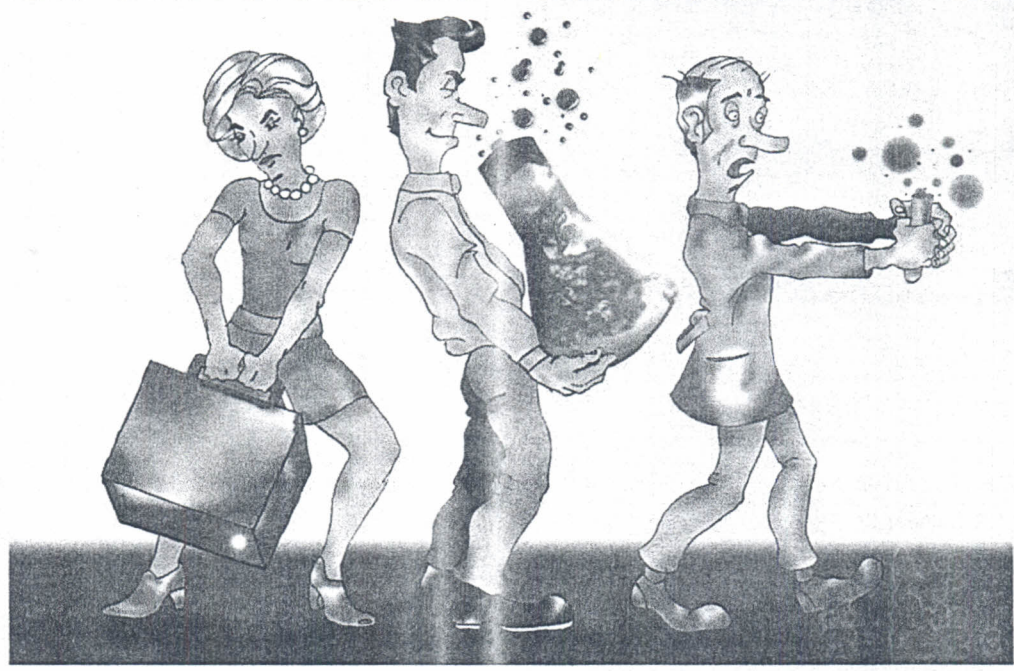


CPPSE
AIN
SEPARATAS

Ana Fle
10/2000

III WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS

De 23 a 27/outubro/2000
Local: Universidade Federal de São Carlos



PROCI-2000.00056
NOG
2000
SP-2000.00056

APOIO:



***III WORKSHOP SOBRE
PREPARO DE AMOSTRAS***

**Métodos de Decomposição
de Amostras**

Editor: Francisco José Krug

São Carlos-SP

23 a 27 de outubro de 2000

5. Digestão de Amostras Assistida por Microondas

Ana Rita Nogueira – CPPSE/EMBRAPA

Guenter Knapp – Graz University of Technology

Francisco José Krug – CENA/USP

Joaquim de Araújo Nóbrega – DQ/UFSCar

5.1. INTRODUÇÃO

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

A radiação das microondas pode ser utilizada em muitos outros campos da química, como síntese orgânica, síntese de compostos organometálicos, compostos inorgânicos, catálise etc. No tocante ao preparo de amostras, a esfera de aplicação tem se expandido cada vez mais em áreas que envolvam decomposições por vias seca e úmida, fusão, extrações, aceleração de reações químicas, por exemplo. Pesquisas recentes vêm avaliando o efeito da radiação de microondas na formação de complexos, formação de compostos coloridos, processos cromatográficos, dentre outros. Os efeitos não térmicos das interações das microondas com as substâncias ainda são um desafio que necessita ser investigado. Hoje se reconhece que os fornos de microondas para fins analíticos possuem tecnologia muito avançada, com excelentes desempenhos para amostras orgânicas e muitas amostras inorgânicas. Destaque também deve ser dado aos sistemas que exploram microondas focalizadas em frascos fechados mas com pressão atmosférica, e aos sistemas em fluxo contínuo. Neste capítulo, ênfase será dada aos fornos de microondas com frascos fechados de média a alta pressão, e aos sistemas com microondas focalizadas.

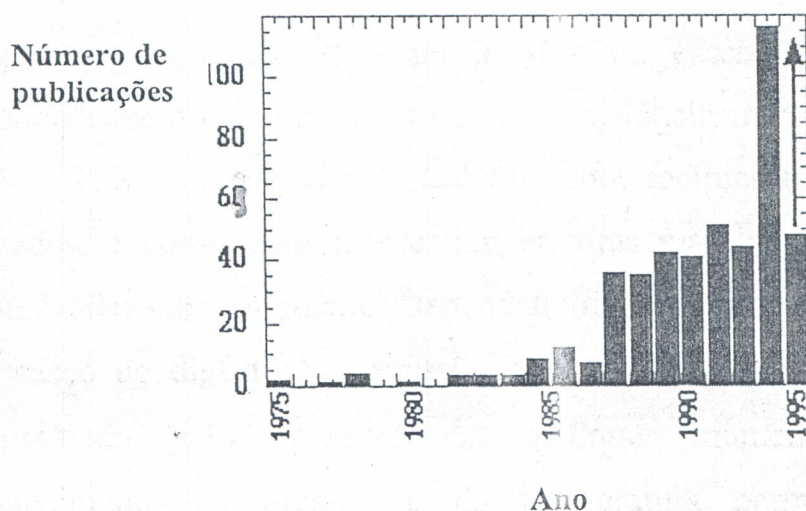


Fig. 5.1. Número de publicações sobre digestões assistidas por microondas/ano (adaptado de Kingston & Haswell, 1997)

De uma maneira geral, pode-se afirmar que aquecimentos por microondas proporcionam digestões mais rápidas e seguras do que aqueles baseados em aquecimento “convencional”, quando realizados em equipamentos adequados para este fim.

5.2. CONCEITOS TEÓRICOS

5.2.1. GERAL

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

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

determinar experimentalmente a duração e a potência mais adequadas de cada etapa para a completa digestão da amostra.

5.2.2. RELAÇÕES BÁSICAS FUNDAMENTAIS

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

As microondas são ondas eletromagnéticas (Figuras 5.2 e 5.3) e, como tal, são portadoras de energia. Cobrem uma faixa de frequências do espectro eletromagnético que varia de 300 a 300.000 MHz (Figura 5.3). De acordo com o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e das Leis Internacionais de Rádio, somente quatro frequências são permitidas para uso industrial, científico e doméstico: 915 ± 25 , 2450 ± 13 , 5800 ± 74 e 22125 ± 125 , em MHz. Os fornos de microondas comerciais fabricados para uso doméstico ou para laboratórios empregam microondas de 2450 MHz. A potência que se gera em um forno de microondas do tipo doméstico ou analítico cobre uma faixa de 600 a 700 W, mas alguns equipamentos modernos operam com uma potência de 1.100 W que, em outras palavras, significa um fornecimento de até $15.774 \text{ cal min}^{-1}$ ($1 \text{ kW} = 239 \text{ cal s}^{-1}$).

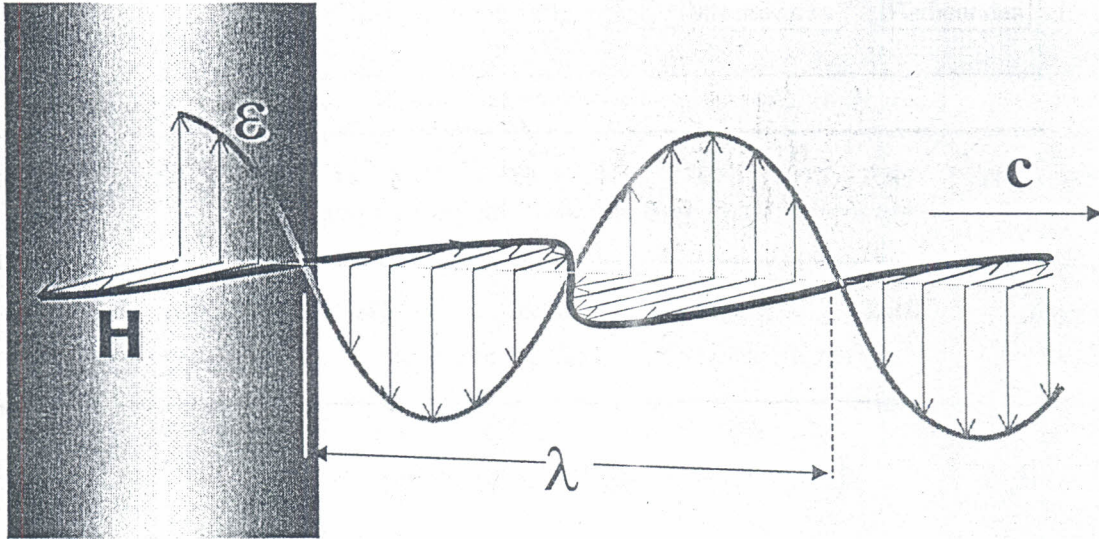


Fig. 5.2. Ilustração de uma onda eletromagnética polarizada propagando-se num plano perpendicular a esta folha (λ = comprimento de onda, ϵ = campo elétrico, H = campo magnético)

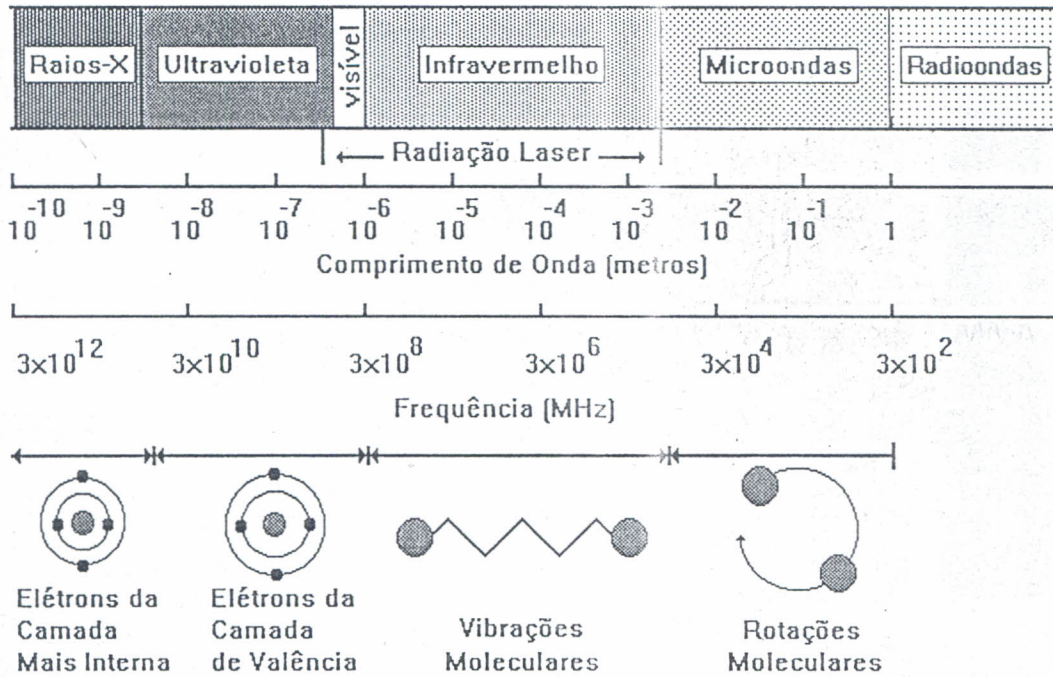


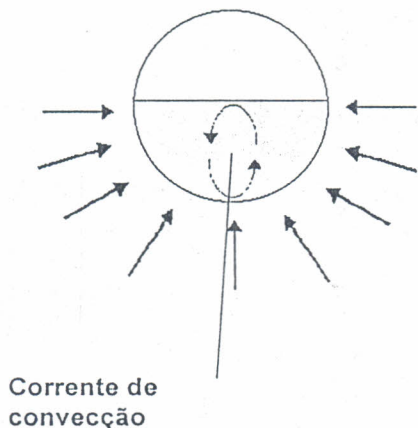
Fig. 5.3. Representação de uma parte do espectro eletromagnético

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

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

Formas de aquecimento

Aquecimento condutivo



Aquecimento por microondas

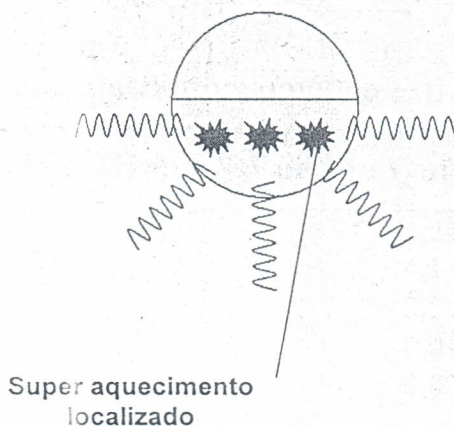


Fig. 5.4. Visões pontuais sobre as formas de aquecimento condutivo e por microondas.

Somente a energia das microondas não é suficiente para a quebra das ligações químicas, devendo ser ressaltada a importância destes mecanismos de conversão de energia (Tabela 1). A conversão de energia *in situ* apresenta-se muito atrativo 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. Os químicos estão bastante familiarizados com aquecimento condutivo (por exemplo, placas aquecedoras, chama ou fornos convencionais). O aquecimento por microondas envolve adsorção direta de energia pelo material que está sendo aquecido (Fig.5.4). Assim, novos métodos são necessários para uma correta aplicação das microondas em diferentes campos da química.

As microondas apresentam radiação não ionizante, sendo muito menor que a energia necessária para quebrar as ligações das moléculas orgânicas comuns (Tabela 1). Isto não significa que não ocorram outros efeitos biológicos ou significativas interações da radiação eletromagnética com a matéria.

Tabela 1. Energia das microondas × energia eletromagnética

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

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

(adaptado de Knapp, 1998)

5.2.2.1. Migração Iônica

A migração iônica consiste no movimento eletroforético dos íons dissolvidos de um lugar para outro no interior da solução da amostra. O movimento dos íons é causado pela interação entre as espécies iônicas e o campo magnético oscilante das microondas. Os íons se deslocam produzindo um fluxo de corrente (Fig. 5.5), cujo movimento sofre resistência causada por outras espécies com fluxo oposto ao deslocamento. Como resultado desta resistência, são produzidas perdas do tipo I^2R (produção de calor) provocando um aumento na temperatura do meio, imediatamente ao redor de cada íon que

migra. O movimento dos íons aumenta à medida que a temperatura também aumenta, provocando, assim, um efeito do tipo “avalanche”.

Migração iônica

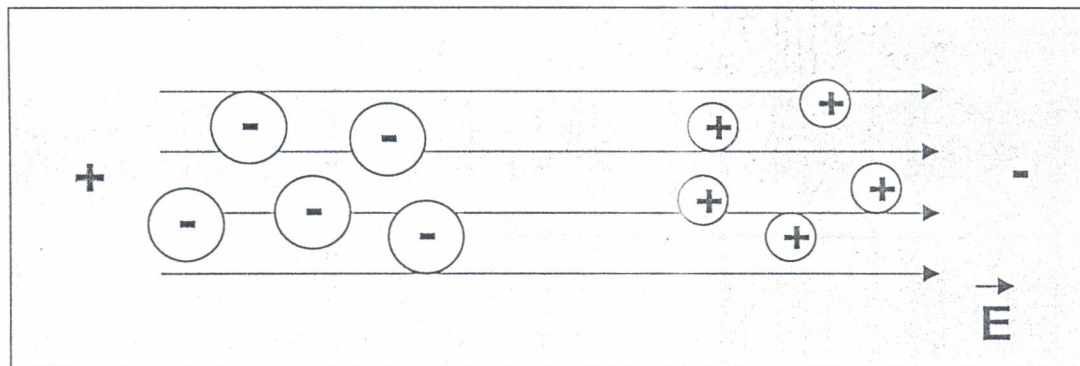


Fig. 5.5. Representação esquemática da migração iônica

Toda solução iônica tem pelo menos duas espécies iônicas (íons Na^+ e íons Cl^- , por exemplo) e todos os íons contribuem para o processo de aquecimento. A contribuição de cada íon depende de sua concentração e sua mobilidade no meio (Tabela 2). A mobilidade depende do tamanho, carga e condutividade do íon, e também da temperatura.

Tabela 2. Efeito do aumento da concentração de NaCl no fator de dissipação

Concentração Molar	Tangente δ
0,0	0,157
0,1	0,240
0,2	0,325

5.2.2.2. Rotação de Dipolo

Refere-se ao efeito que o campo elétrico oscilante das microondas causa às moléculas da amostra que possuem momento dipolar induzido ou permanente. Quando se estabelece um campo elétrico, as moléculas dipolares se alinham com os polos deste campo elétrico (Fig. 5.6).

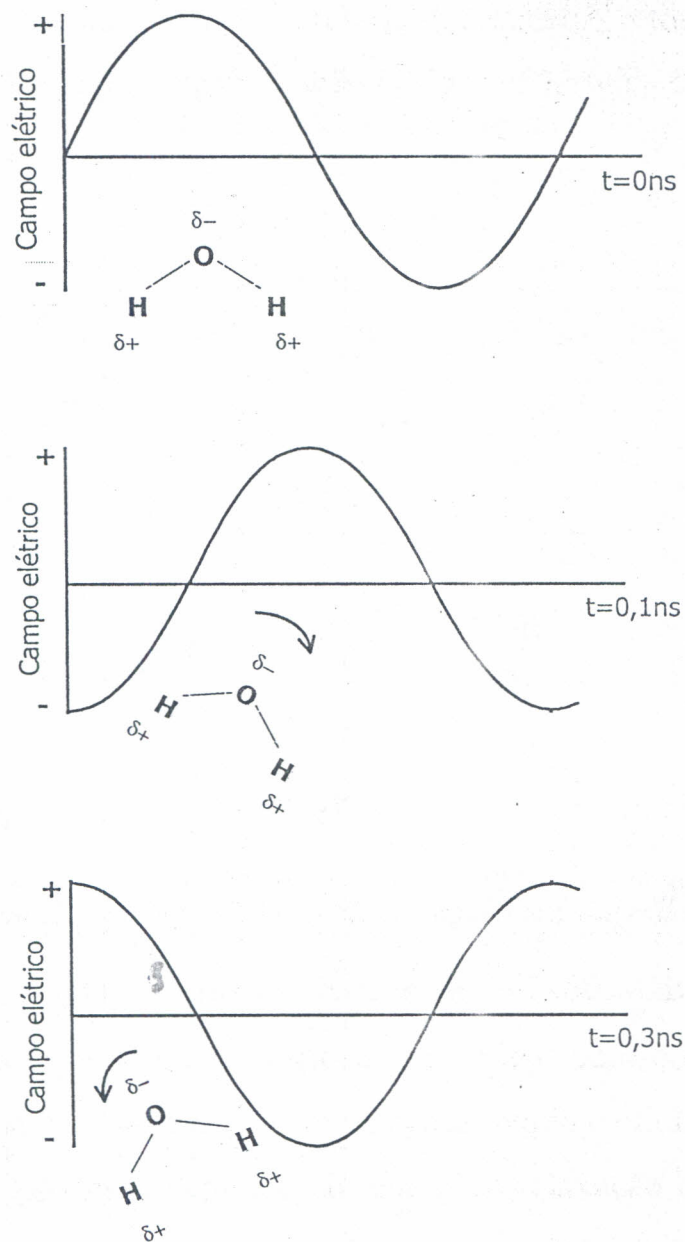


Fig. 5.6. Rotação de uma molécula de água com o campo elétrico de uma microonda (cortesia Milestone)

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 5.7 está exagerada para efeito de ilustração. No entanto, o que ocorre é uma rápida mudança de posição das moléculas, que passam um pouco mais de tempo em uma direção que em outra. Quando o campo elétrico é removido, ocorre o retorno das moléculas à desordem, em um tempo de relaxação t e energia térmica é gerada.

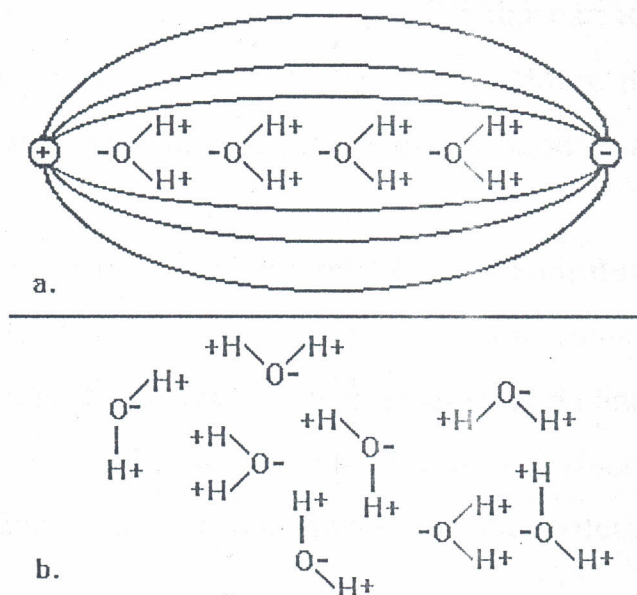


Fig. 5.7. Representação da resposta molecular a um campo eletromagnético. (a) moléculas polarizadas alinhadas com os polos do campo eletromagnético; (b) desordem termicamente induzida quando o campo eletromagnético é alterado.

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

5.2.2.3. Tempo de Relaxação e Frequência da Energia de Microondas

Ambos os fatores estão intimamente ligados através da expressão:

$$\omega = 1/\tau$$

onde ω é a frequência angular da energia de microondas expressa em radianos por segundo ($2\pi f$; f = frequência da radiação de microondas) e τ é o tempo de relaxação dielétrica da amostra. A situação, na qual $\omega = 1/\tau$, representa a condição em que o aquecimento da amostra por irradiação com as microondas é máximo, ou seja, quando uma amostra polar não iônica apresentar um alto fator de dissipação. Quando $1/\tau$ da amostra difere da frequência angular da radiação das microondas, a eficiência do processo de aquecimento diminui.

5.2.2.4. Capacidade de Penetração das Microondas

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

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

Para digestões assistidas por microondas explora-se a absorção das microondas. Nesta situação, a energia eletromagnética das microondas que é absorvida é convertida em energia térmica (calor), com o conseqüente aquecimento do meio reacional. Como os materiais diferem na sua habilidade de conversão da energia eletromagnética das microondas em calor, é importante conhecer o fator de dissipação de energia da amostra. Este fator representa a capacidade que cada material possui em absorver energia de microondas. Esta absorção está diretamente relacionada com o grau de

penetração da radiação no material. A penetração é nula nos materiais que refletem microondas, como os metais, e infinita nos meios transparentes (quartzo e Teflon™ são praticamente transparentes).

Na Fig. 5.8 estão representadas as propriedades dielétricas da água destilada em função da frequência, a 25°C. Observa-se que apreciáveis valores de perdas dielétricas ocorrem acima de 10000 Hz, enquanto que os microondas domésticos operam a frequências muito inferiores, 2450 Hz. Existe uma razão prática para se utilizar essa baixa frequência: é necessário que o alimento seja eficientemente aquecido em seu interior. Se a frequência for ótima para uma máxima velocidade de aquecimento, as microondas serão absorvidas nas regiões externas do alimento, e penetrarão muito pouco. Portanto, a profundidade de penetração, que é a profundidade dentro de um material onde a potência atinge a metade de seu valor na superfície, é um outro importante parâmetro experimental.

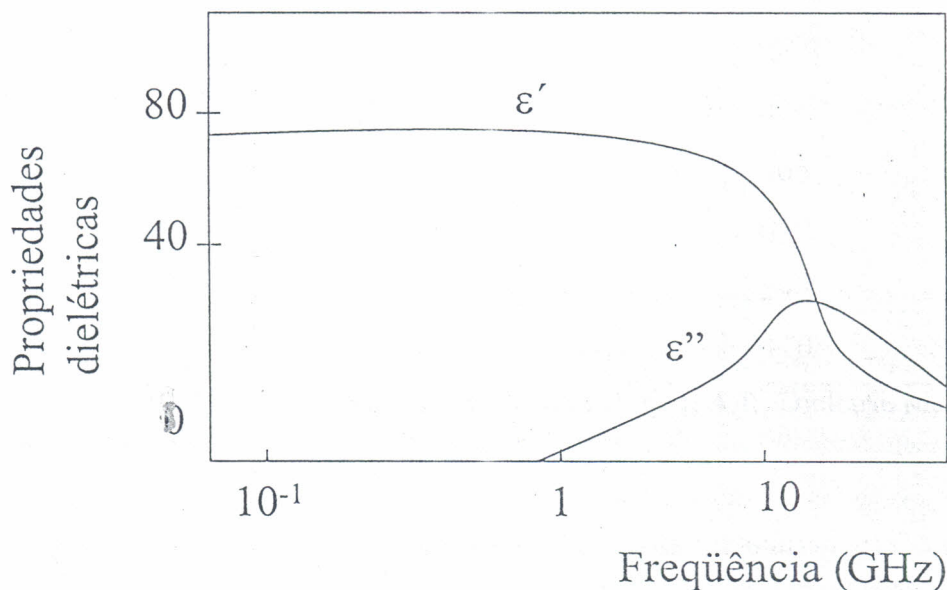


Fig. 5.8. Propriedades dielétricas da água em função da frequência. (adaptado de Kingston & Haswell, 1997).

Quando a amostra é aquecida, o tempo de relaxação dielétrica irá mudar com o fator de dissipação e conseqüentemente com a profundidade de penetração. A Tabela 3 ilustra esta observação. O fator de dissipação decresce com a elevação da temperatura da água. Este decréscimo ocorre porque $1/\tau$ aumenta com o aumento da temperatura da água e então a frequência rotacional da água não será coincidente com a frequência angular incidente das microondas, e a absorção decresce.

Tabela 3. Efeito da temperatura no fator de dissipação da água

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

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

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

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

A constante dielétrica ϵ' pode ser vista como uma medida da habilidade da amostra em se opor ao caminho das microondas, e o fator de perda ϵ'' como a capacidade da amostra para dissipar a quantidade de energia absorvida. Quanto maior for a capacidade de dissipação de uma amostra, menor será a capacidade de penetração das microondas na mesma. A magnitude da razão ϵ''/ϵ' 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 Tab. 4. Maiores valores de $\tan \delta$ representam maior absorção de microondas.

Tabela 4. Fatores de dissipação ($\tan \delta$). Medidas efetuadas a 3000 MHz.

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

(adaptado de Kingston & Haswell, 1997)



A maioria dos dados de perda e constante dielétrica foram obtidos à temperatura ambiente para um grande número de materiais. Alguns trabalhos mais atuais, no entanto, apresentam dados relacionados às temperaturas que os sólidos atingem após o aquecimento em fornos de microondas durante um determinado período de tempo (Tabela 5).

5.2.3. ÁGUA COMO SOLVENTE

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

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