



## **8. DECOMPOSIÇÕES ASSISTIDAS POR RADIAÇÃO MICROONDAS**

PROCI-2008.00284

NOG

2008

SP-2008.00284

**Ana Rita de Araújo Nogueira**

**Diogo Pompéu de Moraes**

**Érico Marlon de Moraes Flores**

**Francisco José Krug**

**Günter Knapp**

**Joaquim de Araújo Nóbrega**

**Juliano Smanioto Barin**

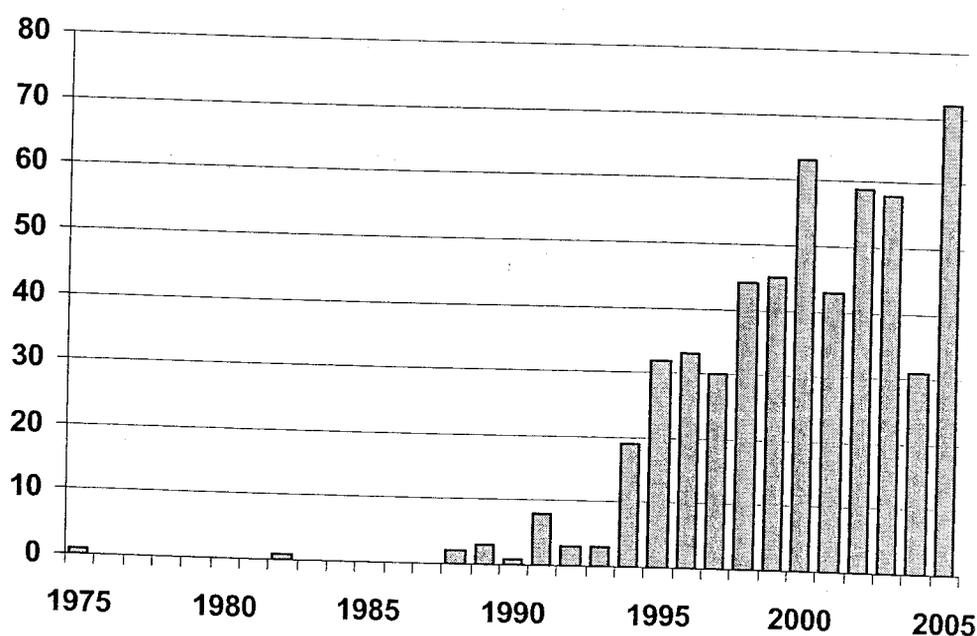
**Márcia Foster Mesko**

### **INTRODUÇÃO**

Os primeiros experimentos que utilizaram radiação microondas para decomposição de amostras foram realizados em 1975, empregando fornos de microondas domésticos para a decomposição de tecidos vegetais e animais em frascos abertos. Embora os fornos de microondas domésticos não fossem apropriados para se trabalhar em ambientes agressivos, particularmente quando os frascos de reação deixavam escapar vapores ácidos corrosivos, era evidente a diminuição do tempo de decomposição das amostras em relação aos procedimentos convencionais que empregavam chapas ou blocos digestores. Entretanto, pesquisadores que já trabalhavam com decomposição de amostras em sistemas fechados com aquecimento convencional viam o aquecimento com radiação microondas com certa reserva devido ao considerado bom desempenho, na época, dos sistemas convencionais. Salvo pequenas exceções, o uso do forno de microondas para o preparo de amostras permaneceu praticamente ignorado até o final da década de 80, quando a decomposição assistida por microondas teve seu interesse renovado (Figura 8.1). A partir de então, as publicações voltaram-se, quase que exclusivamente, à decomposição (em sistemas abertos) de amostras ambientais, alimentos, ligas, óleos, metais, minerais, entre outras.

Em meados da década de 90, o número de aplicações envolvendo o uso de radiação microondas para o preparo de amostras cresceu rapidamente apresentando,

também, aplicações para procedimentos extrativos para analitos orgânicos. Desde então, as aplicações da radiação microondas nos diferentes ramos da química têm crescido exponencialmente, sendo empregada para as mais diferentes aplicações, tais como síntese orgânica, síntese de compostos organometálicos ou inorgânicos, catálise, etc. No tocante ao preparo de amostras, as aplicações têm se expandido cada vez mais em áreas que envolvem decomposições por vias seca e úmida, fusão, extrações, ou aceleração de reações químicas. 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 em dia pode-se afirmar que os fornos de microondas, para fins analíticos, possuem tecnologia que possibilita excelente desempenho para a decomposição de amostras orgânicas e muitas amostras inorgânicas. Destaque, também, deve ser dado aos sistemas que exploram microondas com radiação focalizada 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 proporciona decomposições mais rápidas e seguras do que aquelas baseados em aquecimento "convencional", quando realizados em equipamentos adequados para este fim.



**Figura 8.1.** Número de publicações que empregam procedimentos de preparo de amostras com radiação microondas agrupadas por ano de publicação. Fonte: GAIA-UFSCar, Embrapa Pecuária Sudeste, Preparo de amostras por radiação microondas: uma compilação de procedimentos da literatura, CD-ROM, 2006.

## CONCEITOS TEÓRICOS

As primeiras tentativas para compreender os aspectos químicos e físico-químicos do processo de preparo de amostras assistido por radiação microondas revelaram a necessidade de se conhecer e, idealmente, monitorar as condições de temperatura e pressão durante o processo de decomposição.

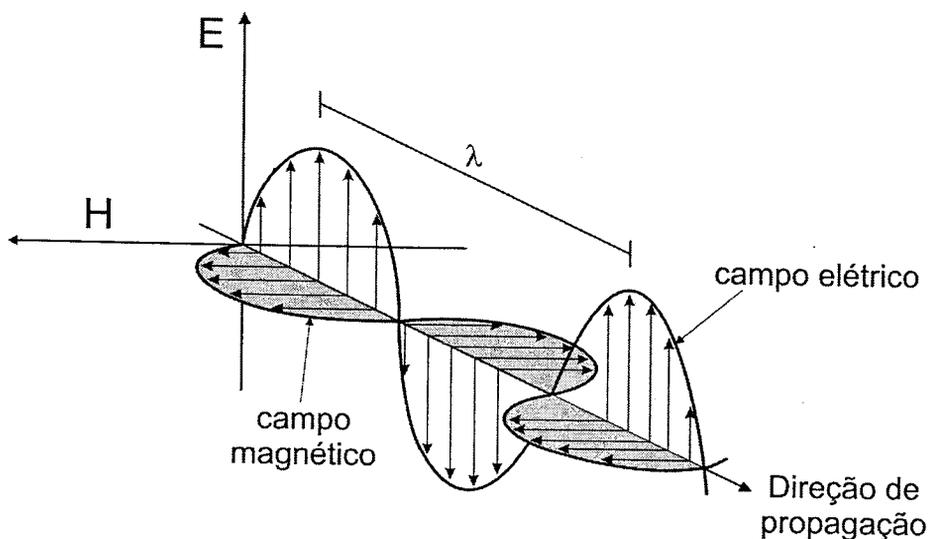
Os sistemas analíticos modernos, desenvolvidos especificamente para decomposições assistidas por microondas, apresentam facilidades para medir a temperatura e a pressão do sistema amostra-ácido(s) durante o período reacional por meio da aplicação da tecnologia baseada em termometria com sensores de fibras óticas e outros transdutores. É possível determinar tanto a temperatura no meio reacional *in situ* ou externamente. Além disso, o desenvolvimento de materiais de alta resistência mecânica, como Teflon<sup>R</sup> (politetrafluoretileno, PTFE), PFA (perfluoralcôxi), TFM (PTFE quimicamente modificado) e quartzo, permitem efetuar a decomposição em recipientes fechados em pressões elevadas e, conseqüentemente, sob temperaturas maiores, que podem ser monitoradas continuamente. Dependendo do sistema de decomposição, 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 o controle das etapas do processo de decomposição, possibilitando a determinação experimental da duração e da potência mais adequadas de cada etapa do programa de irradiação para a completa decomposição da amostra.

### Relações básicas fundamentais

As relações teóricas, que regem a interação da radiação microondas com a amostra e com os reagentes utilizados para a decomposição 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 da radiação microondas no sistema.

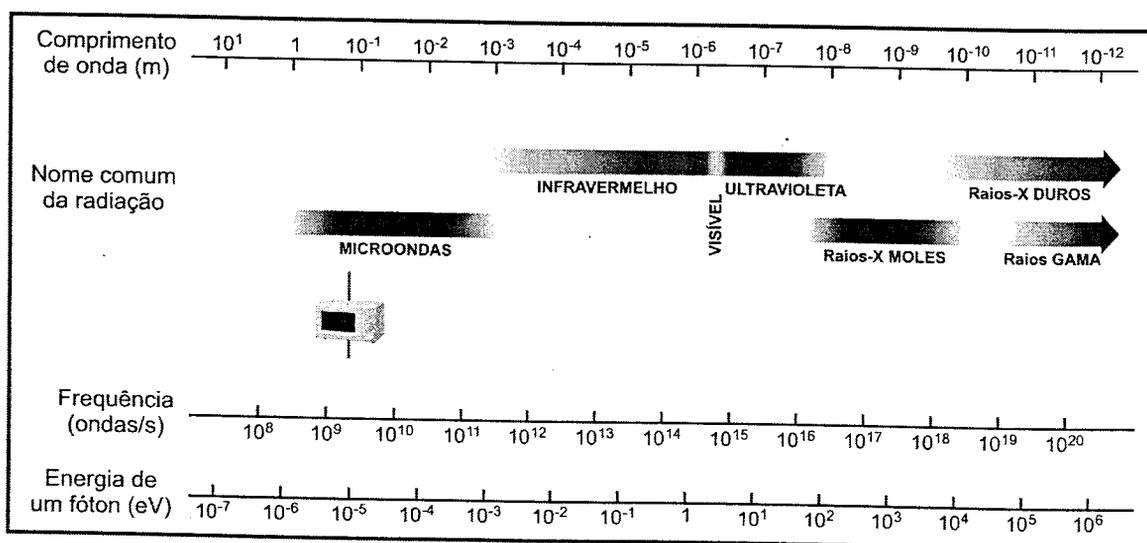
As microondas são ondas eletromagnéticas (Figuras 8.2 e 8.3) e, como tal, são portadoras de energia. Cobrem uma faixa de freqüências do espectro eletromagnético que varia de 300 a 300.000 MHz (Figura 8.3). De acordo com o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e das Leis Internacionais de Rádio, somente quatro freqüências são permitidas para uso industrial, científico e doméstico:  $915 \pm 25$ ,  $2450 \pm 13$ ,  $5800 \pm 74$  e  $22125 \pm 125$  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 1400 W que, em outras palavras, significa um fornecimento de até  $20.076 \text{ cal min}^{-1}$  ( $1 \text{ kW} = 239 \text{ cal s}^{-1}$ ).



**Figura 8.2.** Ilustração de uma onda eletromagnética planopolarizada:

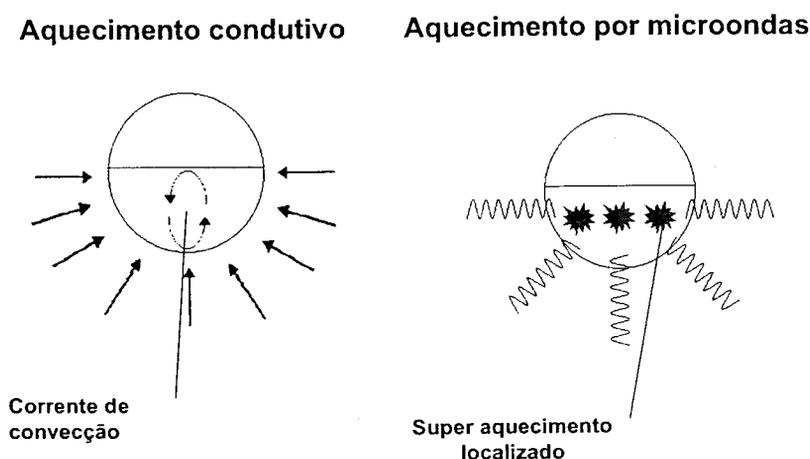
E = campo elétrico; H = campo magnético;  $\lambda$  = comprimento de onda.



**Figura 8.3.** Representação de uma parte do espectro eletromagnético, destacando a radiação microondas de  $2,45 \cdot 10^9 \text{ Hz}$  (comprimento de onda: 12,2 cm; energia:  $10^{-5} \text{ eV}$ )

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 os fenômenos de *migração iônica* e *rotação de dipolos*, respectivamente.

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 radiação microondas interage com a solução de um ácido (ou mistura de ácidos) usada para a decomposição da amostra de interesse.



**Figura 8.4.** Esquema simplificado das 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 radiação microondas, ao contrário dos sistemas baseados no aquecimento condutivo (p.ex. chapas aquecedoras, chamas, etc.), envolve absorção direta de energia pelo material que está sendo aquecido (Figura 8.4).

A radiação microondas é uma radiação não ionizante, com energia muito menor que aquela necessária para quebrar as ligações das moléculas orgânicas comuns. Porém, isto não significa que não ocorram outros efeitos ou interações importantes desta radiação eletromagnética com a matéria. A Tabela 8.1 mostra alguns dados sobre a energia associada a ondas eletromagnéticas de diferentes regiões do espectro e energia de algumas ligações químicas.

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

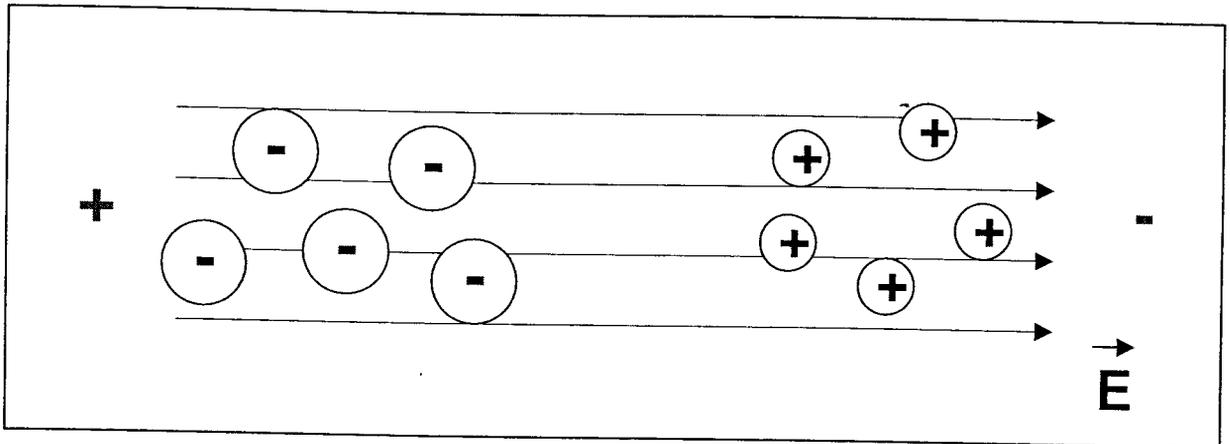
Tipo de radiação	Frequência (MHz)	Energia Quântica (eV)
Raios-X	$3 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^5$
Ultravioleta	$1,36 \times 10^9$	5,6
Visível	$6,0 \times 10^8$	2,5
Infravermelho	$3,0 \times 10^6$	0,012
<b>Microondas</b>	<b>2450</b>	<b><math>1 \times 10^{-5}</math></b>

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

### Migração Iônica

A migração iônica consiste no movimento eletroforético dos íons dissolvidos em solução. O movimento dos íons é causado pela interação entre as espécies iônicas e o campo elétrico oscilante das microondas. Os íons se deslocam, produzindo um fluxo de corrente  $I$  (Figura 8.5) cujo movimento sofre resistência  $R$  causada por outras espécies com fluxo oposto ao deslocamento. Como consequência dessa resistência ocorrem perdas do tipo  $I^2R$  (produção de calor), observando-se um aumento na temperatura do meio, imediatamente ao redor de cada íon que migra. O movimento dos íons aumenta à medida que a temperatura também aumenta, provocando, assim, um efeito do tipo "avalanche".

Toda solução iônica tem, pelo menos, duas espécies iônicas (íons Na<sup>+</sup> e íons Cl<sup>-</sup>, 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 8.5.** Representação esquemática da migração iônica.

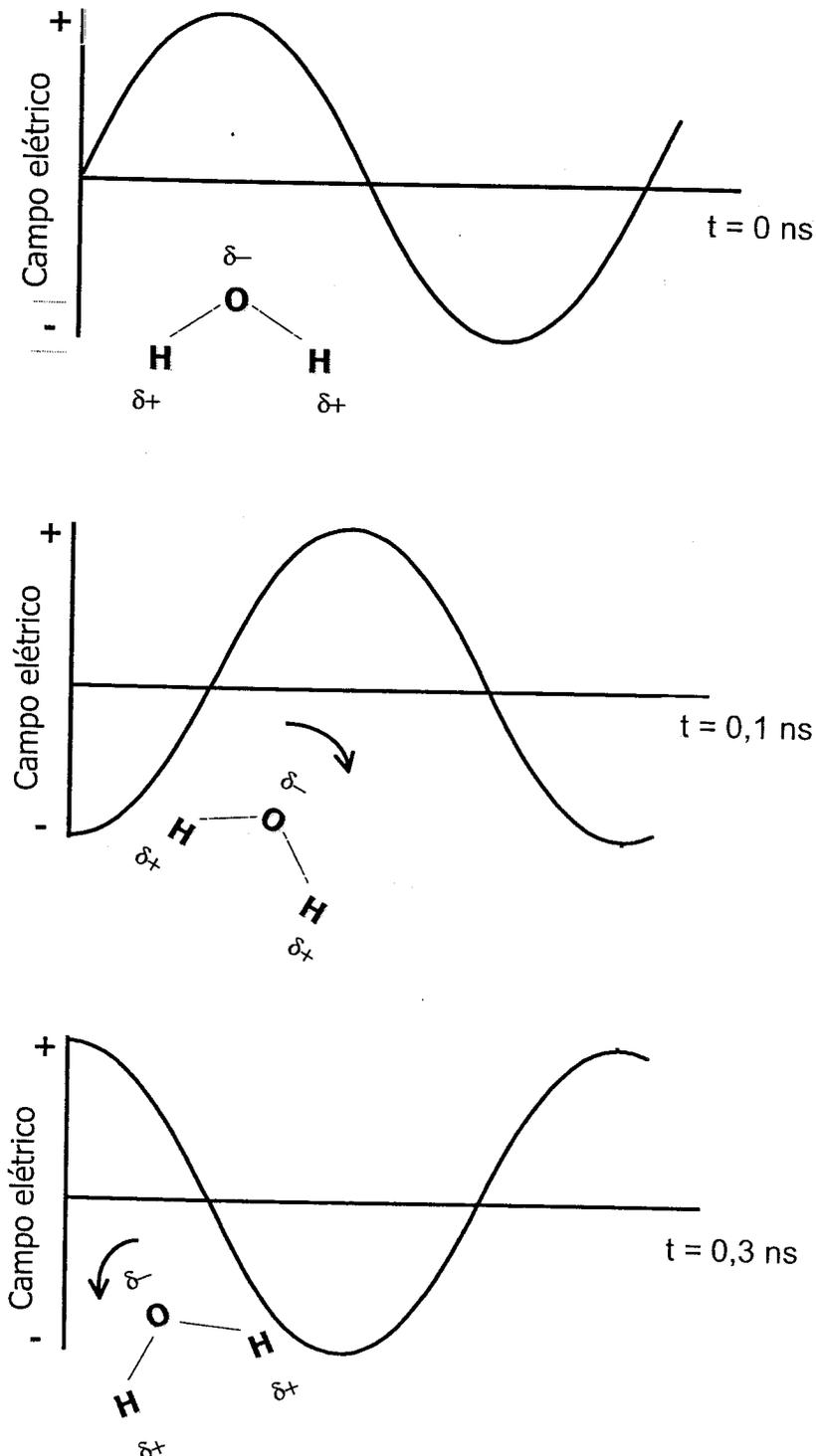
**Tabela 8.2.** Efeito do aumento da concentração de NaCl no fator de dissipação (tangente  $\delta$ )  
(adaptado de Knapp, 1998)

Concentração ( $\text{mol l}^{-1}$ )	Tangente $\delta$
0,0	0,157
0,1	0,240
0,3	0,435
0,5	0,625

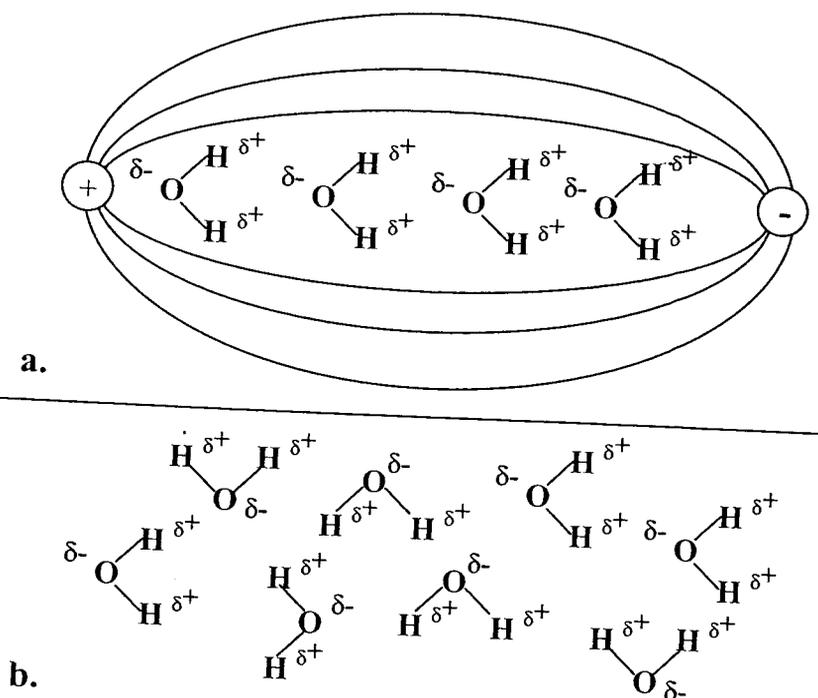
Como as ondas eletromagnéticas geram campos elétricos positivos e negativos alternados, provoca-se uma desordem e agitação das moléculas dipolares, transformando-se em calor a energia absorvida para o realinhamento das moléculas. A Figura 8.5 está exagerada para efeito de ilustração. No entanto, o que 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  $t$ , onde energia térmica é gerada.

## Rotação de Dipolo

Este fenômeno 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 8.6 e 8.7).



**Figura 8.6.** Rotação de uma molécula de água com o campo elétrico gerado pela radiação de uma microonda de 2450 MHz (cortesia Milestone, [www.milestonesrl.com](http://www.milestonesrl.com)).



**Figura 8.7.** Representação do arranjo molecular ao campo elétrico provocado por radiação microondas. (a) moléculas polarizadas alinhadas com os polos do campo elétrico; (b) desordem termicamente induzida quando o campo elétrico é alterado.

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

## Capacidade de Penetração das Microondas

Quando se irradia um determinado material com radiação microondas, existem três possibilidades de interação com a onda eletromagnética:

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

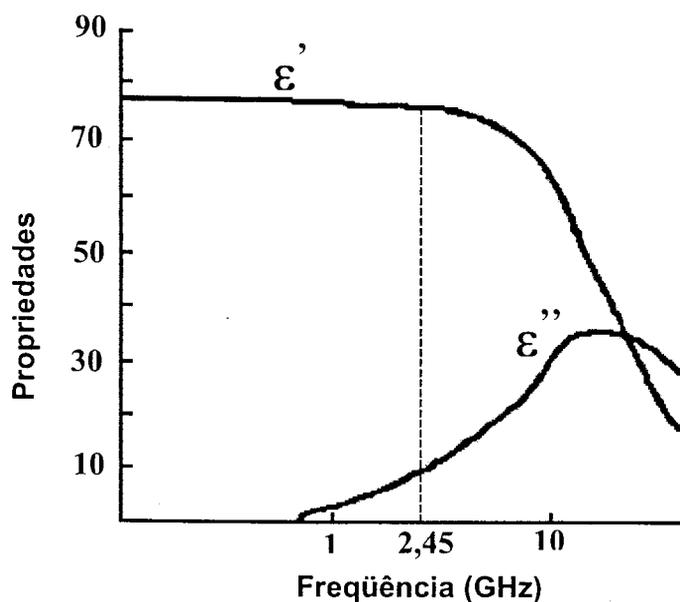
Nas decomposições assistidas por microondas explora-se o efeito de absorção. Nessa situação, a energia eletromagnética das microondas é absorvida e convertida em energia térmica (calor), com o conseqüente aquecimento do meio reacional. Como os materiais diferem na sua habilidade de conversão da energia eletromagnética das microondas em calor, é importante conhecer o fator de dissipação de energia do mesmo. Esse fator representa a capacidade que cada material possui em absorver energia da radiação microondas, sendo que a absorção está diretamente relacionada ao 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 PTFE são, praticamente, transparentes).

Quando ocorre absorção, a penetração vai depender fundamentalmente da relação entre o fator de perda ( $\epsilon''$ ) e a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) da amostra. 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:

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

A constante dielétrica  $\epsilon'$  pode ser vista como uma medida da habilidade do material em se opor ao caminho das microondas, e o fator de perda  $\epsilon''$  como a capacidade do material para dissipar a energia absorvida. Quanto maior a capacidade de dissipação de uma amostra, menor será a penetração das microondas na mesma. A magnitude da razão  $\epsilon'' / \epsilon'$  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 8.3. Maiores valores de **tan  $\delta$**  representam maior absorção de microondas.

Na Figura 8.8 estão representadas as propriedades dielétricas da água destilada em função da freqüência, a 25°C. É interessante observar que valores apreciáveis de perdas dielétricas ( $\epsilon''$ ) ocorrem acima de 5000 MHz, mas o maior aquecimento, representado por  $\epsilon''$ , ocorre próximo de 20000 MHz. Não obstante, os fornos de microondas domésticos operam em freqüências inferiores, 2450 MHz. A razão prática para se utilizar essa baixa freqüência é a necessidade dos alimentos serem eficientemente aquecidos em seu interior. Quando a freqüência é ótima para se obter a máxima taxa de aquecimento, as microondas são absorvidas nas regiões próximas da superfície, e penetrarão muito pouco no alimento. Portanto, a profundidade de penetração, definida como a profundidade dentro de um material onde a potência atinge a metade de seu valor na superfície, é um outro importante parâmetro experimental.



**Figura 8.8.** Propriedades dielétricas da água em função da frequência. (adaptado de Kingston e Haswell, 1997).

**Tabela 8.3.** Fatores de dissipação ( $\tan \delta$ ). Medidas efetuadas em 3000 MHz (adaptado de Kingston e 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 n° 4462	25	11,0
Plexiglass (acrílico)	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
PTFE	25	1,5
PFA	25	1,5

Quando a amostra é aquecida, o tempo de relaxação dielétrica irá mudar de acordo com o fator de dissipação e, conseqüentemente, com a profundidade de penetração. A Tabela 8.4 ilustra esta observação. Pode-se observar que o fator de dissipação decresce com a elevação da temperatura da água.

**Tabela 8.4** Efeito da temperatura no fator de dissipação da água

Temperatura °C	Tangente $\delta$ ( $\times 10^4$ ) <sup>a</sup>
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

<sup>a</sup> Medidas feitas com radiação microondas de 3000 MHz. Dados extraídos de Von Hippel, A.R. Dielectric Materials and Applications, New York, John Wiley: 1954. p. 301.

A maioria dos dados do fator 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, como a 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, a absorção de radiação é, em princípio, 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.

**Tabela 8.5.** Efeito do aquecimento por microondas na temperatura de alguns sólidos (Kingston e Haswell, 1997)

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

*Nota: Todos os experimentos foram iniciados à temperatura ambiente com 25 g de cada amostra. Utilizou-se um forno de 1 kW (2.450 MHz) contendo um frasco com 1000 ml de água como carga para evitar reflexões para o magnetron.*

Assim, 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.

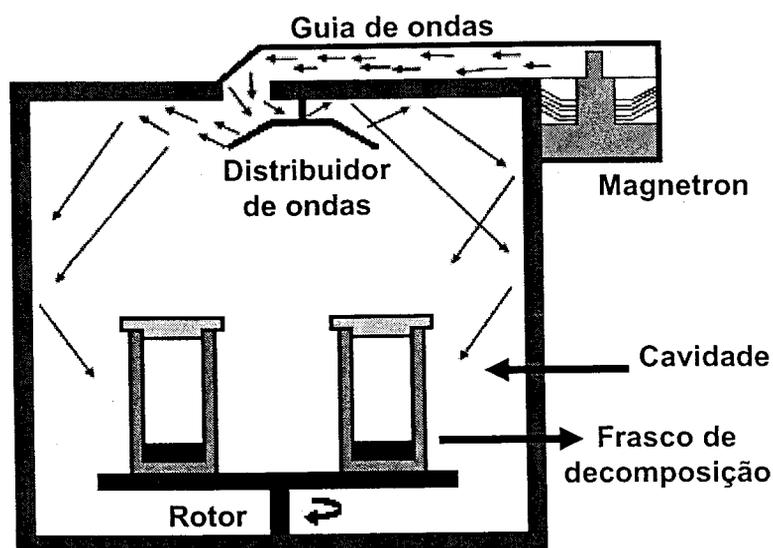
É importante observar que a energia não é absorvida apenas por solventes polares (ácidos minerais, solventes orgânicos, reagentes, misturas aquosas), produzindo calor e acelerando as reações químicas, mas também por algumas moléculas da amostra, pelos materiais onde a amostra está contida e por superfícies que, idealmente, não se desejaria aquecer durante a reação. A radiação microondas pode, também, ser absorvida por tecidos biológicos. Na maioria dos países já estão estabelecidas 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 radiação de fornos de microondas domésticos ou de laboratório é limitada a  $5 \text{ mW/cm}^2$  a uma distância de 5 cm de qualquer superfície do sistema. Os fabricantes devem informar o projeto e controle de qualidade dos produtos, incluindo medidas de segurança quanto à radiação e acidentes, além de informar qualquer defeito no produto (p. ex., que represente risco da incidência de radiação a seres humanos). 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 aquecimento 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 diferentes energias de penetração no tecido humano (Tabela 8.6).

## INSTRUMENTAÇÃO

### Fornos de microondas

Um forno de microondas com cavidade, para fins analíticos (Figura 8.9), consta, fundamentalmente, de seis componentes:

- i. Magnetron
- ii. Guia de ondas
- iii. Distribuidor de ondas (refletor rotatório)
- iv. Cavidade
- v. Frasco de decomposição
- vi. Rotor



**Figura 8.9.** Esquema de um forno de microondas, mostrando frascos de decomposição em um rotor, sob ação de radiação microondas espalhada por um refletor rotatório.

A radiação produzida pelo magnetron é transportada através do guia de ondas para a cavidade, onde é dispersada pelo distribuidor 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 reproduzível, dependendo do projeto do forno. Existem fornos que operam com 2 magnetrons e que garantem uma maior homogeneidade na transferência de energia para cada frasco de decomposição. O número de frascos varia de 1 a 48, dependendo do fabricante. Existe um fabricante que oferece um modelo que emprega sistema de decomposição com refrigeração dos vasos de reação (Figuras 8.10 e 8.11), permitindo que os frascos sejam abertos após 20 min do término do programa de

aquecimento. Existem frascos de decomposição que também permitem acomodar minifrascos de decomposição em seu interior.

De todos os componentes mencionados, o magnetron mereceu uma atenção especial no passado. Hoje é considerado um componente simples e de custo relativamente baixo. Consiste da combinação de um ânodo, um cátodo e uma série de cavidades de ressonância, todos organizados em uma geometria cilíndrica. Próximo ao cátodo deste tubo é gerado um campo magnético. Quando se aplica uma alta voltagem através dos eletrodos, geram-se elétrons que entram em ressonância sob a influência do campo magnético, produzindo oscilações no magnetron. Nestas condições, os elétrons cedem energia com frequência fixa ou variável, a qual é irradiada. Todos os instrumentos para decomposição de amostras possuem magnetrons que geram microondas com uma frequência fixa de 2450 MHz. Cabe ressaltar que a eficiência de conversão da energia elétrica consumida em microondas é de 60 a 70% para os fornos convencionais (entre 600 e 1400 W).

A potência de radiação emitida pelo magnetron é controlada mediante a fixação de ciclos de operação de forma descontínua. Esses "ciclos de trabalho" definem a relação de tempo na qual o magnetron permanece ativo ou inativo. A eficiência na produção de microondas de um magnetron é afetada, principalmente, pelo superaquecimento do mesmo. As ondas que retornam por reflexão ao seu ponto de origem é uma das principais causas do superaquecimento. Em equipamentos modernos esse inconveniente não se constitui em uma limitação séria.

### Recipientes para decomposição

Os frascos empregados para a decomposição assistida por radiação microondas devem ser transparentes às mesmas, de tal forma que a radiação seja absorvida apenas pela solução do meio reacional. Os materiais mais empregados são o PTFE (Teflon® é marca registrada da DuPont), PFA (perfluoroalcoxi) e TFM® (marca registrada da Hoechst para PTFE quimicamente modificado). Os materiais preferidos são o PFA e TFM por apresentarem melhor desempenho que o PTFE. A deformação dos frascos de decomposição de PTFE é considerada desprezível, quando são utilizadas temperaturas menores que 240 °C. Para temperaturas maiores, a deformação aumenta com a temperatura, tornando mais difícil manter os frascos vedados. Além disto, a vida útil dos frascos também diminui. Um outro aspecto que levou ao desenvolvimento do PFA e do TFM® consiste no fato do PTFE ser um material poroso mesmo quando matéria-prima de ótima qualidade é utilizada. Dependendo da fabricação, a porosidade pode ser mínima, mas

pode ocorrer a migração de vapores através do mesmo. Além disso, há riscos de perdas por adsorção e contaminação. A temperatura de fusão do PFA situa-se entre 300 e 310 °C, sendo que a estabilidade térmica do PFA limita o seu uso para condições em que a temperatura não ultrapasse 260 °C. A temperatura de fusão do TFM<sup>®</sup> situa-se entre 320 e 340 °C e a máxima temperatura operacional é de 300 °C. O TFM<sup>®</sup> é recomendado pelos fabricantes dos fornos mais modernos, quando se pretende trabalhar com temperaturas mais altas, mas não é recomendável exposição muito longa nesta temperatura (<20 min). Mesmo assim, convém salientar que, como a vida útil do revestimento interno diminui muito com o emprego de temperaturas muito elevadas, recomenda-se não ultrapassar 260 °C. Para contornar esta limitação, há fornos de microondas que empregam frascos de quartzo que permitem o uso de condições mais drásticas de temperatura e pressão. Neste caso, é possível atingir pressões e temperaturas de até 80 bar e 280 °C, respectivamente, em operação de rotina (os frascos suportam pressão máxima de até 120 bar). Com este tipo de frascos é obtida, em geral, maior eficiência de decomposição do que com o uso de frascos de PTFE ou TFM<sup>®</sup>. Existem vários tipos de frascos de decomposição para fornos de microondas. De um modo geral, os frascos de decomposição 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 refrigeração (Figuras 8.10 e 8.11)
- com válvula de alívio (Figuras 8.12 e 8.13).
- com membrana de ruptura (Figura 8.14)

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

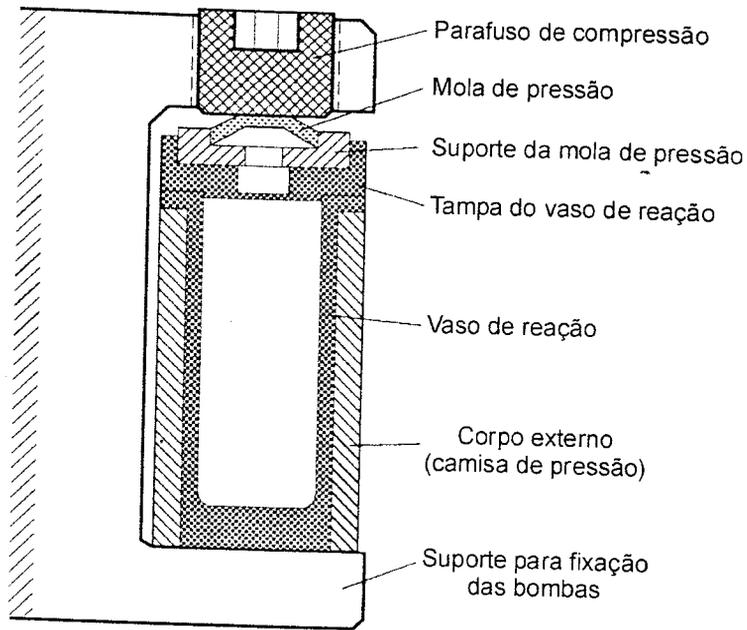


Figura 8.12. Frasco de decomposição com sistema de segurança com válvula de alívio (cortesia Milestone, [www.milestonesrl.com](http://www.milestonesrl.com))

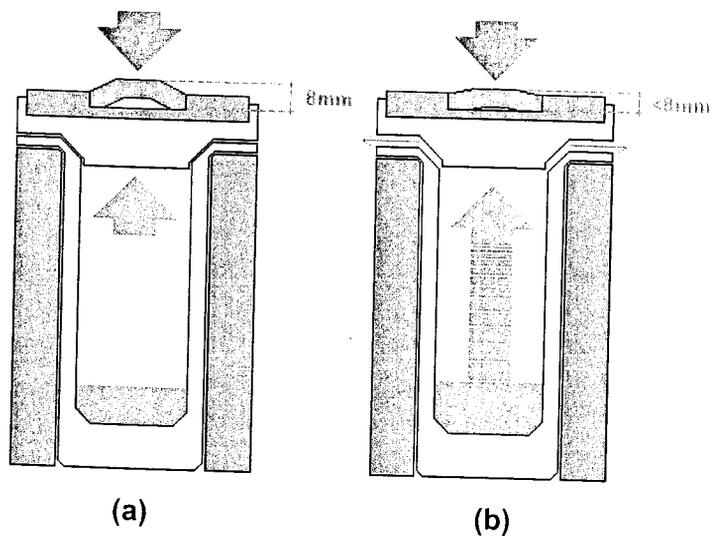
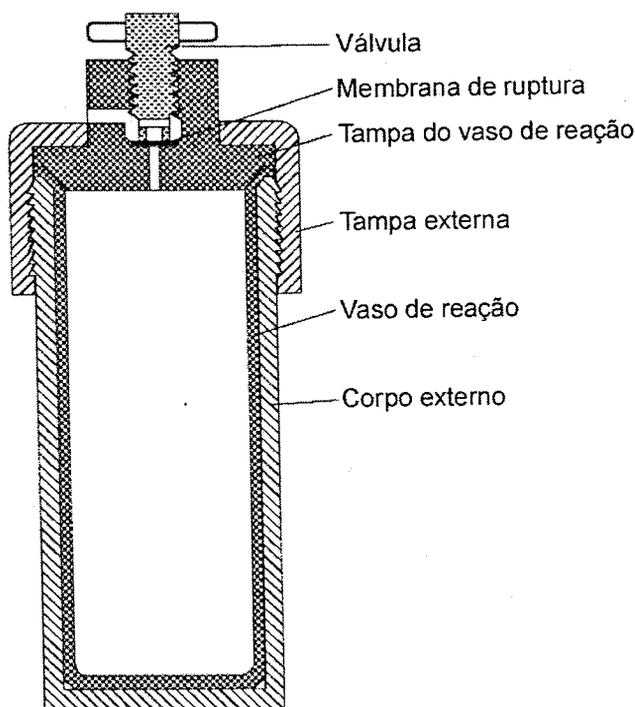


Figura 8.13. Ilustração da abertura da válvula de alívio quando a pressão interna for superior a 60 bar: (a) fechada, (b) aberta (cortesia Milestone, [www.milestonesrl.com](http://www.milestonesrl.com))



**Figura 8.14.** Frasco de decomposição com sistema de segurança com membrana de ruptura.

O uso de recipientes fechados para decomposições 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 decomposições assistidas por radiação das microondas em frascos de decomposição fechados são semelhantes às aquelas já mencionadas para os sistemas fechados de alta pressão com aquecimento convencional (bombas de decomposição), quando comparados com sistemas abertos:

- a) Maior eficiência na decomposição 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, encontra-se a limitação para digerir massas de amostra muito grandes, porque a pressão interna que se desenvolve dentro do frasco 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  $\text{CO}_2$  é o principal produto gasoso gerado, com pressão parcial proporcional à massa de carbono na amostra. Por exemplo, se as decomposições forem feitas com 10 ml de  $\text{HNO}_3$  em recipiente de 100 ml a 250 °C, recomenda-se, no máximo, 250 mg de fígado bovino. Se a temperatura desejada para a decomposição 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 (vide Tabela 7.5, Seção 7.2). 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 decomposições de todos os frascos, utilizando-se apenas um dos frascos de decomposição com sensores de temperatura e/ou de pressão. Nesse caso, a opção seria colocar a amostra com o maior teor de carbono no frasco contendo o(s) sensor(es). Existe equipamento de um fabricante que possui um único transdutor de pressão para todos os frascos (Figura 8.11), dispensando o controle quanto à semelhança entre as amostras. A maioria dos fabricantes usa um único controle independente, recomendando-se que as amostras sejam semelhantes.

Historicamente, uma das maiores preocupações quanto aos recipientes fechados residia na qualidade dos materiais utilizados na fabricação dos frascos de decomposição, de tal forma que pudessem suportar altas pressões. Para se ter uma idéia, os primeiros frascos comerciais eram feitos inteiramente de PTFE, suportando no máximo 7 bar de pressão, e alguns fabricantes consideravam 20 bar como "alta pressão". Gradativamente, os frascos de decomposição foram reprojatados 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 decomposição com válvula de alívio, abrem momentaneamente a válvula quando a pressão interna excede 60 ou 100 bar, dependendo do fabricante. Os fornos com frasco 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 as situações nas quais as decomposições geram pressões de trabalho menores que 20 bar, há fabricantes que oferecem mais de um tipo de frasco de decomposição, 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 decomposição oferecidos (desenho, capacidade, durabilidade e custo), os sensores de temperatura e de pressão (custo, durabilidade e tempo de resposta), os programas para o controle do equipamento e aquisição de dados, e a opção para secagem dos digeridos, além dos dispositivos de segurança.

### **Sistemas de decomposição com radiação microondas focalizada**

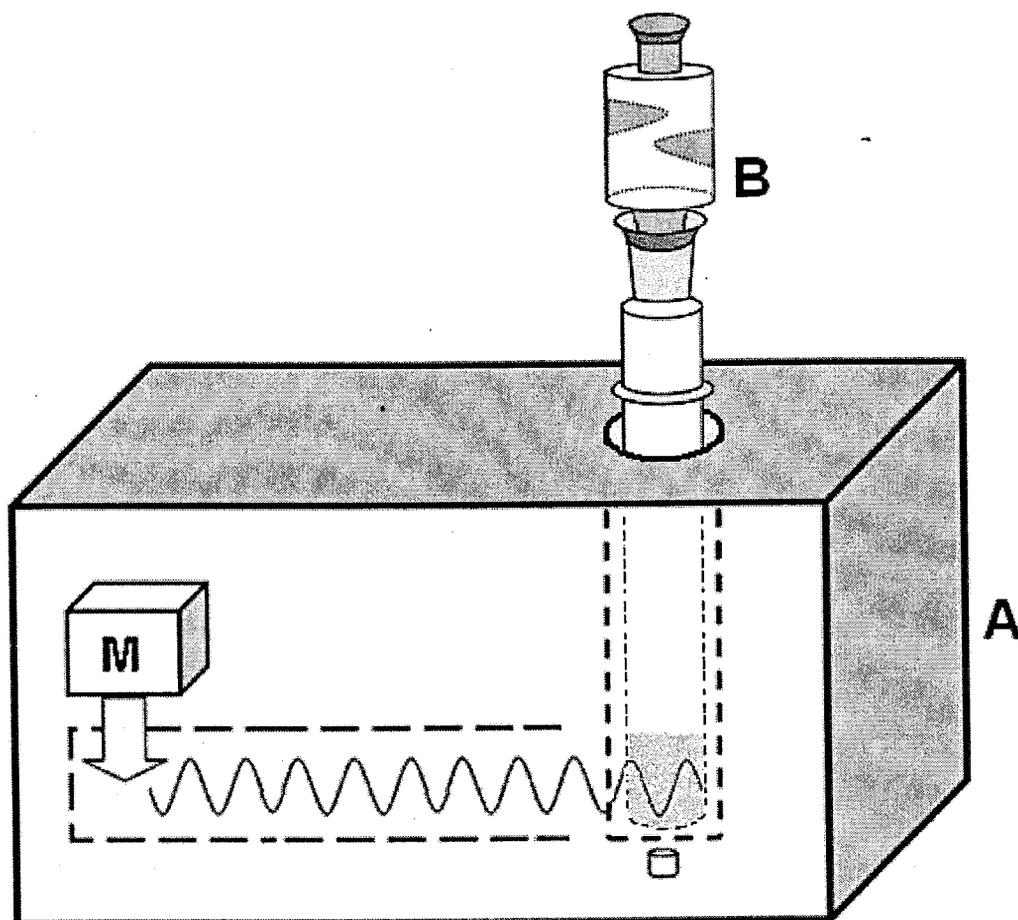
Sistemas de decomposição com frascos pressurizados são usados com muito sucesso utilizando-se somente ácido nítrico, principalmente para as amostras orgânicas, com a possibilidade de se usar até 50 frascos de decomposição simultaneamente. Não obstante, uma das maiores desvantagens dos sistemas fechados é a limitação associada ao tamanho das amostras. Uma outra desvantagem dos frascos fechados de decomposição 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 pode ser 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 decomposição de amostras que empregam as chamadas microondas com radiação focalizada (Figura 8.15), possibilitam um grande número de aplicações interessantes. As decomposições 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. 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, sendo construído de forma a restringir a contaminação pelo ar externo. Esta “tampa” 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 decomposição e minimizar as perdas de reagentes. As operações são realizadas com segurança nos equipamentos modernos, tomando-se as precauções recomendadas pelos fabricantes.

No primeiro equipamento usando microondas com radiação focalizada, projetado em 1986, um único frasco de decomposição 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 e 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). Sistemas com microondas focalizadas oferecem a possibilidade de se trabalhar, simultaneamente, com mais de um frasco de decomposição com um único guia de ondas. A Figura 8.16 mostra uma representação de um sistema para 2 tubos de digestão. Há, no mercado, um sistema comercial que possui controle de temperatura em cada um dos tubos e a habilidade para processar amostras com diferentes programas de digestão, incluindo adição automática de reagente (s), particularmente útil para várias aplicações. Também, pode-se utilizar 1 magnetron independente por tubo ou, ainda, efetuar a decomposição 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 decomposição 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 decomposição. Cumpre lembrar que a radiação microondas está confinada em um guia com dimensões reduzidas (cerca de 109 x 54 mm ou 86 x 43 mm) em conformidade com a IEC (*International Electrotechnical Commission*). Nesse caso, potências de 200 W direcionam maior densidade de energia às amostras, gerando maior eficiência de aquecimento, em comparação aos sistemas de decomposição por cavidade, com dimensões aproximadas de 30 x 30 x 30 (em cm) (Nóbrega *et al.*, 2001). De acordo com o fabricante, um 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.

Decomposições realizadas nos fornos com radiação focalizada podem ser feitas com o emprego de  $H_2SO_4$ , cujo uso é limitado nos frascos de decomposição fechados, face ao elevado ponto de ebulição deste ácido.



**Figura 8.15.** Sistema de decomposição por via úmida “aberto” com aquecimento por microondas com radiação focalizada (A); e frasco normalmente utilizado com condensador (B). M representa o magnetron

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 decomposição, 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 levar uma mistura reagente até a secura rapidamente e eficientemente. Isto é de particular interesse para a remoção de HF após a decomposição de amostras geológicas. Medidas de temperatura são possíveis, bem como o

controle, 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).

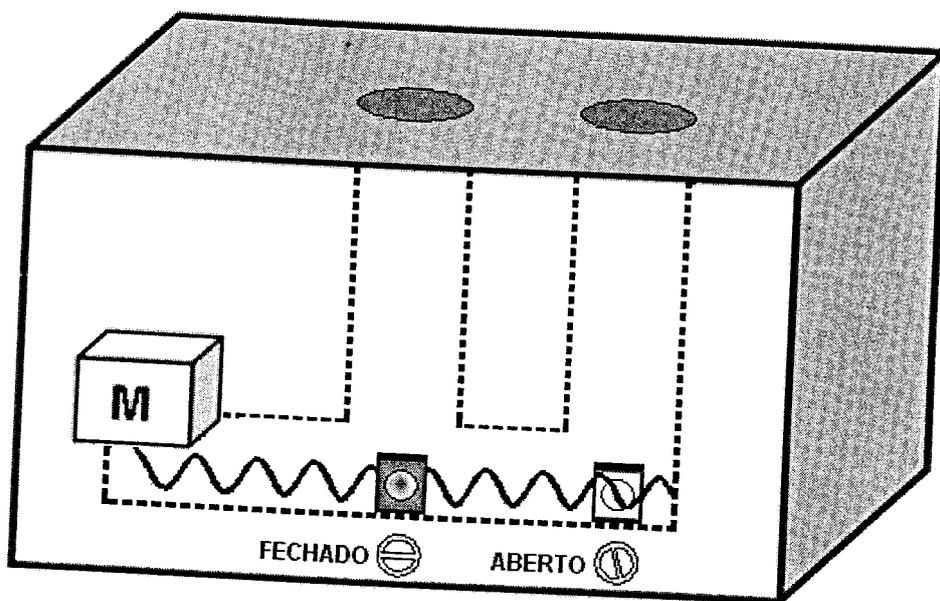


Figura 8.16. Esquema do guia de ondas de forno com radiação microondas focalizada para digestões simultâneas independentes, equipado com um único magnetron.

A principal dificuldade da decomposição empregando microondas com radiação focalizada é a distribuição uniforme da radiação entre todos os tubos, quando estas são operadas simultaneamente, além da 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 microondas para cada tubo de digestão está baseada na temperatura do frasco de reação, que é controlada com sensor de infravermelho. Por outro lado, a concentração ácida é alta, face 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 decomposição ácida em fase vapor (Araújo *et al.* 2000; Trevizan *et al.*, 2003; Araújo *et al.*, 2003), o emprego de decomposição 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 no item 8.4.

A decomposição em sistema aberto, assistida por microondas com radiação focalizada foi proposta, também, para a extração de alguns elementos e compostos organometálicos para posterior especificação de Se em urina (Gonzalez *et al.*, 1998), Sn em sedimentos (Chao e 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 e Luque de Castro, 1999a), Se em suplementos nutricionais e xampus (Gámiz-Gracia e 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 projetada 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.

## APLICAÇÕES E TENDÊNCIAS

O tratamento de amostras para a decomposição 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.

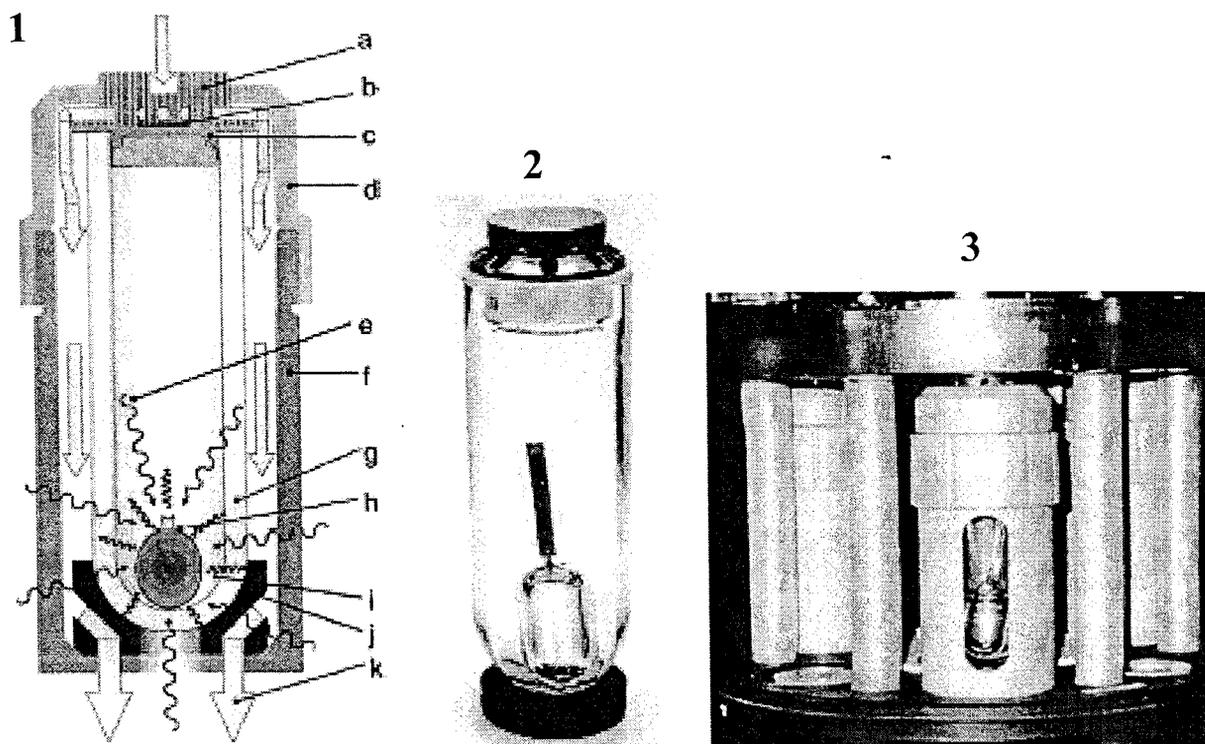
Uma grande variedade de amostras, desde fluidos biológicos até materiais para catalisadores, passando por amostras de interesse geológico, metalúrgico, águas residuais, efluentes industriais, alimentos e polímeros, já foram testadas em sistemas assistidos por microondas. Em geral, uma coletânea de métodos é oferecida pela maioria dos fabricantes desses sistemas. Entretanto, convém lembrar que os conhecimentos sobre os fundamentos clássicos dos métodos de decomposição são decisivos para o sucesso das reações químicas assistidas por radiação microondas. Boa parte destes fundamentos são apresentados nos itens iniciais deste capítulo, mas recomenda-se visitar o *SamplePrep Web™* da Duquesne University sob a direção executiva 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 decomposições 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, geralmente de média pressão, e que apresentam diferentes configurações e alternativas de segurança. Ao passo 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 de, aproximadamente, 30 atm. Os rotores que operam com até 50 amostras o fazem sob pressão atmosférica, sendo indicados para laboratórios que trabalham com amostras facilmente digeríveis. Outra opção são mini-frascos comercializados em PTFE (6 ml) e quartzo (3 ml) e que são inseridos em frascos de decomposição 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 para 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 são um bom atrativo para uso em laboratórios de rotina, onde um grande número de amostras é processado diariamente, normalmente com o emprego de blocos digestores com aquecimento convencional, e quando o volume necessário para todas as determinações for igualmente pequeno.

## Uso combinado de radiação microondas e radiação ultravioleta

A decomposição em sistema fechado, assistida por microondas em altas temperaturas e radiação ultravioleta, foi proposta por Florian e Knapp (2001) (Figura 8.17). O sistema foi desenvolvido, visando à decomposição mais completa, com a geração de menores teores 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; Begarov *et al.*, 1996) e F AAS (Golimowski e Golimowski, 1996). Na proposta, os autores introduziram uma lâmpada de descarga sem eletrodos, que é colocada no interior do frasco de decomposição 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 foram transferidos para um frasco de decomposição de quartzo, com posterior adição de 7 ml de água + 50  $\mu$ l  $\text{HNO}_3$  + 50  $\mu$ l  $\text{HCl}$ , ambos concentrados. Imediatamente antes de fechar o frasco, 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  era adicionado. O sistema era, então, irradiado com microondas por 30 min, sendo mantido a 72 bar durante a decomposição. Após resfriamento do sistema, era feita a aferição a 10 ml com água. Segundo os autores, o tempo de decomposição da amostra no sistema, comparado aos sistemas tradicionais de decomposição por radiação ultravioleta, diminuiu 5 vezes, enquanto que a concentração inicial de carbono orgânico dissolvido diminuiu 50 vezes. Boa concordância foi encontrada na determinação de Cd, Cu, Fe e Pb em material de referência certificado de leite desnatado (IRMM, BCR 151).



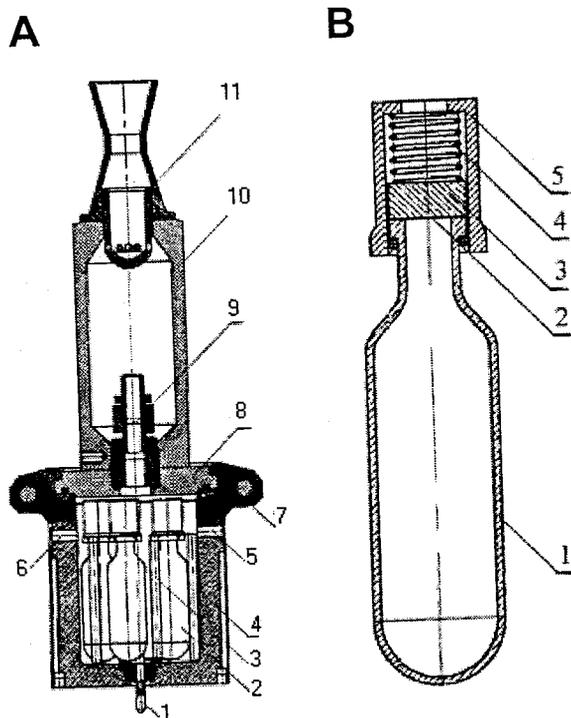
**Figura 8.17.** Sistema fechado de decomposição assistida por microondas em altas temperaturas e radiação ultravioleta. 1- desenho esquemático do sistema de decomposição com lâmpada UV; a- plug; b- disco de ruptura; c- tampa de vedação; d- tampa com rosca; e- radiação de microondas; f- revestimento 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 (corte no corpo de proteção apenas para ilustração) (Florian e Knapp, 2001).

### **Radiação microondas focalizada em frascos fechados com sistema de pressurização externa**

Um sistema de decomposição com frascos fechados foi desenvolvido por Matusiewicz (1994), empregando-se microondas focalizadas para decompor amostras com maior eficiência. O sistema é capaz de suportar temperaturas de até 300 °C e pressões de até 100 bar, o que é necessário para a completa destruição de todos os tipos de materiais orgânicos, utilizando-se apenas HNO<sub>3</sub>, conforme previamente enfatizado por Würfels *et al.* (1989) e discutido no capítulo 7. 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  $\text{HNO}_3$  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 decomposição 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 e Salin (1995) discutiram diversos procedimentos para a decomposição de amostras. Os autores propuseram um sistema de decomposição baseado no encapsulamento de amostras e decomposição com radiação microondas sob pressão. A cápsula, feita de poliacrilamida, com 70 mg 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 é relativamente grande, não ocasionando problemas de seccionamento da amostra, pois as bolhas saem da solução com facilidade (até os gases são aquecidos).

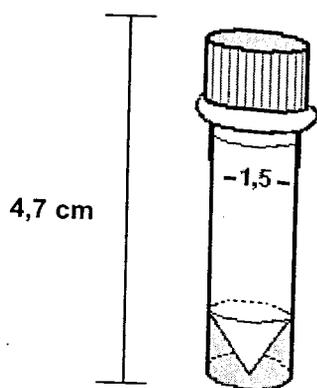
## Uso de mini-frascos

As condições ótimas para a decomposição de amostras em análise de traços foram estabelecidas há mais de trinta anos, principalmente com o extenso trabalho desenvolvido por Tölg, Tschöpel e colaboradores, conforme apresentado no capítulo 2 deste livro. Dentre estas condições ótimas, podem ser citadas o emprego de uma relação favorável entre a quantidade de amostra e a superfície do recipiente, a diminuição do consumo de reagentes que possam ser facilmente purificados, e o trabalho em ambientes com classes de limpeza apropriadas. Em trabalhos mais recentes, estas recomendações 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. Além disso, 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 porção 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 (1 + 4 v/v, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub>) e aferição de volume no próprio frasco usado para a decomposição; a proporção da mistura ácida era de 50 µl para cada 5 mg de amostra.

de contaminação são minimizadas, pois o frasco só é aberto para a etapa de diluição e de determinação após a adição dos reagentes.



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

### Decomposição com ácidos diluídos

Na decomposição de amostras empregando radiação microondas, o tipo de ácido, assim como sua quantidade, são parâmetros importantes a serem considerados, seja por razões de segurança ou mesmo de eficiência de decomposição. O uso de ácido sulfúrico em frascos poliméricos em sistemas fechados deve ser usado com cuidado devido a seu alto ponto de ebulição; o ácido perclórico apresenta perigo de explosão quando os vapores do ácido reagem com vapores orgânicos. Ácido nítrico é o mais utilizado, sendo indicado para a decomposição de amostras orgânicas. Dependendo do teor de carbono na porção da amostra a ser decomposta, utiliza-se entre 0,4 a 2,0 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado por 200 mg de amostra (Kingston e 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 diminuição dos valores do branco. Além disso, a geração de soluções com menor acidez é interessante, quando se utilizam métodos que empregam sistemas de nebulização para a introdução dos digeridos. 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 tanto a formação de sais insolúveis, que poderiam ser formados com o emprego de  $\text{HNO}_3$  concentrado, como elevações bruscas de pressão e temperatura em sistemas com cavidade, agindo como um amortecedor.

Segundo o autor, com esse procedimento era possível o processamento de um grande número de amostras e a utilização de um método com 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 GF AAS: até 5 mg de amostra + 50 µl de mistura sulfonítrica (1 + 3 v/v, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub>) e aquecimento em estufa a 80 °C por 12 h. O autor observou boa concordância entre os valores encontrados e valores de material de referência certificado para Cd, Pb e Cu.

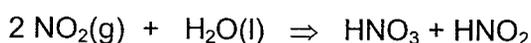
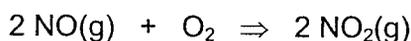
Com base nestes trabalhos, Flores (1997) propôs a decomposição de amostras de erva-cidreira e fígado bovino empregando recipientes fechados de polipropileno para as etapas de decomposição, diluição e de determinação (Cr e Cu por GF AAS e Se por HG AAS). A decomposição foi realizada com 80 µl de ácido sulfúrico + 150 µl de ácido nítrico concentrados, com aquecimento em estufa ou em forno de microondas doméstico, com prévia calibração da potência. A concordância entre os resultados encontrados com os referidos para amostras certificadas foi de 86 a 98% para todos os elementos, empregando-se a decomposição em estufa. Com aquecimento promovido por radiação microondas, as concordâncias variaram entre 95 e 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, empregou-se o princípio do "frasco único" durante, praticamente, todo o procedimento.

Posteriormente, Flores *et al.* (2001) desenvolveram um procedimento para a determinação de As em amostras de cabelo empregando, também, uma estufa convencional e um forno de microondas doméstico para o aquecimento. A determinação de As em amostras biológicas por HG AAS 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 o fato de serem descartáveis tornam seu emprego atraente para análises de rotina. As possibilidades

Apesar de terem sido inicialmente propostos para extrações de elementos, os ácidos diluídos são também empregados para decomposições por via úmida ou via seca. Na literatura podem ser encontrados trabalhos que utilizam os ácidos nítrico e clorídrico, sendo que o  $\text{HNO}_3$  diluído é o mais utilizado (Wietska *et al.*, 1996; Chow *et al.*, 1995; Zhou *et al.*, 1996). Além do ácido nítrico, peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, m/v é normalmente utilizado como agente oxidante auxiliar durante a decomposição assistida por radiação microondas (Kingston e Haswall, 1997). A combinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_3$  diluído também foi avaliada, e concentrações tão baixas quanto  $2 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  mostraram-se apropriadas para a decomposição de amostras de plantas com boa eficiência. Resíduos orgânicos, resultantes dessas decomposições e analisados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), confirmaram que um ambiente oxidante é obtido, em função das altas temperaturas obtidas nos sistemas fechados, mesmo com soluções de ácido nítrico diluído. Quando comparados, o espectro após decomposição com  $2 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  é mais simples que o espectro obtido com  $14 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ , 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 em alguns equipamentos. Está claro que o aumento de pressão dentro do frasco de reação promove a elevação do ponto de ebulição da mistura de decomposição 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 busca uma explicação sobre a eficiência das decomposições quando ácidos diluídos são empregados. Durante a oxidação dos compostos orgânicos da amostra pela ação do  $\text{HNO}_3$  ocorre a formação de NO gasoso. O NO é removido do meio reacional aquecido e reage com o  $\text{O}_2$  presente na fase gasosa do frasco de reação. A seguir, o  $\text{NO}_2$  é gerado e reabsorvido na solução, resultando na formação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}$ , sendo que o ciclo de reações se repete, até que não haja a presença de  $\text{O}_2$  na fase gasosa do sistema (Nekrásov, 1981, Lee, 1996).



## Métodos alternativos com radiação microondas focalizada

Como já discutido, a decomposição 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 concomitante redução do branco analítico, menor consumo de reagentes e obtenção de baixos teores de carbono residual.

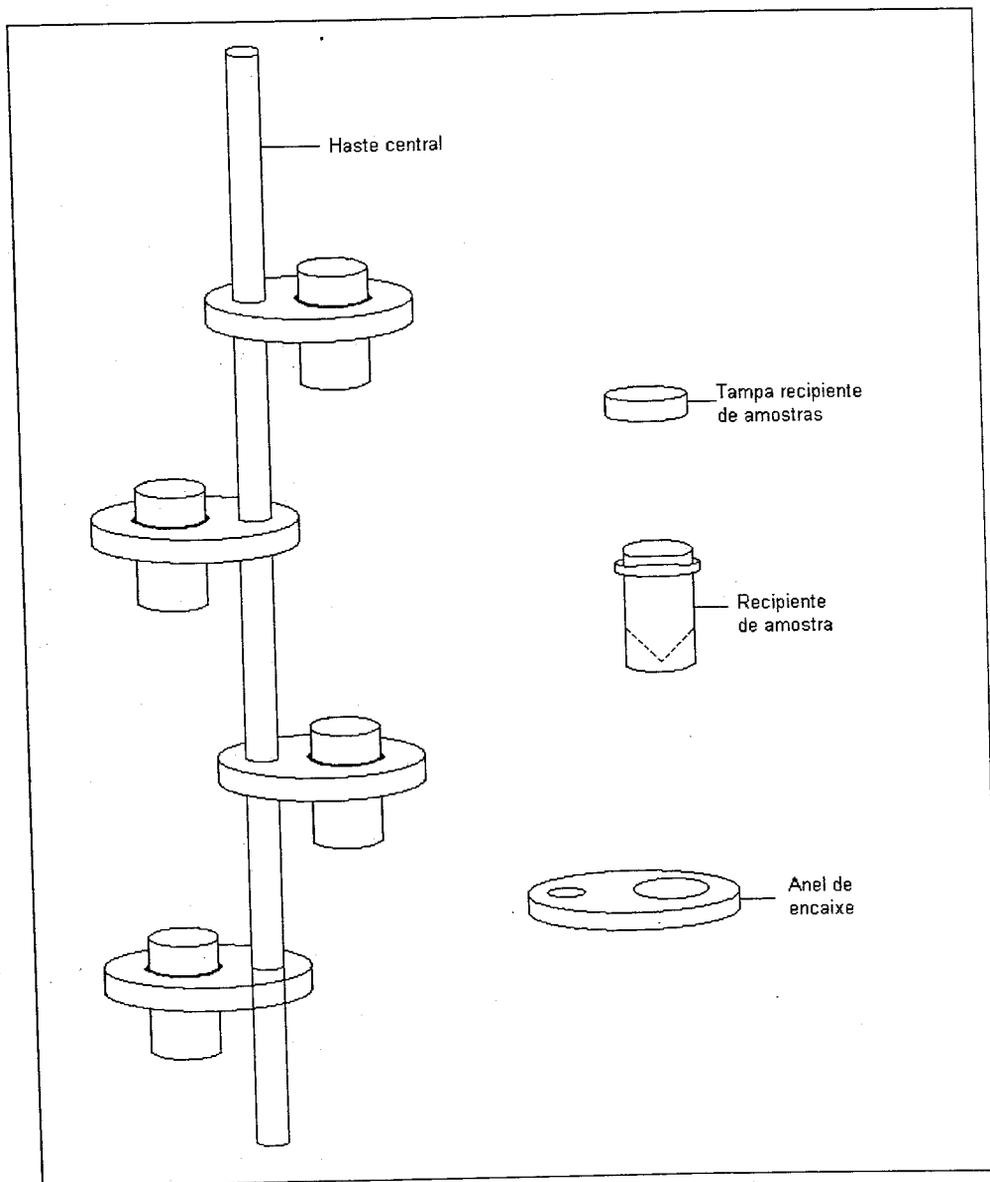
### Decomposição em fase vapor

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 purificação do ácido e a decomposição da amostra, 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 (Amarasiriwardena *et al.*, 1998; Eiola e Peramaki, 2001), sendo que adição de uma pequena alíquota de água às amostras, facilitou a absorção da radiação microondas, possibilitando uma eficiente decomposição de amostras biológicas em, aproximadamente, 18 min (Amarasiriwardena *et al.*, 1998).

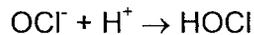
Outro emprego dos sistemas em fase vapor é na limpeza de materiais para se evitar contaminação (Barnes *et al.*, 1998), existindo um sistema comercial automático de refluxo com controle programável de temperatura e tempo de aquecimento, que emprega esta alternativa (Richter, 2003).

A decomposição em fase vapor também foi adaptada a sistemas de decomposição com radiação microondas 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. A Figura 8.20 ilustra um suporte com 4 mini-frascos, que será inserido em um tudo de digestão. Neste tubo, uma 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), é aquecida para a geração dos vapores ácidos.

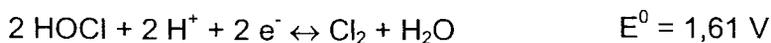


**Figura 8.20.** Suporte e mini-frascos confeccionados em PTFE desenvolvido para a decomposição em fase vapor em sistema microondas com radiação focalizada (Araújo *et al.*, 2000).

Amostras biológicas são pesadas diretamente nos mini-frascos e recebem o agente oxidante (peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio). A seguir, os mini-frascos são adaptados à haste do suporte, que é inserida no frasco de vidro do equipamento contendo a solução ácida no fundo, sendo então iniciada a decomposição em fase vapor. Após as decomposições, os mini-frascos são diretamente transferidos para o auto-amostrador de espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, para determinação dos analitos de interesse. Neste caso, ferro e cobalto forma determinados com boa exatidão. Visando maior aplicabilidade, frascos com maior volume interno possibilitaram a determinação de vários 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 ao longo do frasco de decomposição (os experimentos demonstraram que apenas o frasco inferior recebia a radiação microondas), adicionou-se hipoclorito de sódio que, em meio ácido, forma o gás cloro, um agente oxidante bastante efetivo, conforme as seguintes reações:



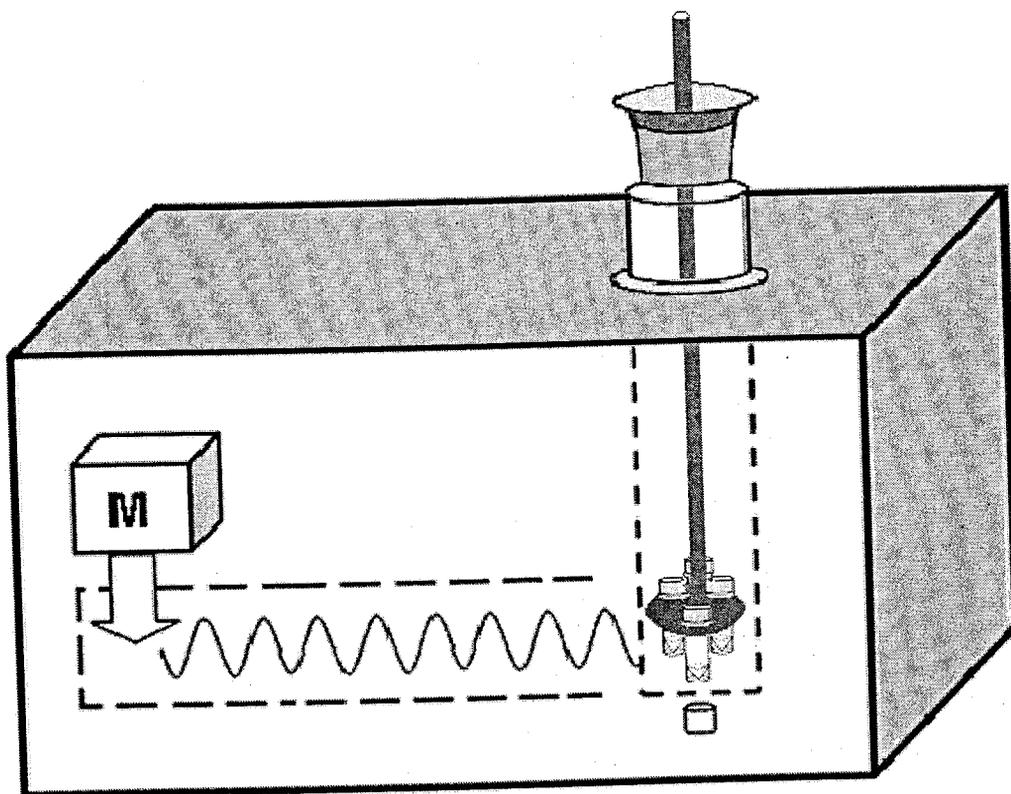
Comparando-se o potencial de redução entre os 2 agentes oxidantes,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e HOCl (Weast, 1984), observa-se que as duas reações são favoráveis em meio ácido. Porém, a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  forma somente moléculas de água como produto, enquanto que a decomposição de HOCl forma também  $\text{Cl}_2$ , 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 em sistema com radiação microondas focalizada

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 é 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 8.21)



**Figura 8.21.** Posicionamento dos mini-frascos de PTFE para decomposição de amostras em forno microondas com radiação focalizada.

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 previamente aquecidos, proporcionando-se uma decomposição em meio ácido mais concentrado, pois o ácido estará sempre em excesso em comparação à amostra, ou seja, o ácido será 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 possibilita 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 taxa de aquecimento do meio reacional.

***Deve-se tomar cuidado com esse tipo de reação para evitar acidentes. Não se recomenda a execução desse procedimento em sistemas abertos, como chapas aquecedoras, blocos digestores ou banhos de areia, nos quais o analista ficará exposto durante o processo de adição da amostra.***

No caso da adição de amostra ao reagente aquecido, utilizou-se um 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 procedimentos relativamente simples. 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  $\text{HNO}_3$  + 1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sendo que  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 com radiação microondas 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 foi obtida quando a adição foi realizada em 10 alíquotas de 0,5 ml do que em 2 alíquotas de 2,5 ml. Nesta situação, o volume dos ácidos utilizados foi reduzido de 10 para 3 ml ( $\text{HNO}_3$ ) e de 3 para 1 ml ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). 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 2% (Santos *et al.*, 2005).

O mesmo procedimento foi empregado para a decomposição de óleo diesel. Nesse caso, o consumo de ácidos para digerir 2 ml de óleo diesel nas mesmas condições, diminuiu de 19 ml  $\text{HNO}_3$  + 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ambos concentrados, para 5 ml  $\text{HNO}_3$  + 1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Conseqüentemente, este procedimento concorre para que a solução final apresente-se menos ácida, o permite uma diluição menor antes da determinação, e um melhor limite de detecção do método.

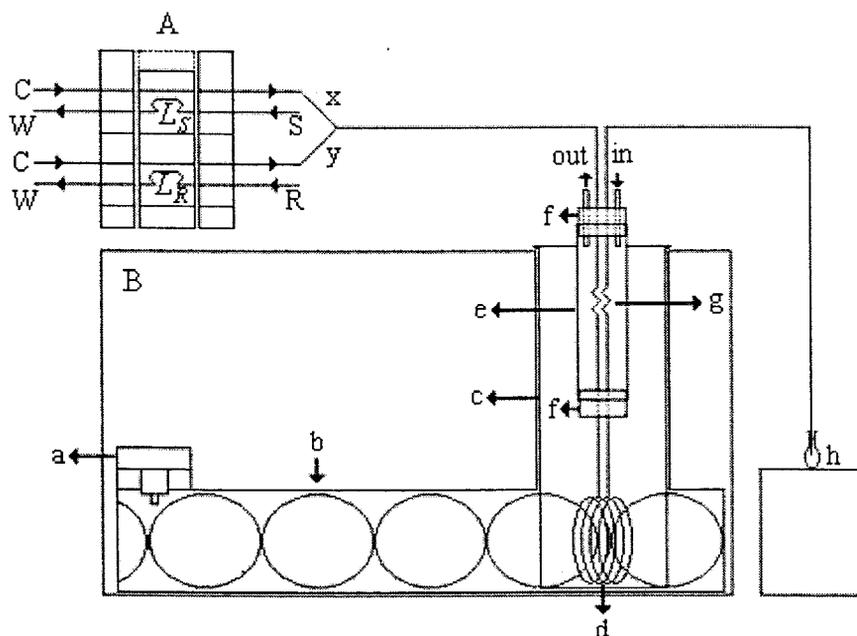
Como alternativa para se contornar problemas relacionados às amostras viscosas, ou mesmo à contaminação entre amostras, foi proposta a adição das amostras previamente inseridas em cápsulas gelatinosas, vendidas em farmácias de manipulação (Bressani, 2005). A decomposição assistida por radiação microondas empregando cápsulas foi originalmente proposta para introdução de amostras sólidas em sistemas mecanizados (Légère e 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  $\text{HNO}_3$  + 3 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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 com radiação microondas focalizada para a decomposição de óleo lubrificante, significativa redução no volume de ácidos utilizados foi observada. Ácido nítrico concentrado foi reduzido de 19 para 7 ml e o volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 10 para 3 ml, além de diminuição no teor de carbono residual.

### Decomposição em linha

A primeira proposta para utilização de sistemas por injeção em fluxo com emprego de 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 decomposição), com o sistema de detecção para a determinação de analitos. Para isso, empregou-se tanto o forno tipo doméstico (Pereira-Filho e Arruda, 1999), quanto os sistemas comerciais, com radiação focalizada (Arruda *et al.*, 1997; Luque-García e Luque de Castro, 2003). Esses sistemas visam à automação analítica, com redução do tempo entre a chegada da amostra ao laboratório e os resultados finais, além da menor

manipulação da amostra, diminuição dos riscos de contaminação e maior segurança ao operador.

Como exemplo da aplicação aos sistemas com radiação microondas focalizada, um sistema de fluxo foi utilizado para decomposição em linha de amostras de suco de laranja visando à 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 de 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 8.22). Aliquotas de 500  $\mu\text{l}$  de amostra e de 1000  $\mu\text{l}$  de reagente (80% v/v  $\text{HNO}_3$ ) foram misturadas em uma confluência e conduzidas para a bobina de reação utilizando ar como carregador. O coeficiente de variação das medidas foi sempre inferior a 5% para cinco alíquotas da mesma amostra usando o método proposto.



**Figura 8.22.** (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 decomposição 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 (5 cm); h: balão volumétrico (10 mL) (Filli *et al.*, 2003).

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

## 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 decomposição simultânea de um maior número de amostras. O desenvolvimento de procedimentos analíticos de rotina demanda um grande número de amostras a serem processadas, o que já está relativamente bem resolvido pelos métodos de determinação existentes. No entanto, o tempo envolvido nos procedimentos de preparo das amostras ainda é muito longo.

Algumas das propostas discutidas, que se reportam ao uso de frasco único e empregam pequenos volumes de amostras, devem ser estimuladas, pois permitem a decomposição simultânea de um maior número de amostras e evitam o uso de um grande volume de ácidos, indo de encontro à química limpa pela menor geração de resíduos, além de propiciar melhores limites de detecção pela menor manipulação. Além disso, a comercialização de equipamentos com rotores com um maior número de amostras a serem tratadas simultaneamente vem sendo cada vez mais utilizados. As pressões operacionais relativamente baixas (até 30 atm) para os frascos destes rotores não se apresentam como problema, pois estudos já demonstraram a obtenção de decomposições eficientes nestas condições (Bocca et al, 2003). Por outro lado, decomposições drásticas serão cada vez menos necessárias, considerando-se 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 especificação 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, 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.

## **ALGUMAS RECOMENDAÇÕES DE SEGURANÇA NO USO DE RADIAÇÃO MICROONDAS**

Uma das precauções relacionadas com a segurança do operador é certificar-se de que a radiação microondas encontra-se confinada no volume da cavidade do forno. Tanto no caso dos fornos de microondas como nos sistemas com radiação focalizada, os projetos devem garantir que não haja vazamento de radiação. Cada equipamento possui dispositivos de segurança que desligam automaticamente o magnetron, se houver risco para o operador. 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 decomposição de amostras, deve-se ter a precaução de evitar superaquecimento e pressões elevadas que possam causar fissuras nos recipientes interno e externo com os conseqüentes riscos 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.

Com referência aos fornos especialmente projetados para digestões assistidas por radiação microondas, cabe destacar o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos que aumentaram consideravelmente a segurança. Neste caso, cabe ao analista eleger os equipamentos mais apropriados e seguros para as aplicações desejadas e nunca realizar experimentação sem avaliar, cuidadosamente, os riscos de explosão ou danos aos componentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU-SAMRA, A.; MORRIS, J. S.; KOIRTYOHANN, S. R. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 47, n. 8, 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 asher for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analyst**, Cambridge, v. 119, n. 5, 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**, Norwalk, v. 52, n. 6, p. 900-907, 1998.
- ANDERSON, R. **Sample Pretreatment and Separation**. Chichester: John Wiley, 1991. 632p.
- ANDERSON, R. **Sample Pretreatment and Separation**, John Wiley & Sons, 1987. p. 1-8; 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 Part B**, Oxford, v. 57, n. 12, 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. **Mikrochimica Acta**, Vienna, v. 144, n. 1-3, 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**, Cambridge, v. 125, n. 10, p. 1861-1864, 2000.
- ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: O estado da arte. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 6, 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 Part B**, Oxford, v. 53, 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**, Cambridge, v. 11, n. 10, 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**, Berlin, v. 377, n. 1, p. 65-70, 2003.
- BRESSANI, F. A. **Desenvolvimento de procedimentos de digestão para óleos lubrificantes**. 2005. 76 f. Dissertação (mestrado em química) - Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2005.
- 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**, Amsterdam, v. 214, n. 1-2, p.421-427, 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**. 1988. 202 f. Tese (doutorado em química) - Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro, 1988.
- 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**, Cambridge, v. 13, n. 12, 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**, Cambridge, v. 120, n. 4, p.1221-1223, 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 Part B**, Oxford, v. 56, n. 10, p. 1981-1985, 2001.
- EIOLA, K.; PERAMAKI, P. Microwave heated vapor-phase digestion method for biological sample materials. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 369, n. 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**, São Paulo, 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**. 1997. 156 f. Tese (doutorado em engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1997.

- 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**, Cambridge, v. 16, n. 12, 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**, Washington, v. 76, n. 13, 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**, Washington, v. 73, n. 7, p. 1515-1520, 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. **Analusis**, Paris, v. 26, n. 6, 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**, Cambridge, v. 14, n. 10, 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**, Amsterdam, v. 50, n. 4, 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**, Berlin, v. 377, n. 2, 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**, Amsterdam, v. 350, n. 3, p. 273-285, 1997.
- GOLIMOWSKI, M.; GOLIMOWSKA, K. UV-photooxidation as pre-treatment step in inorganic analysis of environmental samples. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 325, n. 3, p. 111-133, 1996.
- LAFUENTE, J. M. G.; DLASKA, M.; SANCHEZ, M. L. F.; 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**, Cambridge, v. 13, n. 5, p. 423-429, 1998.
- HOENING, M.; BAETEN, H.; VANHENTENRIJK, S.; VASSILEVA, E.; QUEVAUVILLER, P. Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 358, n. 1, p. 85-94, 1998.
- KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. **Introduction to Microwave Sample Preparation**. Washington: ACS Professional Reference Book, 1988. 263 p.
- KINGSTON, H. M.; WALTER, P. J. The Art and Science of Microwave Sample Preparation for Trace and Ultratrace Elemental Analysis. In: MONTASER, A. (Ed.). **Inductively Coupled Plasma Spectrometry**. New York: Wiley, 1998. p. 33-81.
- KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J. **Microwave-enhanced chemistry**. Washington: American Chemical Society, 1997. 772 p.
- KNAPP, G. **Decomposition of organic materials: Fundamentals**. Piracicaba, II Workshop on Sample Decomposition, 1998. 30 p.
- 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**, Berlin, v. 355, n. 2, 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. **Applied Organometallic Chemistry**, Leicester, v. 12, n. 4, p. 285-291, 1998.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª edição Inglesa. Edgard Blücher: São Paulo, 1999. p. 250-255.
- LÉGÈRE, G.; SALIN, E. Capsule-based microwave digestion. **Applied Spectroscopy**, Norwalk, v. 49, n. 4, 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**, Cambridge, v. 14, n. 1, 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**, London, v. 22, n. 2, p. 90-98, 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**, Cambridge, v. 4, n. 3, 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**, Cambridge, v. 6, n. 4, p. 283-287, 1991.
- MATUSIEWICZ, H. Development of a high pressure/temperature focused microwave heated teflon bomb for sample preparation. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 66, n. 5, p. 751-755, 1994.
- MATUSIEWICZ, H., Development of a high-pressure asher focused microwave system for sample preparation. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 71, n. 15, p. 3145-3149, 1999.
- MESKO, M. F. **Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas**. 2004. 115 f. Dissertação (mestrado em química) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2004.
- NEKRÁSOV, B. V. **Química General**. 4ª ed. Traduzido para o espanhol por Maria Lluís Riera. Editorial Paz: 1981. 624 p.
- NÓBREGA, J. A.; COSTA, L. M.; SANTOS, D. M. Preparo de amostras usando forno de microondas com radiação focalizada. **Analytica**, São Paulo, 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**, Oxford, v. 57, n. 12, p. 1855-1976, 2002b.
- OLIVEIRA, E. O. Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 174-182, 2003.
- PEREIRA-FILHO, E.; ARRUDA, M. A. Z. Mechanised flow system for on-line microwave digestion of food samples with off-line catalytic spectrophotometric determination of cobalt at ng l<sup>-1</sup> levels. **Analyst**, Cambridge, v. 124, n. 12, p. 1874-1877, 1999.
- PIROLA, C. **MDR technology (Milestone Srl, Itália)**. II Workshop sobre Preparo de Amostras, Piracicaba, 1998. 28 p.
- POVONDRA, P.; SULCEK, Z. **Methods of decomposition in inorganic analysis**. 1<sup>st</sup> ed. Florida: CRC Press, 1992. 149 p.
- RICHTER, R. **Clean Chemistry**. Techniques for the Modern Laboratory, Milestone, 2003. p. 26-30.
- SANTOS, D. M.; PEDROSO, M. M.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. A new procedure for bovine milk digestion in a focused microwave oven: Gradual sample addition to pre-heated acid, **Talanta**, Amsterdam, v. 65, n. 2, p. 505-510, 2005.
- SOUZA, G. B.; CARRILHO, E. N. V. M.; OLIVEIRA, C. V.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Elemental analysis of biological samples by inductively coupled plasma

- optical emission spectrometry after combustion in an oxygen bomb. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 57, n. 12, p. 2195-2201, 2002.
- SPERLING, K. R. Determination of Cd traces in environmental samples. In: WELZ, B. (Ed.). **Fortschritte in der Atomspektrometrischen Spurenanalytik**. Weinheim: VCH, 1984. p. 385-401.
- TAN, C. S.; OLIVEIRA, E.; OLIVEIRA, P. V. Microfrascos adaptados a um forno de microondas focalizadas como uma alternativa para a solubilização de amostras In: 11<sup>o</sup> Encontro Nacional de Química Analítica, 2001. *Resumos*. Campinas.
- TREVIZAN, L. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Single vessel procedure for acid vapor partial digestion of bovine liver in a focused microwave: Multielement determination by ICP-OES. **Talanta**, Amsterdam, v. 61, n. 2, p. 81-86, 2003.
- TSENG, C. M.; GARRAUD, H.; AMOUROUX, D.; DONARD, O. F. X. Open focused microwave-assisted sample preparation for rapid total and mercury species determination in environmental solid samples. **Journal of Automatic Chemistry**, London, v. 20, n. 4, p. 99-108, 1998.
- VILANO, M.; RUBIO, R. Determination of arsenic species in oyster tissue by microwave-assisted extraction and liquid chromatography-atomic fluorescence detection. **Applied Organometallic Chemistry**, Leicester, v. 15, n. 8, p. 658-666, 2001.
- WEAST, R. C. **Handbook of chemistry and physics**. 64<sup>th</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, 1984. p. B-10.
- WIETESKA, E.; ZIÓEK, A.; DRZEWINSKA, A. Extraction as a method for preparation of vegetable in samples for the determination of trace metals by atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 330, n. 2-3, p.251, 1996.
- 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**, Amsterdam, v. 226, n. 1, p. 31-41, 1989.
- ZHOU, C. Y.; WONG, M. K.; KOH, L. L.; WEE, Y. C. Microwave-assisted dilute acid extraction of trace metals from biological samples for atomic absorption spectrometric determination. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v. 11, n. 8, p. 585-590, 1996.

## Literatura de uso geral citada neste capítulo

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