

Decomposição assistida por radiação micro-ondas: fundamentos

Marcos Kamogawa
kamogawa@usp.br

HISTÓRICO

- 1ª utilização – 2ª Guerra mundial
 - Radar
 - Aquecimento de alimentos década de 40-50
- 1975 – 1ª aplicação laboratorial

Wet Ashing of Some Biological Samples in a Microwave Oven

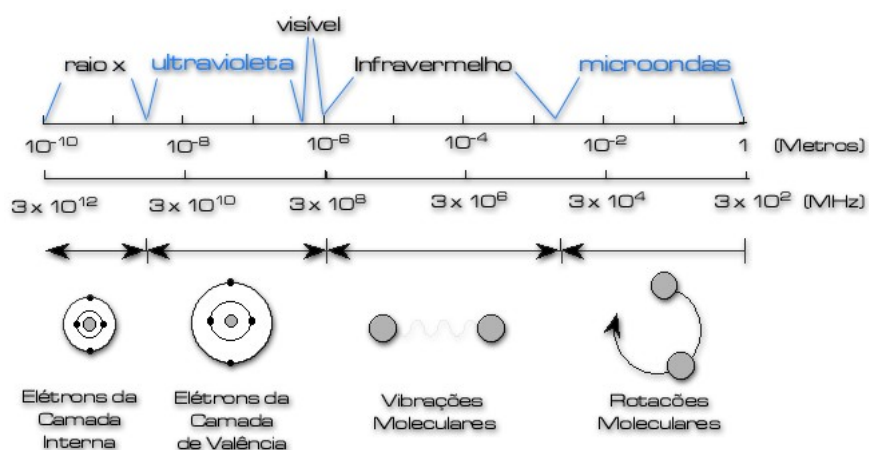
Adel Abu-Samra, J. Steven Morris, and S. R. Koirtyohann
Environmental Trace Substances Research Center, University of Missouri, Columbia, MO 65201

ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 47, NO. 8, JULY 1975 • 1475

O que é radiação micro-ondas?

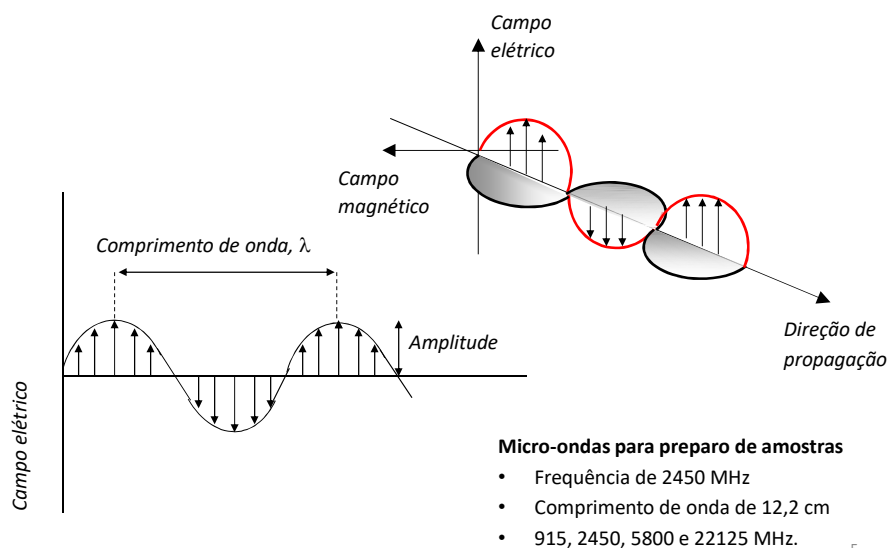
3

Espectro Eletromagnético



4

Radiação Micro-ondas



5

Como a radiação micro-ondas
interage com a matéria?

6

Energia Micro-ondas x outras energias

Região	λ (nm)	$\nu(10^{14} \text{ Hz})$	$E (\text{kJ mol}^{-1})$
Microondas	$> 10^{-3} \text{ mm}$	2450 (10^6 Hz)*	0,154
Infravermelho	> 1000	$< 3,00$	< 123
Vermelho	700	4,28	171
Laranja	620	4,84	193
Amarelo	580	5,17	206
Verde	530	5,66	226
Azul	470	6,38	254
Violeta	420	7,14	285
Ultravioleta próximo	300	10,00	400
Ultravioleta Distante	< 200	$> 15,00$	> 598

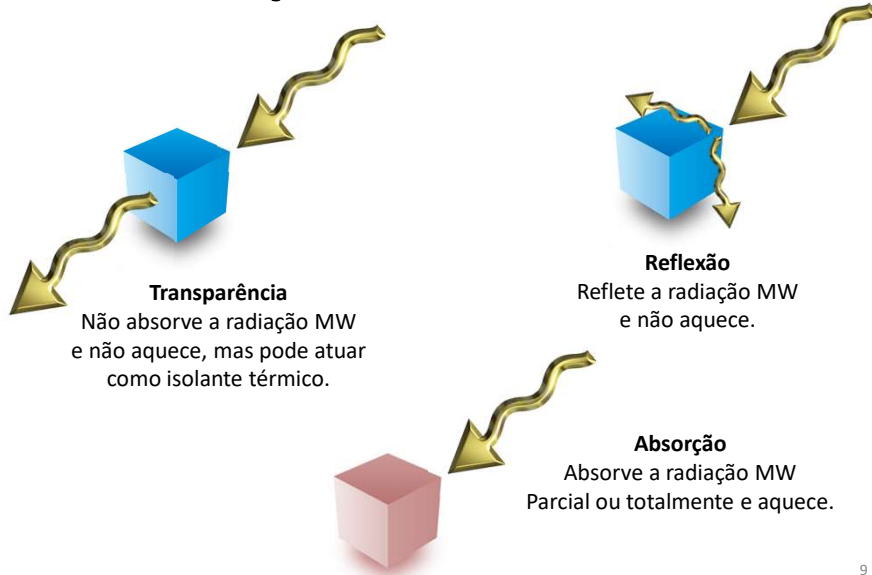
* Microondas comercial

7

A:B $\rightarrow$ A• + •B (kJ mol^{-1})					
Ligação	ΔH	Ligação	ΔH	Ligação	ΔH
H-H	435	C ₂ H ₅ -H	410	C ₆ H ₅ -Br	301
H-F	569	C ₂ H ₅ -CH ₃	356	C ₆ H ₅ CH ₂ -H	356
H-Cl	431	C ₂ H ₅ -Cl	339	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₃	293
H-Br	368	C ₂ H ₅ -Br	293	C ₆ H ₅ CH ₂ -Cl	285
H-I	297	H ₂ C=CH-H	452	C ₆ H ₅ CH ₂ -Br	213
F-F	159	H ₂ C=CH-CH ₃	385	HO-CH ₃	377
Cl-Cl	243	H ₂ C=CH-Cl	351	O=CO	531
Br-Br	192	H ₂ C=C ₂ H ₃ -H	368	H-NH ₂	460
I-I	151	H ₂ C=C ₂ H ₃ -CH ₃	301	H ₂ C=CH ₂	720
CH ₃ -H	435	H ₂ C=C ₂ H ₃ -Cl	251	HC≡CH	962
CH ₃ -F	452	H ₂ C=C ₂ H ₃ -Br	197	HO-OH	213
CH ₃ -Cl	351	C ₆ H ₅ -H	460	H-OH	492
CH ₃ -Br	293	C ₆ H ₅ -CH ₃	389	O ₂ N-NO ₂	54
CH ₃ -I	234	C ₆ H ₅ -Cl	360	H-O	428

8

Interação com os materiais



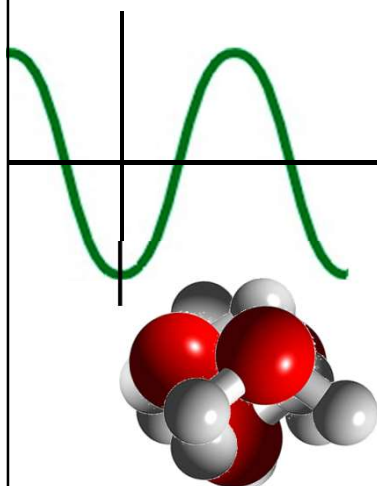
9

Fundamento do aquecimento

- A elevação da temperatura de um material se deve principalmente a dois mecanismos:
 - Migração iônica
 - Rotação de dipolos
- Depende da capacidade de cada material em absorver a energia da radiação micro-ondas (fator de dissipação)
 - Influenciado por: temperatura, viscosidade, concentração das substâncias, estado físico.

10

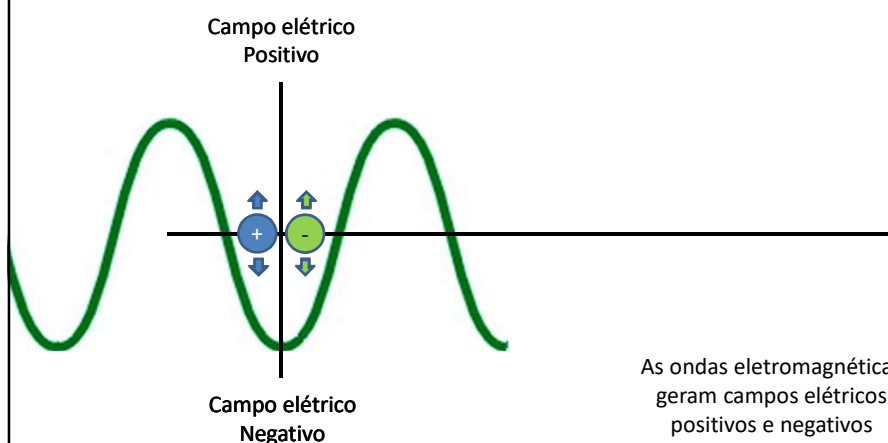
Rotação do Dipolo



Efeito que o campo elétrico oscilante das micro-ondas causa às moléculas da amostra que possuem momento dipolar induzido ou permanente

11

Migração iônica



As ondas eletromagnéticas geram campos elétricos positivos e negativos alternados, provoca-se uma desordem e agitação das moléculas polares.

12

Migração iônica e Rotação do Dipolo

- O aumento da concentração de íons em eleva a temperatura.
- Com a frequência de 2450 MHz o alinhamento e desalinhamento ocorrem $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo. O aquecimento devido a esse processo depende do tempo de relaxação das moléculas.
- O tempo de relaxação é o tempo necessário para ordenar totalmente e desordenar 63% das moléculas da substância. Dependente da temperatura e da viscosidade.

13

Fatores que afetam o aquecimento por radiação micro-ondas

- Propriedades físicas da solução
 - Viscosidade
 - Temperatura
 - Polaridade
 - Capacidade de aquecimento
 - Dielétrica
- Característica do íon
 - Concentração
 - Carga
 - Tamanho
 - Mobilidade

14

Capacidade de Penetração das Micro-ondas

- A penetração vai depender da relação entre o fator de perda (ϵ'') e a constante dielétrica (ϵ') da amostra. Esta relação é conhecida como *fator de dissipação* ($\tan \delta$)

Maiores valores representam maior absorção de micro-ondas

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Capacidade do material dissipar a energia absorvida

Medida da habilidade do material em se opor ao caminho das micro-ondas

15

Propriedades dielétricas da água em função da frequência

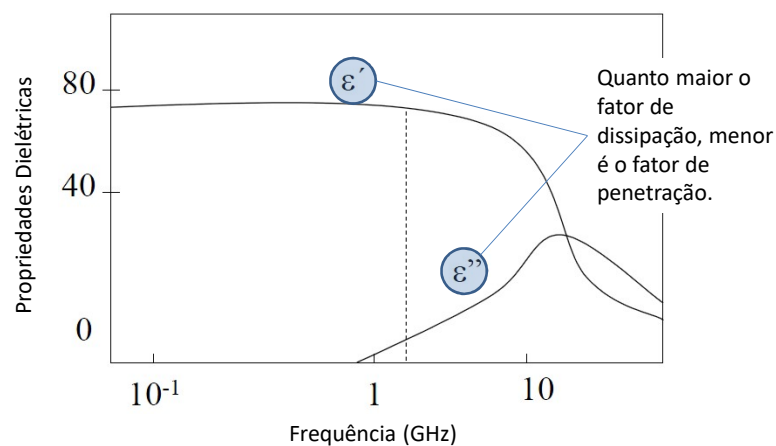


Figura adaptada de Kingston e Haswell, 1997

16

Tamanho das amostras

- Partículas grandes
 - Fator de dissipação elevado
 - Aquecimento superficial
 - Aquecimento do interior por condutividade térmica
- Partículas pequenas
 - Fácil penetração das micro-ondas
 - Aquecimento por inteiro
 - Partículas pequenas não absorvem toda a radiação micro-ondas podendo ser refletivas e retornar para o magnetron.

17

Fatores de dissipação

Material	Temperatura (°C)	$\tan \delta$ ($\times 10^4$)
Água	25	1570
Quartzo fundido	25	0.6
Cerâmica F-66	25	5.5
Porcelana No 4462	25	11
Vidro fosfato	25	46
Vidro borossilicato	25	10.6
Vidro Corning No 0080	25	126
Acrílico (Plexiglass)	27	57
Nylon 6-6	25	128
Polietileno	25	3.1
Poliestireno	25	3.3
Teflon PFA	25	1.5

Fonte: Francisco José Krug (adaptada de Kingston e Haswell, 1997)

18

Propriedades físicas e Constante dielétrica de solventes orgânicos

Solvent	BP	VP	E'	Dipole Moment	$\tan \delta \times 10^{-4}$
acetone	40	436	8.93	1.14	6400
methanol	56	184	20.7	2.69	
tetrahydrofuran	65	125	32.7	2.87	
hexane	69	120	1.88	<0.1	2500
ethyl acetate	77	73	6.02	1.88	
ethanol	78	-	24.3	1.69	
acetonitrile	82	89	37.5	3.44	6700
2-propanol	82	32	19.9	1.66	
1-propanol	97	14	20.3	3.09	~2400*
iso-octane	99	49	1.94	0	1570
water	100	760	78.3	1.87	
MIBK	116	20	13.11	-	
DMF	153	2.7	36.71	3.86	10,000
DMSO	189	0.6	46.68	3.1	
ethylene glycol	198	-	41.0	2.3	

tabela adaptada de Lois B. Jassie, CEM, 2005

19

Por que usar radiação micro-ondas para o preparo de amostras?

20

Radiação Micro-ondas

- Maior velocidade de aquecimento
- Aquecimento localizado
- Uso de materiais poliméricos
- Maior controle das condições de aquecimento
- Possibilidade do uso de frascos abertos e fechados

21

Como é produzida a radiação
micro-ondas?

22

Principais Componentes de um sistema micro-ondas

- Magnetron
- Guia de onda
- Cavityde
- Distribuidor de ondas
- Frasco de decomposição
- Rotor

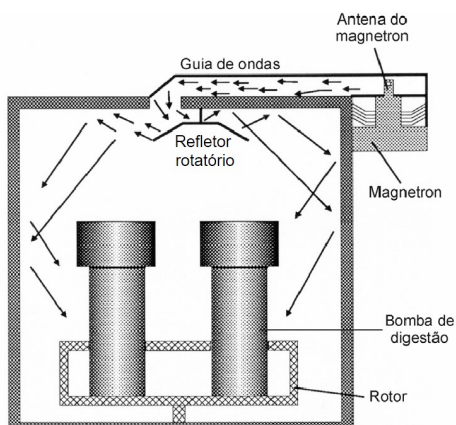
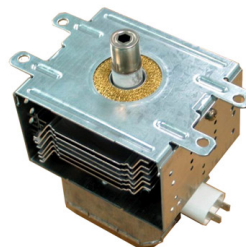
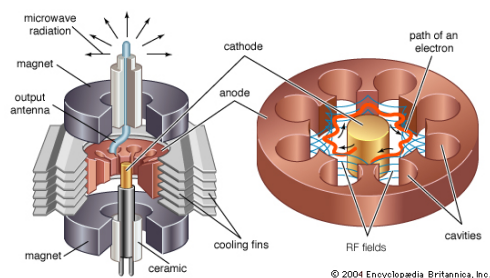


Figura Francisco José Krug, Métodos de preparo de amostra, 2008

23

Magnetron

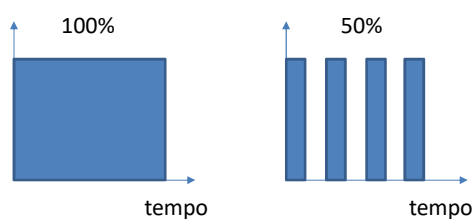
- Válvula eletrônica responsável pela geração de energia nos fornos de microondas.



24

Magnetron

- Potência de 600 a 1400W
- Fornos operam com 1 ou 2 magnetrons
- A potência de radiação emitida é controlada mediante a fixação de ciclos de operação de forma descontinuada. “liga e desliga”



25

Calibração de um forno de micro-ondas

- Pesar 1 kg de água destilada em um frasco plástico (temperatura ~23°C)
- Medir a temperatura inicial da água (T_i) $\pm 0,05$ °C
- Irradiar a água por 2 minutos em três diferente potências (ex.: 100%, 50% e 25%)
- Medir a temperatura final da água (T_f) $\pm 0,05$ °C com agitação
- Realize o procedimento em triplicata, utilizando sempre água a temperatura ambiente.
- Calcule a potência com a fórmula:

$$P = \frac{n \times C_p \times M \times \Delta T}{t}$$

($n = 55,6$ mol; $C_p = 75,3$ J K⁻¹ mol⁻¹)

$$P = 34,85 \times \Delta T$$

(1 kg; 120 s)

26

Como melhorar o preparo das amostras com a radiação micro-ondas?

27

Preparo de amostras em frascos fechados

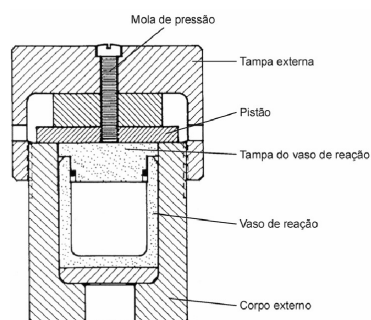
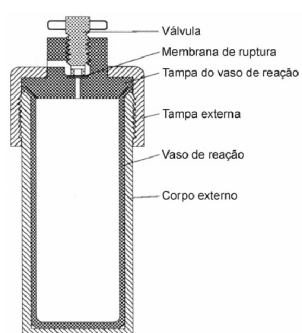
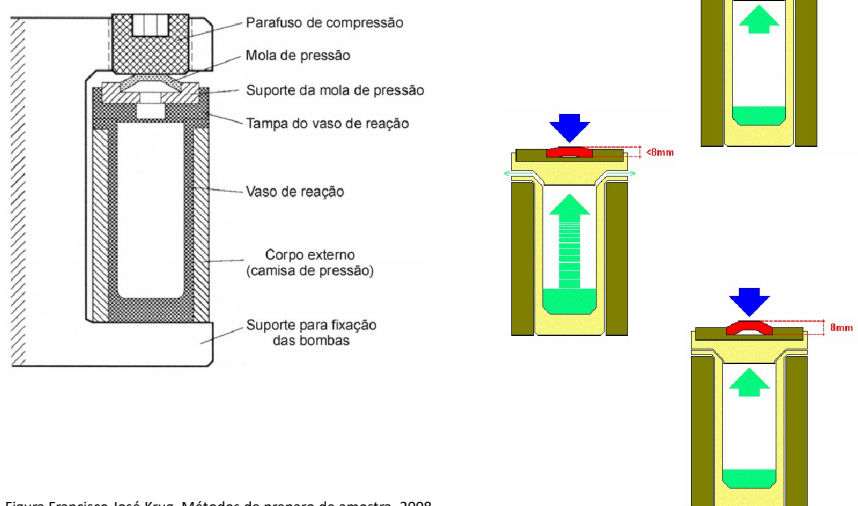


Figura Francisco José Krug, Métodos de preparo de amostra, 2008

28

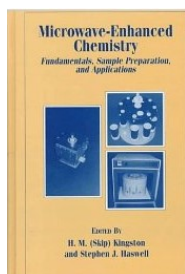
Preparo de amostras em frascos fechados



Preparo de amostras em frascos fechados

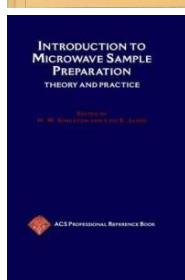
- Maior eficiência na dissolução em altas temperaturas.
- Risco reduzido de perdas de analitos voláteis.
- Risco reduzido de contaminações devidas ao ambiente de trabalho.
- Menor consumo de reagentes de alta pureza.
- Pequena massa de amostra
- Risco de explosão

Referências



Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications, Acs Professional Reference Books, 1997.

Howard M. Kingston (Editor) and Stephen J. Haswell (Editor)



Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice, Acs Professional Reference Book, 1988.

Howard M. Kingston (Editor) and L.B. Jassie (Editor)

31