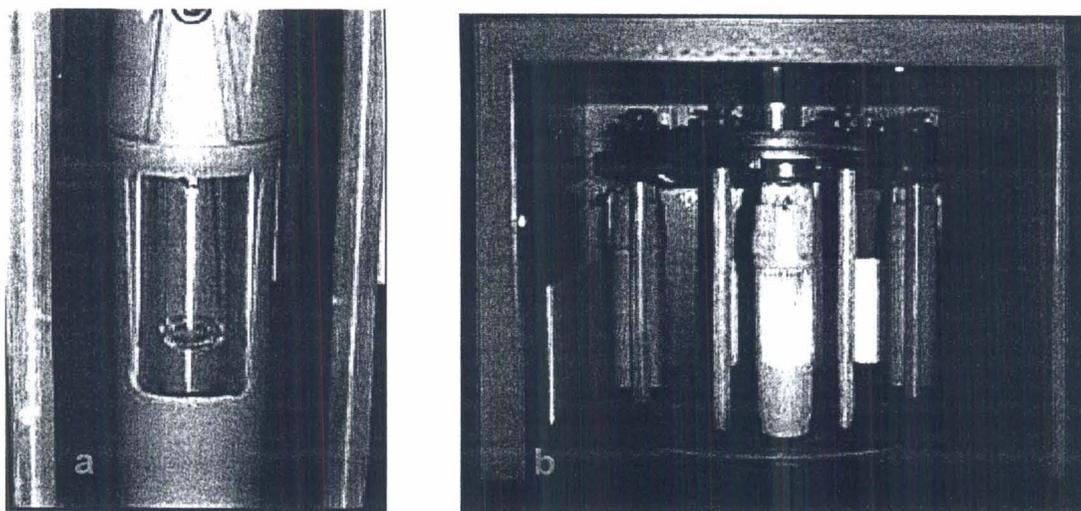


Figura 8.21. (a) Proteção do frasco de quartzo com corte frontal para visualização do processo de combustão da amostra e (b) ilustração da visualização do processo de combustão [Mesko, 2004]

A técnica de combustão iniciada por radiação microondas, além das vantagens sobre outras técnicas convencionais de combustão apresenta algumas particularidades específicas que podem ser assim relacionadas: i) permite a combustão de até 500 mg de amostra em um frasco de volume relativamente pequeno; ii) o frasco usado para decomposição por via úmida convencional é o mesmo usado nesta técnica e nenhuma alteração no modelo do frasco, partes do rotor e sistemas de controle de pressão são necessários; iii) até oito amostras podem ser simultaneamente queimadas no forno de microondas comercial (Multiwave 3000), aumentando a frequência analítica; iv) para a ignição da amostra, a técnica usa a radiação microondas convencionalmente aplicada na decomposição por via úmida, não havendo a necessidade da utilização de aparatos como eletrodos metálicos ou lâmpadas de radiação infravermelha; v) a etapa de descontaminação é executada de forma rápida, utilizando a etapa de aquecimento da decomposição convencional; vi) os valores obtidos para os brancos são, relativamente, baixos; vii) a temperatura atingida durante a combustão é da ordem de 1300 °C, assegurando a completa destruição da matriz orgânica, mesmo de compostos relativamente estáveis (p.ex., arsenobataína); viii) ao contrário dos sistemas envolvendo a bomba de combustão e frasco de Schöniger, a técnica de combustão assistida por microondas permite que uma etapa de refluxo seja feita após a combustão, o que assegura uma eficiente remoção de partículas que possam ter ficado aderidas às paredes internas do frasco, além de, dependendo da solução de refluxo, auxiliar na decomposição de material não decomposto (ácido nítrico concentrado pode ser usado sem danos ao sistema).

Entre aos inconvenientes que podem ser esperados, estes são similares aos sistemas convencionais (p.ex., Trace-O-Mat), tais como a possível adsorção de analitos no suporte de quartzo e a necessidade de que as amostras sejam prensadas previamente à queima.

8.4.6. Decomposição com radiação focalizada - métodos alternativos

Com já anteriormente discutido, a digestão empregando microondas com radiação focalizada apresenta-se como uma alternativa bastante interessante quando se trabalha com grandes massas de amostras orgânicas. No entanto, a elevada acidez do digerido pode resultar em dificuldades analíticas quando técnicas espectroscópicas de determinação são empregadas [Nóbrega *et al.*, 2001]. A seguir são apresentadas estratégias que podem ser aplicadas para diminuir a concentração ácida dos digeridos, com concomitantes redução do branco analítico e no consumo de reagentes, e obtenção de baixos teores de carbono residual.

Decomposição em fase vapor

A decomposição em fase vapor é uma alternativa para se evitar a contaminação por reagentes e do ambiente do laboratório. Consiste basicamente no contato da amostra com atmosfera enriquecida por vapores ácidos obtidos a partir do aquecimento do ácido ou da mistura ácida. As condições de decomposição previnem a volatilização de contaminantes presentes nos ácidos e a amostra é decomposta sem contato direto com o ácido na forma líquida [Povondra, 1992], ocorrendo simultaneamente a decomposição da amostra e a purificação do ácido, resultando em diminuição nos valores de brancos e no consumo de ácido [Matusiewicz, 1991].

Matusiewicz *et al.* [1989] foram os primeiros a utilizar a decomposição em fase vapor para a decomposição assistida por microondas por cavidade, reduzindo o tempo de preparo das amostras. Outros sistemas foram propostos a seguir [Amarasiriwardena *et al.*, 1998; Eiola & Peramaki, 2001], sendo que adição de uma pequena alíquota de água às amostras, facilitando a absorção da radiação microondas, possibilitou uma eficiente decomposição de amostras biológicas em aproximadamente 18 min [Amarasiriwardena *et al.*, 1998].

Outro emprego dos sistemas em fase vapor é na limpeza de materiais para se evitar contaminação [Barnes *et al.*, 1998], existindo um sistema comercial automático de refluxo com controle programável de temperatura e tempo de aquecimento (TraceClean System, Milestone), que emprega esta alternativa [Richter, 2003].

A decomposição em fase vapor também foi adaptada a sistemas de decomposição microondas com radiação focalizada. Para isso, um suporte confeccionado em PTFE, equipado com 3 ou 4 mini-frascos para a colocação das amostras foi desenvolvido e adaptado ao frasco de vidro do forno. Na Figura 8.22 é apresentado o suporte contendo 4 mini-frascos. Solução contendo somente ácido nítrico [Araújo et al., 2000; Araújo et al., 2003], ou uma mistura contendo ácido nítrico e ácido sulfúrico [Trevizan et al., 2003], foi aquecida para a geração dos vapores ácidos.

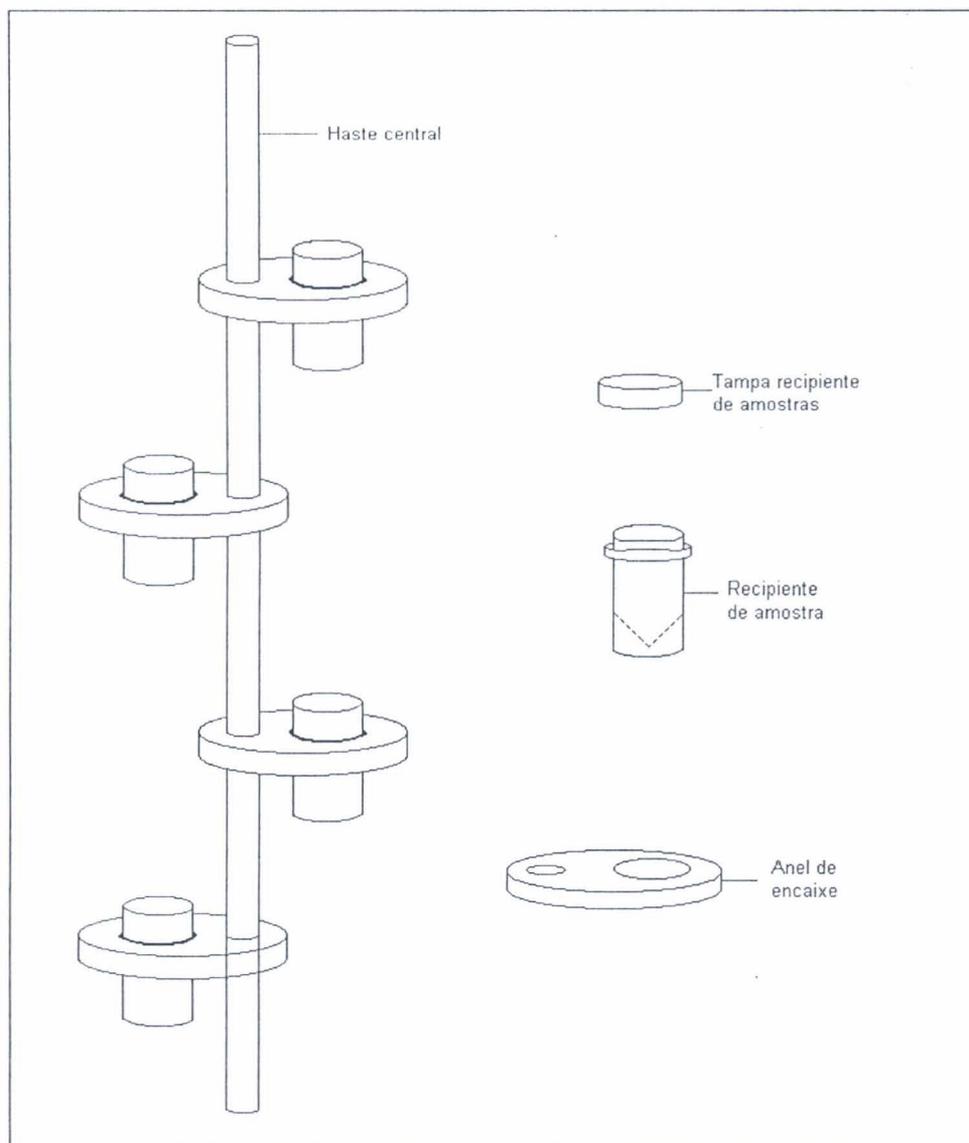
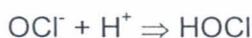


Figura 8.22. Suporte e mini-frascos confeccionados em PTFE desenvolvido para a decomposição em fase vapor em sistema microondas com radiação focalizada [Araújo et al., 2000].

Amostras biológicas foram pesadas diretamente nos mini-frascos e receberam agente oxidante (peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio). A seguir os mini-frascos eram adaptados à haste do suporte, que era inserida no frasco de vidro do equipamento contendo a solução ácida no fundo, sendo então iniciada a digestão em fase vapor. Após as decomposições, os mini-frascos foram diretamente transferidos para o auto-amostrador de espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), sendo determinados ferro e cobalto. Visando maior aplicabilidade, frascos com maior volume interno possibilitaram a determinação de diferentes analitos por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado (ICP OES) [Trevizan *et al.*, 2003]. Para se evitar que diferentes resultados fossem obtidos em função das diferenças de temperatura resultante ao longo do frasco de digestão (os experimentos demonstraram que apenas o frasco inferior recebia a radiação microondas), foi adicionado hipoclorito de sódio que, em meio ácido, forma o gás cloro, um agente oxidante bastante efetivo, conforme pode ser observado na equação descrita a seguir:



Comparando-se o potencial de redução entre os 2 agentes oxidantes, H_2O_2 e HOCl [Weast, 1984], conclui-se que as duas reações são favoráveis em meio ácido, porém a decomposição de H_2O_2 forma somente moléculas de água como produto, enquanto que a decomposição de HOCl forma também Cl_2 , aumentando o poder oxidante da reação:



No entanto, a escolha do melhor agente oxidante irá depender das características das amostras, tais como teor de gordura ou proteína.

Utilização de mini-frascos pra decomposição de amostras líquidas

Baseando-se no princípio do frasco único para execução de todo procedimento analítico, foi proposto um suporte de PTFE ao qual são adaptados 4 mini-frascos de polipropileno de 5 ml. Esse suporte era fixado em uma haste para permitir a introdução dos mini-frascos no interior do frasco de vidro do equipamento [Tan *et al.*, 2001; Oliveira, 2003]. Esses frascos tiveram sua parte superior especialmente adaptada para a introdução da haste com as amostras (Figura 8.23)

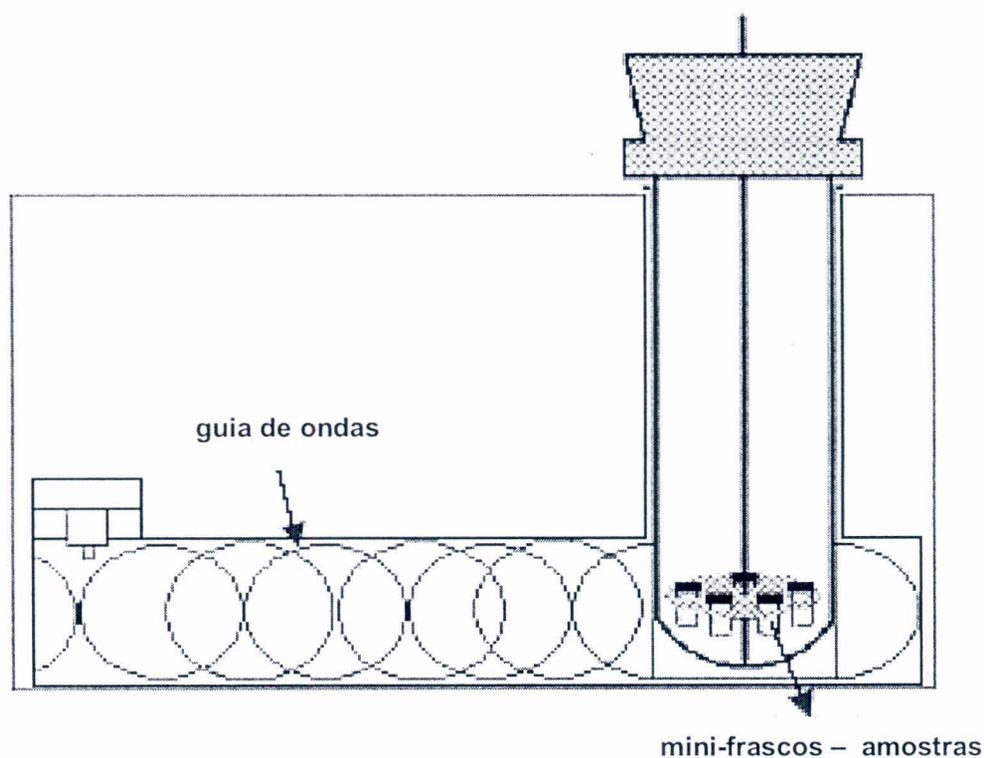


Figura 8.23. Posicionamento dos mini-frascos de PTFE para digestão de amostras em forno microondas com radiação focalizada [Tan *et al.*, 2001; Oliveira, 2003].

Com o sistema proposto, foi possível a determinação de Cu, Fe e Zn em amostras de fígado bovino e folhas de vegetais, e de Cu, Fe, Zn, Mn e Se em amostras de cabelo [Oliveira, 2003].

Adição gradual da amostra ao reagente pré-aquecido

O procedimento convencional de decomposição assistida por microondas com radiação focalizada consiste na adição de reagentes concentrados sobre a amostra e então a mistura é aquecida. Todavia, é possível a obtenção de um meio reacional mais drástico se a amostra for adicionada ao ácido ou mistura de ácidos já previamente aquecidos, ocasionando a decomposição em meio ácido mais concentrado, pois o ácido estará sempre em excesso em comparação à amostra, ou seja, o ácido está menos diluído pela amostra do que no procedimento convencional [Nóbrega *et al.*, 2002a; Nóbrega *et al.*, 2002b; Santos *et al.*, 2005].

Nesta proposta, o reagente é aquecido até seu ponto de ebulição e então são adicionadas gradualmente alíquotas da amostra, sendo que cada porção adicionada é digerida antes da adição da próxima alíquota. Essa estratégia permite a redução do tempo envolvido e a decomposição de uma grande quantidade de amostra, mesmo com menores volumes de ácido, permitindo a obtenção de menores valores de branco e melhor sensibilidade.

O bom desempenho deste tipo de decomposição provavelmente esteja relacionado à reatividade dos radicais gerados durante o aquecimento dos ácidos concentrados e à reação exotérmica durante a decomposição, que irá aumentar ainda mais a velocidade de aquecimento do meio reacional.

Deve-se tomar cuidado com esse tipo de reação para se evitar acidentes. Não é recomendado que se execute esse procedimento em sistemas abertos, como chapas aquecedoras, blocos digestores ou banhos de areia, nos quais o analista é quem realiza o processo de adição da amostra.

No caso da proposta desenvolvida, foi utilizado sistema comercial, que conta com acessório que realiza a adição automática de reagentes de forma gradual e controlada, nesse caso empregado para a adição das amostras. Para se evitar contaminação entre as amostras, deve ser estabelecida uma etapa de limpeza. Amostras de leite bovino e de óleo foram eficientemente decompostas empregando esse procedimento. Como exemplo, 5 ml de leite foram gradualmente adicionados (10 alíquotas de 0,5 ml) sobre uma mistura ácida pré-aquecida contendo 3 ml de HNO_3 + 1 ml H_2SO_4 , sendo que H_2O_2 foi adicionado nas etapas finais do procedimento. O procedimento proposto permite a decomposição de uma maior massa de amostra e utiliza um menor volume de reagentes, em comparação ao procedimento convencional empregando forno microondas com radiação focalizada. No

exemplo anterior, normalmente é recomendada a utilização de 2,5 ml de leite. No entanto, foram empregados com sucesso 5 ml, sendo que maior eficiência é obtida quando a adição é realizada em 10 alíquotas de 0,5 ml do que em 2 alíquotas de 2,5 ml, sendo o volume de ácido utilizado reduzido de 10 para 3 ml (HNO_3) e de 3 para 1 ml (H_2SO_4). Com essa estratégia, a acidez final foi cerca de 2,4 vezes inferior ao método convencional e o carbono orgânico residual foi reduzido de 20% para aproximadamente 2% [Santos *et al.*, 2005].

O mesmo procedimento foi empregado para a decomposição de óleo diesel. Nesse caso, para um volume de 2 ml de óleo diesel decomposto nas mesmas condições houve a redução de 19 ml HNO_3 + 10 ml H_2SO_4 , ambos concentrados, para 5 ml HNO_3 + 1 ml H_2SO_4 . Isso indica que a solução final apresenta-se menos ácida e poderá ser menos diluída antes da determinação, melhorando a sensibilidade.

Como alternativa para se contornar problemas relacionados a amostras viscosas ou mesmo a contaminação entre amostras, foi proposta a adição das amostras previamente inseridas em cápsulas gelatinosas, vendidas em farmácias de manipulação [Bressani, 2005]. A decomposição microondas empregando cápsula foi primeiramente proposta para introdução de amostras sólidas em sistemas mecanizados [Légère & Salin, 1995]. Massa equivalente a 300 mg de óleo lubrificante foi pesada diretamente nas cápsulas de gelatina, sendo que 2 cápsulas foram adicionadas a uma mistura pré-aquecida contendo 4 ml HNO_3 + 3 ml H_2SO_4 através do condensador do equipamento, durante a pausa do programa de aquecimento. As cápsulas eram introduzidas em intervalos de 1 min, com o objetivo de se permitir uma decomposição parcial antes da adição da próxima alíquota. Quando comparado ao sistema convencional empregando microondas com radiação focalizada para a decomposição de óleo lubrificante, significativa redução no volume de ácidos utilizado foi observada. Ácido nítrico concentrado foi reduzido de 19 para 7 ml e H_2SO_4 de 10 para 3 ml, além de também ser obtida redução no carbono residual.

Decomposição em linha

A primeira proposta para utilização de sistemas por injeção em fluxo acoplados a radiação microondas foi feita por Burguera *et al.* [1988]. Desde então, diferentes autores fizeram propostas para aplicação de sistemas, procurando acoplar o tratamento da amostra (normalmente digestão), com o sistema de detecção para a determinação de analitos. Para isso foi empregado tanto o forno tipo caseiro [Pereira-Filho & Arruda, 1999], quanto os sistemas comerciais, com radiação focalizada [Arruda *et al.*, 1997; Luque-García & Luque de Castro, 2003]. Esses sistemas visam a automação analítica, com redução do tempo entre a chegada da amostra ao laboratório e os resultados finais, além da menor

manipulação da amostra, com redução dos riscos de contaminação e maior segurança ao operados.

Como exemplo da aplicação aos sistemas microondas com radiação focalizada, um sistema de fluxo foi utilizado para digestão em linha de amostras de suco de laranja para a determinação de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. Uma bobina de reação de PTFE (4 m de comprimento e 1,6 mm de diâmetro interno) foi posicionada no interior da cavidade de vidro do forno de microondas com radiação focalizada (Figura 8.24). Alíquotas de 500 μl de amostra e de 1000 μl de reagente (80% v/v HNO_3) foram misturadas em uma confluência e conduzidas para a bobina de reação utilizando ar como carregador. O desvio padrão relativo para cinco determinações da mesma amostra usando o método proposto foi inferior a 5%.

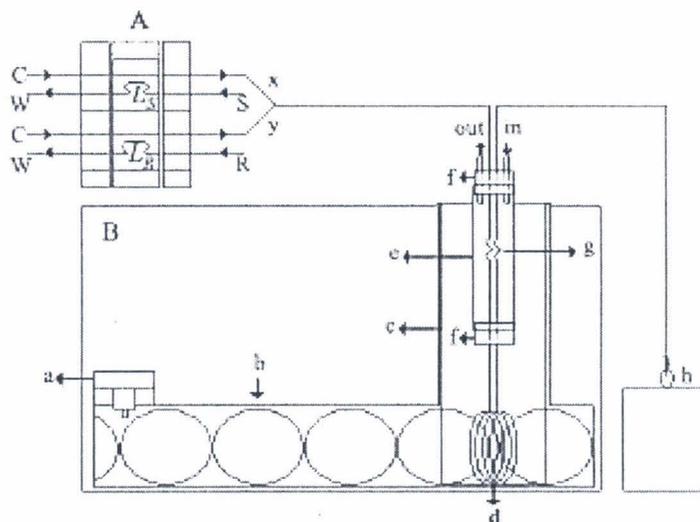


Figura 8.24. (A): diagrama do injetor-comutador; S: amostra; R: reagente; C: fluxo transportador ($3,0 \text{ ml min}^{-1}$); W: descarte; LS: alça de amostragem; LR: alça de reagente. (B): diagrama do sistema de digestão em linha: a: magnetron; b: guia de ondas; c: frasco de vidro; d: bobina de PTFE; e: sistema para resfriamento em PVC; f: tampa de borracha; g: bobinas de PTFE (5cm); h: balão volumétrico (10 mL) [Filli *et al.*, 2003].

O sistema apresentou boas recuperações de 91 a 111% para adições de quantidades conhecidas dos elementos de interesse. Os resultados obtidos foram concordantes a um nível de confiança de 95% com aqueles obtidos por digestão total. Com este método de digestão foi possível processar 12 amostras h^{-1} , minimizando contaminações, consumo de amostra e reagentes e gerando pequena quantidade de resíduos [Filli *et al.*, 2003].

8.5. CONCLUSÕES

Como pode ser observado, existe uma grande variedade de propostas e alternativas que podem ser exploradas. Não foram discutidos os métodos de preparo de amostras que empregam sistemas de extração e hidrólise, outro ramo da química onde a interação da radiação microondas para a quebra das ligações entre o analito e a matriz apresenta-se bastante promissora. Outro fato que deve ser enfatizado são os novos equipamentos que possibilitam a digestão simultânea de um maior número de amostras. O desenvolvimento de procedimentos analíticos de rotina demanda um grande número de amostras a serem processados, os que já foi parcialmente resolvido pelas modernas técnicas analíticas de detecção. No entanto o tempo envolvido nos procedimentos de preparo das amostras ainda necessita redução.

Algumas das propostas discutidas, que se reportam ao uso de frasco único e empregam pequenos volumes de amostras, mostram-se adequadas, pois permitem a decomposição simultânea de um maior número de amostras e evitam o uso de um grande volume de ácidos, o que se mostra ambientalmente adequado, pela menor geração de resíduos e melhores limites de detecção pela menor necessidade de diluição antes da determinação. Além disso, a comercialização de equipamentos com rotores com um maior número de amostras a serem tratadas simultaneamente também deverão ser cada vez mais utilizados. As pressões relativamente baixas (até 30 atm) deste tipo de sistema não se apresentam como problema, pois estudos já demonstraram a obtenção de eficientes decomposições empregando esse tipo de equipamento (Bocca et al, 2003). Por outro lado, digestões drásticas serão ser cada vez menos necessárias, considerando que as espécies químicas deverão ser analisadas conforme sua atuação na matriz, sendo que a extração será o procedimento de preparo mais empregado, aqui se considerando a especiação química. Seguindo essa tendência, os procedimentos de preparo de amostras deverão ficar cada vez mais brandos e gradualmente procedimentos drásticos de preparo, que empregam grandes quantidades de energia, fortes reagentes oxidantes e altas temperaturas e pressões serão substituídos por métodos menos agressivos, nos quais o analito é separado da matriz sem a necessidade de decomposição total da amostra. Os métodos assistidos por radiação microondas se mostram adequados devido à possibilidade de se controlar as condições da reação, sendo que o estabelecimento de procedimentos voltados para essa aplicação é um desafio a ser enfrentado pelos pesquisadores.

8.6. MEDIDAS DE SEGURANÇA NO USO DE MICROONDAS

Uma das primeiras considerações a se ter quando se usam radiações é certificar-se de que as mesmas se encontram contidas em um espaço fechado. Em relação ao forno, seu desenho é pensado de tal forma a garantir que não haja vazamento de radiação. Cada sistema possui sistemas de segurança que não permitem o funcionamento do magnetron quando não existem condições mínimas de segurança neste aspecto. Assim, é importante que se reflita sobre a adequação de fornos domésticos para uso em laboratório, certificando-se de que as modificações feitas não constituem possíveis causas de vazamento de radiação. Qualquer indício de corrosão pode significar um alto nível de vazamento de radiação.

Com respeito ao uso de recipientes fechados para a digestão de amostras, deve-se ter a precaução de evitar superaquecimento e pressões elevadas que possam causar rupturas do recipiente com as conseqüentes possibilidades de danos ao equipamento e riscos físicos ao analista. Quando ocorrer explosão do recipiente e/ou derrame de líquidos corrosivos no interior do forno, deve-se fazer uma investigação nos sistemas de segurança. Em caso de acidentes, o mais importante, obviamente, é a integridade física do analista.

8.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU-SAMRA, A., MORRIS, J.S., KOIRTYOHANN, Wet ashing of some biological samples in a microwave oven, **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 1475-1477, 1975.
- AMARASIRIWRDENA, D., KRUSHEVSKA, A., ARGENTINE, M., BARNES, R.M., Vapor-phase and digestion of micro samples of biological material in a high-temperature, high-pressure ashers for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **Analyst**, v.119, p. 1017-1021, 1994.
- AMARASIRIWRDENA, D., KRUSHEVSKA, A., BARNES, R.M., Microwave-assisted vapor-phase nitric acid digestion of small biological samples for inductively coupled plasma spectrometry, **Applied Spectroscopy**, v.52, p. 900-907, 1998.
- ANDERSON, R. **Sample Pretreatment and Separation**. Analytical Chemistry by Open Learning. Chichester, John Wiley & Sons, New York, 1991, 632p.
- ANDERSON, R. **Sample Pretreatment and Separation**. Analytical Chemistry by Open Learning. John Wiley & Sons, New York, 1987, 1-8, p. 97-99.

- ARAÚJO, G.C.L., 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, **Spectrochimica Acta**, v. 57B, p. 2121-2132, 2002.
- ARAÚJO, G.C.L., NOGUEIRA, A.R.A. NÓBREGA, J.A. Microwave Single Vessel Acid-Vapor Extraction: Effect of Experimental Parameters on Co and Fe Determination in Biological Samples. **Microchimica Acta**, v. 144, p. 81-85, 2004.
- ARAÚJO, G.C.L., NOGUEIRA, A.R.A., NÓBREGA, J.A., Single Vessel Procedure for Acid-Vapour Partial Digestion in a Focused Microwave: Fe and Co Determination in Biological Samples by GFAAS. **Analyst**, v. 125, p.1861-1864, 2000.
- ARRUDA, M.A.Z., SANTELLI, R.E., Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, v.20, p.638-643, 1997.
- BARNES, R.M., QUINÁLIA, S.P., NÓBREGA, J.A., BLANCO, T., A Fast Microwave-Assisted, Acid-Vapor, Steam-Cleaning Procedure For Autosampler Cups. **Spectrochimica Acta**, v.53B, n.5, p.769-771, 1998.
- BEGEROV, J., TURFELD, M., DUNEMAN, L., Determination of physiological platinum levels in human urine magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry in combination with ultraviolet photolysis, **Journal of analytical Atomic Spectrometry**, v.11, p. 913-916, 1996.
- BOCCA, B., ALIMONTI, A., FORTE, G., PETRUCCI, F., PIROLA, C., Senofonte, O., VIOLANTE, N., High-throughput microwave-digestion procedures to monitor neurotoxic elements in body fluids by means of inductively coupled plasma mass spectrometry, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.377, p. 65–70, 2003.
- BRESSANI, F.A. **Desenvolvimento de procedimentos de digestão para óleos lubrificantes**. Programa de pós-graduação em química, PPQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2005. Dissertação de mestrado. 76p.
- BURGUERA, M., BURGUERA, J.L., ALARCÓN, O.M., Determination of zinc and cadmium in small amounts of biological tissues by microwave-assisted digestion and flow injection atomic absorption spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, v.214, p.421, 1988.
- CAMPOS, R. C., **Estudo de uma nova técnica de introdução de amostras sólidas combustíveis para determinação de elementos voláteis por espectrofotometria de absorção atômica com chama**. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro/RJ, 1988, p. 202.
- CHAO, W.S., JIANG, S.J., Determination of organotin compounds by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry with a direct injection nebulizer, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.13, p.1337-1341, 1998.

- CHOW, P.Y.T., CHUA, T.H., TANG, K.F., OW, K.F.B.Y., Diluted-Acid Digestion Procedure For The Determination Of Lead, Copper, And Mercury In Traditional Chinese Medicines By Atomic Absorption. **Analyst**, v. 120, p.1221, 1995.
- COSTA, L.M., SILVA, F.V., GOUVEIA, S.T., NÓBREGA, J.A., NOGUEIRA, A.R.A., Focused microwave-assisted acid digestion of oils: an evaluation of the residual carbon content **Spectrochimica Acta**, v.56 B, p. 1981-1985, 2001.
- EIOLA, K., PERAMAKI, P., Microwave heated vapor-phase digestion method for biological sample materials, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.369(1), p.107-112, 2001.
- FILLI, S., OLIVEIRA, B., OLIVEIRA, P.V., On-line Digestion in a Focused Microwave-Assisted Oven for Elements Determination in Orange Juice by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.14, n. 3, p.435-441, 2003.
- FLORES, E.M.M., **Procedimento combinado para decomposição e determinação de elementos-traço por espectrometria de absorção atômica e desenvolvimento de gerador de hidretos em microescala**. Porto Alegre: UFRGS. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), 1997. Tese de Doutorado
- FLORES, E.M.M., SAIDELLES, A.P.F., BARIN, J.S., MORTARI, S.R., MARTINS, A.F., Hair sample decomposition using polypropylene vials for determination of arsenic by hydride generation atomic absorption spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 16, p.1419-1423, 2001.
- FLORES, E.M.M., BARIN, J.S., PANIZ, J.N.G., MEDEIROS, J.A., KNAPP, G., Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination. **Analytical Chemistry**, v. 76, p. 3525-3529, 2004.
- FLORIAN, D.; KNAPP, G. High-temperature, microwave-assisted UV digestion: a promising sample preparation technique for trace element analysis. **Analytical Chemistry**, v. 73, p1515-1510, 2001.
- FOURNIER, J.B., VIGNIER, V., RENAUD, P., MARTIN, G.J., Element analysis carried out on reference samples. Comparison between five digestion techniques using wet and dry processes, **Analisis** v.26, p. 256-260, 1997.
- GÁMIZ-GRACIA, L., LUQUE DE CASTRO, M.D., Determination of mercury in cosmetics by flow injection-cold generation-atomic fluorescence spectrometry with on-line preconcentration. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.14, p. 1615-1617, 1999a.

- GÁMIZ-GRACIA, L., LUQUE DE CASTRO, M.D., Determination of selenium in nutritional supplements and shampoos by flow injection-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v.50, p. 875-880, 1999b.
- GARCIA-REY, R.M.; QUILES-ZAFRA, R.; CASTRO, M.D. DE , New Methods for Acceleration of Meat Sample Preparation Prior to Determination of the Metal Content by Atomic Absorption Spectrometry , **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.377, p.316-321, 2003.
- GERBERSMANN, M., HEISTERKAMP, M., ADAMS, F.C., BROEKAERT, J.A.C., Two methods for the speciation analysis of mercury in fish involving microwave-assisted digestion and gas chromatography-atomic emission spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, v.350, p. 273-285, 1997.
- GOLIMOWSKI, M., GOLIMOWSKA, K., UV Photo-oxidation as pre-treatment step in inorganic analysis of environmental samples. **Analytica Chimica Acta**, v.325, p. 111-133, 1996.
- GONZÁLEZ, J.M., LAFUENTE, M., DLASKA, M.L., FERNÁNDEZ SANCHEZ, SANZ-MEDEL, A., Organic and inorganic selenium speciation in urine by on-line vesicle mediated high-performance liquid chromatography-focused microwave digestion-hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.13, p. 423-429, 1998.
- HOENING, M., BAETEN, H., VANHENTENRIJK, S., VASSILEVA, E., QUEVAUVILLER, PH., Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods, **Analytica Chimica Acta**, v. 358, p. 85-94, 1998.
- KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. **Introduction to Microwave Sample Preparation**, Washington, ACS Professional Reference Book, 1988, 263pp.
- KINGSTON, H.M.; WALTER, P.J. **The Art and Science of Microwave Sample Preparation for Trace and Ultratrace Elemental analysis**. In: A. Montaser, ed.. Inductively Coupled Plasma Spectrometry. New York, Wiley, p.33-81, 1998.
- KINGSTON,.; HASWELL, S.J.. **Microwave-enhanced chemistry**. Washington, American Chemical Society, 1997, 772 pp.
- KNAPP, G.. **Decomposition of organic materials: fundamentals**. Piracicaba, II Workshop on Sample Decomposition, 1998.
- KRACHLER, M., RADNER, H., IRGOLIC, K., Microwave digestion methods for the determination of trace elements in brain and liver samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v.355, p. 120-128, 1996.

- LARSEN, E.H., HANSEN, M., GOSSLER, W., Speciation and health risk considerations of arsenic in the edible mushroom *laccaria amethystina* collected from contaminated and uncontaminated locations, **Appl. Organomet. Chem.** 12 (1998) p. 285-291.
- LEE, J., D. Química Inorgânica não tão concisa. 5 ed. Inglaterra, p. 250-255, 1996.
- LÉGÈRE, G. e SALIN, E., Capsule-based microwave digestion. **Applied Spectroscopy**, v. 49, p. 14A-22A, 1995.
- LEVINE, K.E., BATCHELOR, J.D., RHOADES, C.B., JONES, B.T., Evaluation of a high-pressure, high-temperature microwave digestion system. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, p. 49-59, 1999.
- LUQUE-GARCÍA, J.L, LUQUE DE CASTRO, M.D., Where is microwave-based analytical equipment for solid sample pre-treatment going? **Trends in Analytical Chemistry**, v.22, n. 2, p.98, 2003.
- MATUSIEWICZ, H., Acid vapour-phase pressure decomposition for the determination of elements in biological materials by flame atomic emission spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.4, p. 265-269, 1989
- MATUSIEWICZ, H., STURGEON, R.E., BERMAN, S.S., Vapor-Phase Acid Digestion of Inorganic and Organic Matrices for Trace-Element Analysis Using a Microwave Heated Bomb, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.6, p.283-287, 1991.
- MATUSIEWICZ, H., Development of a high-pressure asher focused microwave system for sample preparation. **Analytical Chemistry**, v. 66, p. 751-755, 1994.
- MATUSIEWICZ, H., Development of a high-pressure asher focused microwave system for sample preparation. **Analytical Chemistry**, v. 71, p. 3145-3149, 1999.
- MESKO, M.F., **Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas**. Santa Maria, UFSM, Programa de Pós Graduação em Química, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Dissertação de mestrado. 2004, 115p.
- NEKRÁSOV, B.V., **Química General**, 4th ed., Mir, Moscow, 1981, p. 293-304.
- NÓBREGA, J.A. , COSTA, L.M. , SANTOS, D.M. Preparo de amostras usando forno de microondas com radiação focalizada, **Analytica**, v.1, p. 32-37, 2002a.
- NÓBREGA, J.A.; TREVIZAN, L.C.; ARAÚJO, G.C.L.; NOGUEIRA, A.R.A. Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 1855-1976, 2002b.
- OLIVEIRA, E.O., Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 174-182, 2003.

- WÜRFELS, M.; JACKWERTH, E. & STOPPLER, M. Residues from biological material after pressure decomposition with nitric acid. Part 3. Influence of reaction products on inverse voltammetric element determination. **Analytica Chimica Acta**, v.226, p.31, 1989.
- ZHOU, C.Y., WONG, M.K., KOH, L.L., WEE, YC., Microwave-Assisted Dilute Acid Extraction of Trace Metals From Biological Samples for Atomic Absorption Spectrometric Determination, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.8, p.585-590, 1996..

Literatura de uso geral citada neste capítulo

- ANDERSON, R.. **Sample Pretreatment and Separation**. Analytical Chemistry by Open Learning. Chichester, John Wiley, 1991, 632pp.
- BARNES, R. M.. **Short Course on Plasma Spectrochemical Analysis**. Amherst, Department of Chemistry, University of Massachusetts, 1994, 42pp.
- BOCK, R.. **A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry**. Glasgow, International Textbook, 1979, 444pp.
- IYENGAR, G. V., SANSÓNI, B. **Sample Preparation of Biological Material for Trace Element Analysis**. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1980, 28pp.
- GORSUCH, T. T.. **The destruction of Organic Matter**. Oxford, Pergamon, 1970, 151pp.
- KINGSTON, H. M. , JASSIE, L. B.. **Introduction to Microwave Sample Preparation**, Washington, ACS Professional Reference Book, 1988, 263pp.
- KINGSTON, H. M. HASWELL, S.J.. **Microwave-enhanced chemistry**. Washington, American Chemical Society, 1997, 772 pp.
- KINGSTON , H.M., WALTER, P.J.. **The Art and Science of Microwave Sample Preparation for Trace and Ultratrace Elemental analysis**. In: A. Montaser, ed.. Inductively Coupled Plasma Spectrometry. New York, Wiley, p.33-81, 1998.
- KNAPP, G. **Decomposition of Organic Materials: Fundamentals**. Piracicaba, II Workshop sobre Métodos de Decomposição de Amostras, 1998, 30 pp.