

Capítulo 10

PREPARO DE AMOSTRAS ASSISTIDO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Diogo Pompéu de Moraes

Cezar Augusto Bizzi

Joaquim Araújo Nóbrega

Érico Marlon de Moraes Flores

Ana Rita de Araujo Nogueira

Juliano Smanioto Barin

Márcia Foster Mesko

10.1. INTRODUÇÃO

A primeira referência ao uso da radiação micro-ondas na etapa de preparo de amostras ocorreu em 1975. Nesse trabalho, um forno de micro-ondas para uso doméstico foi utilizado para a decomposição de material biológico mediante aquecimento com uma mistura ácida em sistema aberto.¹ Embora a principal vantagem, o rápido aquecimento da solução, tenha ficado evidente, poucos pesquisadores fizeram uso deste tipo de equipamento nos anos seguintes. Somente a partir da década de 80, com o desenvolvimento de equipamentos específicos para laboratório, principalmente associados ao uso de sistemas fechados, a radiação micro-ondas ganhou espaço na área de química analítica.

Na década de 90 houve um aumento exponencial do emprego da radiação micro-ondas no preparo de amostras (Figura 10.1), principalmente devido ao desenvolvimento de frascos a base de fluoropolímeros que permitiram decomposições de amostras sob altas temperaturas e pressões. Além disso, a consolidação das técnicas de espectrometria óptica e de massa, com capacidade multi-elementar e elevada sensibilidade, exigiu avanços significativos das técnicas de preparo de amostras no que se refere à redução do tempo de decomposição e da quantidade de reagentes, a fim de minimizar a contaminação dos brancos analíticos. Atualmente, a radiação micro-ondas é utilizada em todas as áreas da química analítica, incluindo decomposições por vias úmida ou seca, processos de extração e sistemas de combustão, entre outras aplicações. No campo da análise química elementar quantitativa, a maioria das técnicas analíticas faz uso da amostra na forma de solução, sendo necessária uma etapa prévia de decomposição para a conversão dos analitos em sais solúveis e também para a redução das interferências associadas aos constituintes da matriz. Sob esse aspecto, atenção deve ser dada à decomposição de materiais biológicos, alimentos ricos em gorduras e proteínas, materiais poliméricos e petroquímicos em geral, devido à dificuldade de conversão dos analitos em formas adequadas para serem detectados.

Recentemente, novos materiais têm sido produzidos, envolvendo polímeros, compósitos, nanomateriais, compostos orgânicos e sólidos inorgânicos complexos para as mais variadas aplicações, de modo que há uma grande demanda para a análise química dos mais diversos elementos em matrizes complexas, visando garantir a qualidade destes produtos. A determinação de elementos químicos em

fluidos biológicos também é necessária para a elucidação de processos metabólicos e para o estudo do tratamento de diferentes tipos de câncer e doenças degenerativas. Neste sentido, os sistemas atuais para a decomposição de amostras operam com pressão e temperatura relativamente altas, geralmente até 100 bar e 300 °C, com a finalidade de aumentar a eficiência da decomposição. Por fim, os sistemas têm incorporado cada vez mais os preceitos da química verde, principalmente com redução do volume e concentração dos reagentes, bem como da quantidade de resíduos químicos gerados.

De uma maneira geral, pode-se afirmar que o preparo de amostras com aquecimento por radiação micro-ondas proporciona decomposições mais rápidas e seguras do que aquelas baseadas em aquecimento condutivo, quando realizados em equipamentos adequados para esse fim. Neste capítulo, ênfase será dada aos fornos de radiação micro-ondas com frascos fechados de média a alta pressão e aos sistemas com radiação micro-ondas focalizada. Avanços recentes na literatura também são mencionados no final deste capítulo.

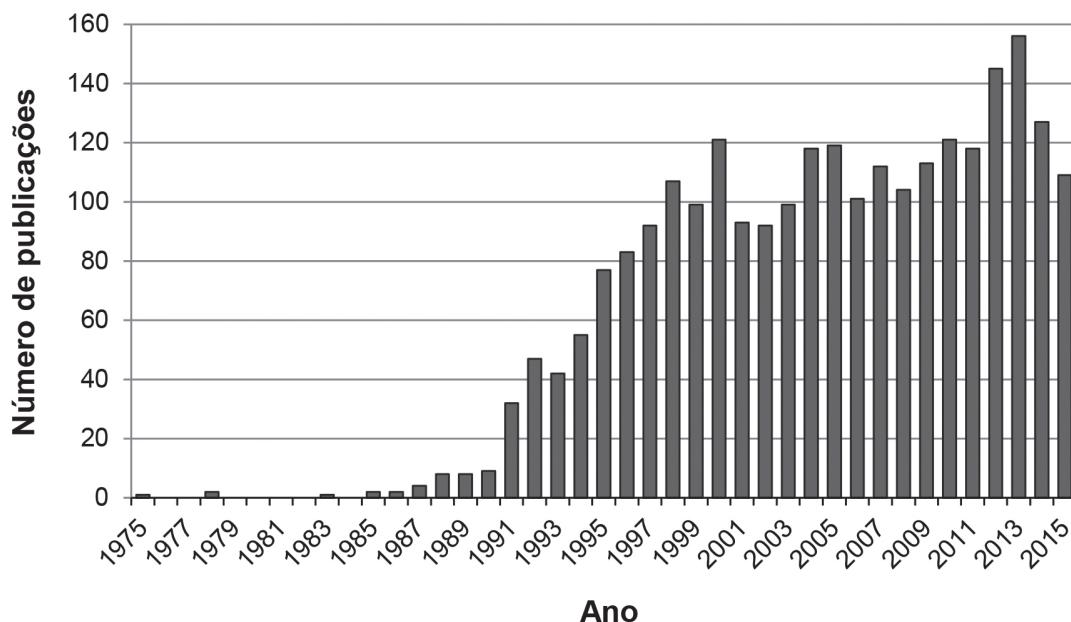


Figura 10.1. Número de publicações encontradas na literatura usando como palavras-chave "microwave and digestion" e filtro de área "chemistry" (total 2513 artigos). Pesquisa na base de dados do *Web of Science* (*ISI Web of Knowledge*, Thomson Reuters) em 16/05/2016.

10.2. CONCEITOS TEÓRICOS

A compreensão dos aspectos químicos e físicos do processo de preparo de amostras assistido por radiação micro-ondas revela a necessidade de se conhecer e, idealmente, monitorar as condições de temperatura e pressão durante o processo de decomposição. Os reagentes devem ser criteriosamente escolhidos considerando a composição da matriz e os analitos, ressaltando que o emprego da radiação micro-ondas não substitui o conhecimento químico. Assim, a eficiência do processo de decomposição é dependente da ocorrência das reações químicas em condições ideais de temperatura e pressão. A instrumentação moderna, desenvolvida especificamente para decomposições assistidas por radiação micro-ondas, apresenta facilidades para medir a temperatura e a pressão do sistema amostra-ácido(s) durante o processo reacional, por meio da aplicação da tecnologia baseada em termometria com sensores do tipo termopar, de fibra óptica, no infravermelho e capilar preenchido com gás. É possível determinar tanto a temperatura no meio reacional (*in situ*) ou externamente.² Além disso, diversos materiais como o quartzo, permitem pressões de trabalho relativamente altas. Em contrapartida, materiais de baixa resistência mecânica, como politetrafluoretileno (PTFE), perfluoralcóxi (PFA) e PTFE quimicamente modificado (TFM[®]) necessitam de recobrimento por Kevlar[®], poliéter-éter-cetona (PEEK) ou cerâmica para resistir à pressão sem que ocorra deformação do frasco de reação. O aumento da pressão está diretamente relacionado ao aumento da temperatura em sistema fechado. Geralmente, os sistemas atuais possibilitam as medições de pressão e temperatura ao longo de todo o ciclo de aquecimento. Contudo, o controle da pressão é mais importante, pois previne a ocorrência de explosões e, conseqüentemente, aumenta a segurança operacional do sistema. Dependendo do sistema de decomposição, a pressão pode ser controlada e ajustada ao valor programado pelo operador em qualquer momento do processo. O monitoramento em tempo real 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. A proporção entre o volume de ácido e a massa de amostra também deverá ser considerada, pois está diretamente relacionada com a eficiência da decomposição em sistema fechado.

10.2.1. Relações básicas fundamentais

A radiação micro-ondas é um tipo de energia radiante caracterizada como radiação eletromagnética, uma vez que se propaga no espaço e apresenta velocidade constante no vácuo ($2,997 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$). Assim como as demais formas de radiação eletromagnética, a radiação micro-ondas pode ser descrita em termos de campo elétrico e campo magnético, diferindo das demais somente pelo comprimento de onda, *i.e.* pela frequência de propagação (Figura 10.2).^{3,4} As radiações micro-ondas não são ionizantes. A interação da componente elétrica da onda da radiação micro-ondas resulta em movimento molecular pela migração de íons e pela rotação de dipolos, porém não causa mudança na estrutura molecular.⁵ Cobrem uma faixa de frequências do espectro eletromagnético que varia de 300 MHz a 300 GHz (Figura 10.3). 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 MHz. Os fornos de radiação micro-ondas comerciais, fabricados para uso doméstico ou para laboratórios, empregam radiação micro-ondas com frequência de 2450 MHz. A potência, que é gerada em um forno de radiação micro-ondas do tipo doméstico ou analítico, normalmente é superior a 600 W. Alguns equipamentos modernos operam com uma potência de 1500 W que, em outras palavras, significa um fornecimento de até $21510 \text{ cal min}^{-1}$ ($1 \text{ kW} = 239 \text{ cal s}^{-1}$).^{3,6}

Quando um material absorve radiação na frequência de micro-ondas, esse pode sofrer um rápido aumento na sua temperatura. No caso de líquidos, esse

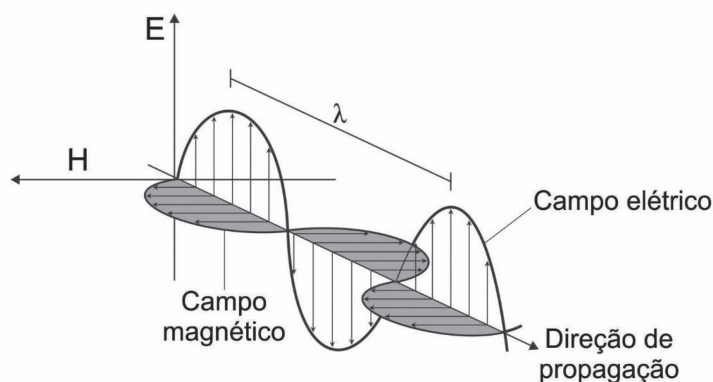


Figura 10.2. Ilustração de uma onda eletromagnética plano polarizada: E = campo elétrico; H = campo magnético; λ = comprimento de onda.

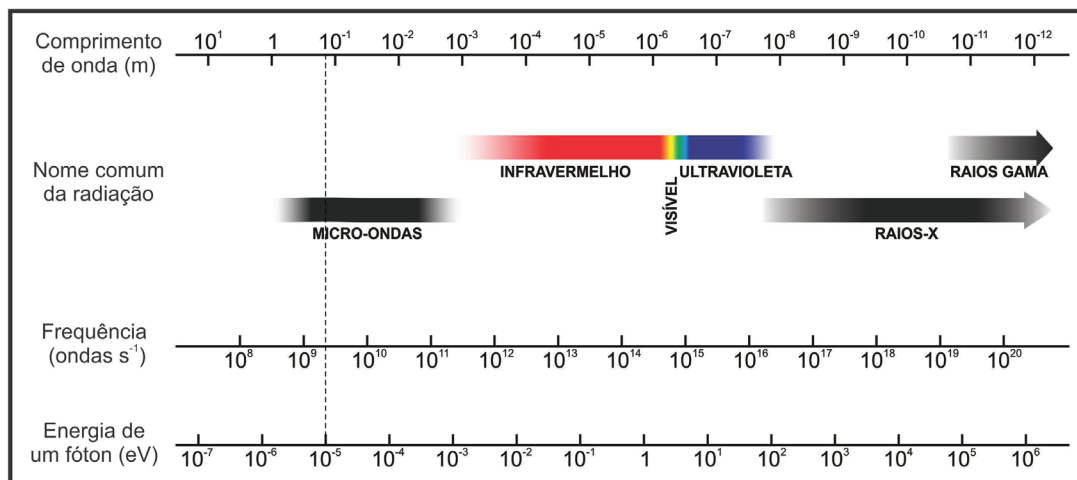


Figura 10.3. Representação de uma parte do espectro eletromagnético, destacando a radiação micro-ondas de 2,45 GHz (comprimento de onda: 12,2 cm; energia: 10^{-5} eV).

efeito deve-se a processos relaxativos de dissipação da energia, principalmente, pela presença de íons dissolvidos e do solvente polar. Como resultado, observam-se os fenômenos de *migração iônica* e *rotação de dipolos*, respectivamente.^{7,8} Esses dois processos resultam em um movimento das espécies no material e, conseqüentemente, no aquecimento do mesmo. O processo de aquecimento é resultante da orientação de dipolos e movimentação de íons de acordo com o campo elétrico aplicado. A oscilação do campo elétrico na frequência da radiação micro-ondas induz um novo alinhamento de moléculas dipolares e alteração da trajetória dos íons em solução. Dessa forma, ocorre dissipação da energia micro-ondas na forma de calor, resultando no aquecimento da solução.^{7,8}

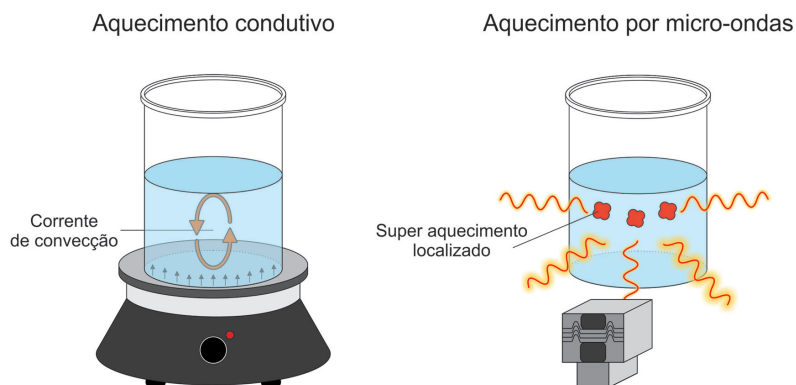
Apesar do rápido aquecimento observado quando líquidos polares são irradiados com micro-ondas, um aspecto importante a ser observado é que nesta faixa do espectro eletromagnético não há energia suficiente para promover a quebra de ligações químicas, diferente do que ocorre, por exemplo, com o uso de radiação ultravioleta (Tabela 10.1). Mesmo assim, a dissipação da energia micro-ondas como calor é atrativa do ponto de vista químico. A magnitude da transformação da energia eletromagnética em calor irá depender, basicamente, da estrutura molecular, a qual determinará a polaridade da molécula e, conseqüentemente, as interações intermoleculares. Essas propriedades permitem algum controle da forma de aquecimento dos materiais e na seletividade das reações.

Tabela 10.1. Energias de radiações eletromagnéticas de diferentes regiões do espectro e energias de ligação de algumas substâncias.

Radiação eletromagnética e energia relacionada			
Tipos de Radiação	Comprimento de onda (m)	Frequência (Hz)	Energia (eV)
Raios- γ	$< 10^{-11}$	$> 10^{19}$	$> 10^5$
Raios-X	3×10^{-11} a 3×10^{-8}	10^{16} a 10^{19}	41 a $4,1 \times 10^4$
Ultravioleta	3×10^{-8} a 4×10^{-7}	10^{14} a 10^{16}	0,41 a 41
Visível	4×10^{-7} a 8×10^{-4}	10^{14}	0,41
Infravermelho	8×10^{-4} a 3×10^{-3}	10^{11} a 10^{14}	$4,1 \times 10^{-4}$ a 0,41
Micro-ondas	3×10^{-3} a 3×10^{-1}	10^9 a 10^{11}	$4,1 \times 10^{-6}$ a $4,1 \times 10^{-4}$

Ligação química e energia relacionada	
Ligação química	Energia (eV)
H-OH	5,2
H-CH ₃	4,5
H-NHCH ₃	4,3
H ₃ C-CH ₃	3,8

O mecanismo de transferência de energia das micro-ondas é bem diferente dos três modos convencionais de transferência da energia térmica: condução, convecção e irradiação. O mecanismo de aquecimento por radiação micro-ondas, ao contrário dos sistemas baseados no aquecimento condutivo (por exemplo, chapas aquecedoras e chamas), envolve a absorção da energia diretamente pelo material que está sendo aquecido (Figura 10.4). No caso de líquidos, a dissipação da energia micro-ondas ocorre, principalmente, pelos mecanismos de migração iônica e rotação de dipolos.

**Figura 10.4.** Esquema simplificado das formas de aquecimento condutivo e por radiação micro-ondas.

10.2.1.1. Migração Iônica

A migração iônica, ou condução iônica, pode ser descrita como a migração condutiva de íons dissolvidos quando um campo elétrico é aplicado (migração eletroforética). O movimento dos íons é causado pela interação entre as espécies iônicas e o campo elétrico oscilante da radiação micro-ondas. Os íons se deslocam produzindo um fluxo de corrente (Figura 10.5), cujo movimento sofre resistência causada por outras espécies com fluxo oposto ao deslocamento. Como consequência dessa resistência, ocorre dissipação de energia e aumento na temperatura do meio. A mobilidade iônica aumenta com a temperatura, contribuindo cada vez mais para o aquecimento em soluções.^{5,9}

Todos os íons em solução contribuem para o processo de aquecimento. A contribuição de cada íon depende de sua concentração e de sua mobilidade no meio. A mobilidade dos íons depende do tamanho, da carga, da condutividade, da temperatura e da viscosidade da solução e, também, do tipo de solvente.¹⁰ O mecanismo de migração iônica é particularmente importante no caso da exposição de líquidos iônicos à radiação micro-ondas, para os quais essa forma de aquecimento é determinante.

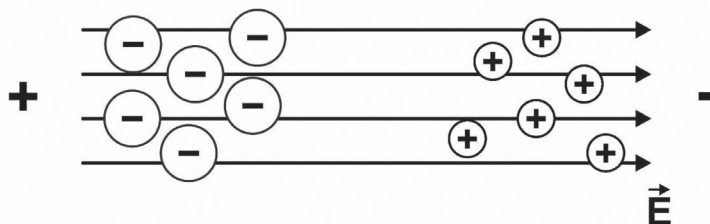


Figura 10.5. Representação esquemática do processo de migração iônica.

10.2.1.2. Rotação de dipolos

A rotação de dipolos está relacionada com o alinhamento das moléculas polares (momento dipolar permanente ou induzido) em uma solução, devido à presença de um campo elétrico (Figuras 10.6 e 10.7).³ O movimento de orientação com o campo elétrico apresenta resistência, que causa a dissipação de energia na forma de calor. Quando o campo é removido, as moléculas retornam ao estado não alinhado, em um certo tempo (denominado tempo de relaxação dielétrica, τ), e energia é liberada na forma de calor. Em 2,45 GHz, o alinhamento das moléculas

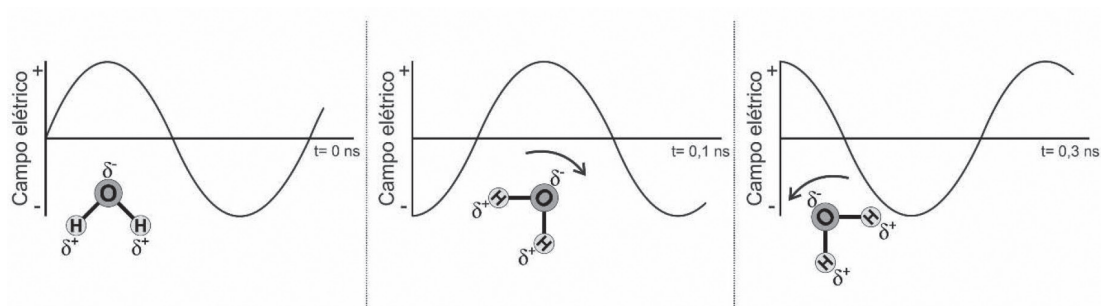


Figura 10.6. Representação esquemática da rotação de uma molécula de água na presença do campo elétrico gerado pela radiação micro-ondas.

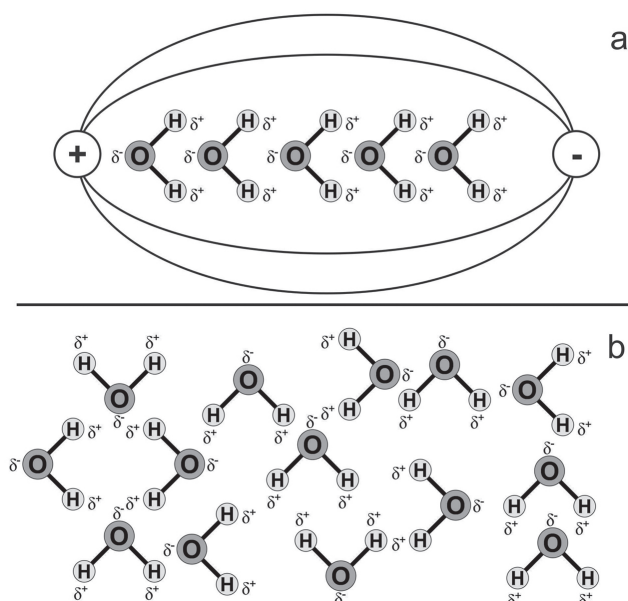


Figura 10.7. Representação do arranjo molecular ao campo elétrico provocado por radiação micro-ondas. (a) moléculas polares alinhadas com os polos do campo elétrico; (b) desordem molecular resultante quando o campo elétrico é interrompido.

seguido por seu retorno a desordem ocorre $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, resultando em um rápido aquecimento.⁵

10.2.1.3. Fatores que influenciam o aquecimento por radiação micro-ondas

Nas decomposições assistidas por micro-ondas a radiação eletromagnética 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

radiação eletromagnética em calor, é importante conhecer os fatores que governam essa forma de aquecimento. Dentre esses, serão destacados os mais relevantes. O primeiro deles representa a habilidade do material absorver a radiação eletromagnética, denominado constante dielétrica (ϵ'). A capacidade de dissipação de energia na forma de calor por um material é denominada de fator de perda dielétrica (ϵ''). Quanto maior o valor de ϵ'' , maior a capacidade do material em transformar a energia eletromagnética em calor. O fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) é dado pela relação entre o fator de perda dielétrica e a constante dielétrica (equação 1).

$$\text{tg } \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (1)$$

Quanto mais elevado for o valor do fator de dissipação, maior será a capacidade do material em absorver a radiação micro-ondas e dissipá-la na forma de energia térmica, *i.e.* a magnitude da razão ϵ''/ϵ' fornece uma ideia da transformação da energia das micro-ondas em calor em cada material. Valores do fator de dissipação de alguns sólidos¹¹ e líquidos¹² são apresentados na Tabela 10.2.

Tabela 10.2. Fatores de dissipação ($\text{tg } \delta$) de sólidos e líquidos. Medidas efetuadas em 2,45 GHz a 25 °C.

Sólidos	Fator de dissipação ($\text{tg } \delta$)	Líquidos	Fator de dissipação ($\text{tg } \delta$)
Quartzo fundido	$0,6 \times 10^{-4}$	Etileno glicol	1,350
Cerâmica	$5,5 \times 10^{-4}$	Etanol	0,941
Vidro borossilicato	$10,6 \times 10^{-4}$	1-Butanol	0,799
Vidro fosfatado	46×10^{-4}	1-Propanol	0,757
Sílica	$0,6 \times 10^{-4}$	Metanol	0,659
Porcelana	11×10^{-4}	Água	0,157
Polietileno	$3,1 \times 10^{-4}$	NaCl 0,1 mol L ⁻¹	0,240
Polipropileno	$2,0 \times 10^{-4}$	NaCl 0,3 mol L ⁻¹	0,435
Politetrafluoretileno	$1,5 \times 10^{-4}$	NaCl 0,5 mol L ⁻¹	0,625
PFA	$1,5 \times 10^{-4}$	Tolueno	0,040

O tempo de relaxação dielétrica influencia diretamente o aquecimento promovido pelo mecanismo de rotação de dipolos; o tempo de relaxação diminui com o aumento da temperatura, diminuindo a capacidade do material em absorver

a radiação micro-ondas (conseqüentemente, observa-se uma redução no valor de $\text{tg } \delta$, Tabela 10.3).⁸ Com o aumento da temperatura, observa-se uma redução na viscosidade do líquido. Nessa condição, as moléculas do líquido apresentam maior liberdade de girarem sobre seu eixo e menor quantidade de energia é dissipada na forma de calor (redução no valor de ϵ'' pela menor resistência ao movimento).

Tabela 10.3. Efeito da temperatura no fator de dissipação da água. [adaptada de Kingston e Jassie¹³].

Temperatura (°C)	$\text{tg } \delta (\times 10^{-4})$
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

Em sólidos e solventes orgânicos, o comportamento observado geralmente é o oposto e o aumento da temperatura resulta no aumento do fator de dissipação, o que pode resultar em pontos de superaquecimento denominados *hot spots*.⁸

A viscosidade também afeta a habilidade do material em dissipar energia micro-ondas por seu efeito na rotação molecular. Conforme a temperatura aumenta, as interações moleculares se tornam menos intensas e a mobilidade dos dipolos em se orientarem pela ação do campo elétrico da radiação micro-ondas aumenta, reduzindo a resistência ao movimento e dissipando menos energia na forma de calor. Esse fator exerce influência sobre o fator de dissipação somente no início do aquecimento dielétrico (até a viscosidade atingir valores que não afetem a mobilidade molecular).

Outro fator que influencia a interação da radiação com a matéria é a profundidade de penetração (D_p), que pode ser determinante para a obtenção de um aquecimento sem gradiente de temperatura. Cada material apresentará uma profundidade de penetração única, dependente da frequência da radiação micro-ondas e da constante dielétrica de cada material (ϵ'). Quanto maior a capacidade do mate-

rial de absorver a radiação eletromagnética, menor será a profundidade de penetração. A D_p será mínima quando o valor de ϵ' for máximo e, nesse caso, o aquecimento passa a ser superficial. Portanto, o aquecimento sem gradiente de temperatura também dependerá do tamanho do material que está sendo aquecido. Para água, por exemplo, a profundidade de penetração é de cerca de 5 cm a 25 °C (2,45 GHz).⁵

A frequência é outro fator determinante para a extensão do aquecimento por radiação micro-ondas. Com a modificação da frequência, observa-se mudança no valor da constante dielétrica ϵ , portanto, na profundidade de penetração e no fator de dissipação. Na Figura 10.8 estão representadas as propriedades dielétricas da água em função da frequência, a 25 °C. É interessante observar que valores apreciáveis de perdas dielétricas (ϵ'') ocorrem acima de 5 GHz, mas o maior aquecimento, representado pelo máximo valor de $\text{tg } \delta$, ocorre próximo de 20 GHz. A razão prática para se utilizar baixa frequência (2,45 GHz) nos fornos de radiação micro-ondas domésticos é a necessidade dos alimentos serem eficientemente aquecidos em seu interior. Quando a frequência é ótima para maximizar a taxa de aquecimento (máxima absorção, mínima profundidade de penetração), as radiações micro-ondas são absorvidas somente nas regiões próximas da superfície, penetrando pouco no material e resultando em um gradiente de temperatura.^{5,8,9}

De um modo geral, a irradiação de um material com micro-ondas pode resultar em:^{8,9}

- a) Reflexão: o material reflete a radiação sem ser afetado pela mesma;
- b) Transparência: materiais que apresentam baixo valor de $\text{tg } \delta$; a radiação micro-ondas atravessa o material sem provocar nenhum efeito no mesmo;
- c) Absorção: materiais que apresentam elevado valor de $\text{tg } \delta$; o material absorve total ou parcialmente a radiação, sendo passível de aquecimento.

10.2.1.4. Água como solvente

Como, na maioria dos casos, o analista utiliza soluções aquosas para a realização de uma análise, é conveniente conhecer o efeito da radiação micro-ondas sobre a água.

Em soluções aquosas, a migração iônica aumenta com a temperatura, mas a contribuição da rotação de dipolo diminui. Portanto, quando a água é aquecida mediante irradiação com micro-ondas, a absorção de radiação é, em princípio,

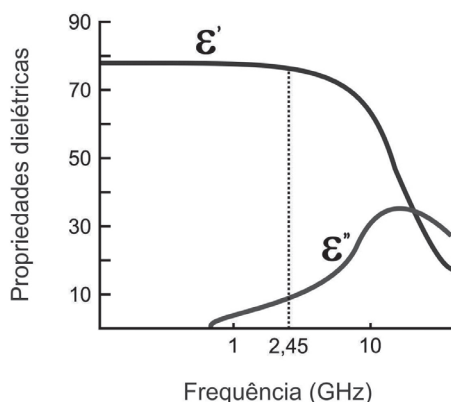


Figura 10.8. Propriedades dielétricas da água em função da frequência. Adaptada de Kingston e Haswell,¹⁴ com permissão da American Chemical Society.

dominada pela contribuição da rotação de dipolos. 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 de íons e de dipolos (dependente da viscosidade) 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.

Assim, se a mobilidade e a concentração iônica forem baixas, o aquecimento da amostra dependerá, essencialmente, da rotação de dipolos. Por outro lado, à medida que a mobilidade e a concentração de íons aumentam, o aquecimento por radiação micro-ondas 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 líquidos polares (ácidos minerais, solventes orgânicos, reagentes e misturas aquosas), produzindo calor e acelerando as reações químicas, mas, também, por algumas moléculas da amostra; em menor extensão, ocorre absorção de radiação pelos materiais dos frascos, onde a amostra está contida e por superfícies que, idealmente, não se desejaria aquecer durante a irradiação.

Em termos de segurança, a radiação micro-ondas 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, periodicidade de exposição etc. A exposição à radiação de fornos de micro-ondas domésticos ou de laboratório é limitada a 5 mW cm^{-2} a uma distância de 5 cm de qualquer superfície do sistema. Os fabricantes devem informar

o projeto e controle de qualidade dos produtos, incluindo medidas de segurança quanto à radiação e acidentes, além de informar qualquer defeito no produto que represente risco da incidência de radiação aos seres humanos.

10.3. INSTRUMENTAÇÃO

10.3.1. Aspectos gerais

Desde a primeira aplicação da radiação micro-ondas para o preparo de amostras, a instrumentação para esse fim vem sendo constantemente aprimorada. Atualmente, há equipamentos com aquecimento por radiação micro-ondas que utilizam frascos abertos e fechados, principalmente para decomposições em batelada. Sistemas para decomposições em fluxo são, normalmente, desenvolvidos a partir da associação de instrumentos de laboratório para uma aplicação específica.¹⁵⁻²⁰ Muitos desses sistemas estão descritos em detalhes em livros^{3,13,14,21} e artigos de revisão²²⁻²⁵ e serão discutidos com mais ênfase ao longo deste capítulo. Na Tabela 10.4 estão apresentados alguns dos principais fabricantes de fornos de radiação micro-ondas para aplicações analíticas em laboratórios.

Os sistemas com aquecimento por radiação micro-ondas podem ser classificados como monomodo, multimodo e multimodo direcionado (Figura 10.9). Os sistemas monomodo permitem a formação de ondas estacionárias que possuem a mesma amplitude, mas oscilam em diferentes direções.²⁶ Esses sistemas permitem uma elevada taxa de aquecimento porque a amostra é sempre disposta nos antinós do campo, onde a intensidade da radiação micro-ondas é mais alta. Como, geralmente, uma cavidade pequena é usada, somente um frasco de decomposição pode ser irradiado por vez.

Os sistemas multimodo liberam a radiação micro-ondas em uma cavidade, podendo ser usados múltiplos frascos de decomposição. Devido ao tamanho da cavidade, as taxas de aquecimento e resfriamento são menores que nos sistemas monomodo. Apesar disso, esses equipamentos são os mais usados, especialmente para os sistemas com frascos fechados de decomposição. Os sistemas híbridos (sistema multimodo direcionado), que incluem a combinação dos sistemas monomodo e multimodo permitem a irradiação mais homogênea em uma cavidade bastante compacta. Esse modo híbrido resulta em elevadas taxas de aquecimento e de res-

Tabela 10.4. Fabricantes de fornos para decomposição de amostras assistida por radiação micro-ondas.

Fabricantes	Equipamentos
Anton Paar GmbH	Sistemas monomodo, multimodo e multimodo direcionado para fornos com cavidade para decomposições por via úmida em frascos fechados, sistema de evaporação e concentração de amostras, decomposições por via úmida combinada com radiação ultravioleta e combustão iniciada por radiação micro-ondas.
Berghof Products / Instruments GmbH	Sistemas multimodo para fornos com cavidade usando frascos fechados para decomposição por via úmida.
CEM Corporation	Sistemas monomodo e multimodo de decomposições por via úmida em frascos abertos e frascos fechados, sistema de evaporação e concentração de amostras, sistema de decomposição em sistema aberto (mufla).
Milestone	Sistemas multimodo para decomposições por via úmida em frascos fechados, sistema de decomposição por via seca em sistema aberto (mufla), sistema de evaporação e concentração de amostras, sistema de câmara única de reação para decomposições em alta pressão e temperatura.
PreeKem Scientific Instruments	Sistemas multimodo para fornos com cavidade e frascos fechados de decomposição.
Questron Technologies	Sistemas multimodo para fornos com cavidade e frascos fechados de decomposição.
SCP Science	Sistemas monomodo e multimodo para fornos com cavidade e frascos fechados de decomposição.
Sineo Microwave Chemistry Technology	Sistemas multimodo para fornos com cavidade e frascos fechados de decomposição.

friamento (características dos sistemas monomodo) combinadas com a capacidade de processamento de diversos frascos de decomposição (típica dos sistemas multimodo).

10.3.2. Fornos de radiação micro-ondas

Equipamentos multimodo (com cavidade) para fins analíticos possuem, fundamentalmente, seis componentes (Figura 10.10):

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

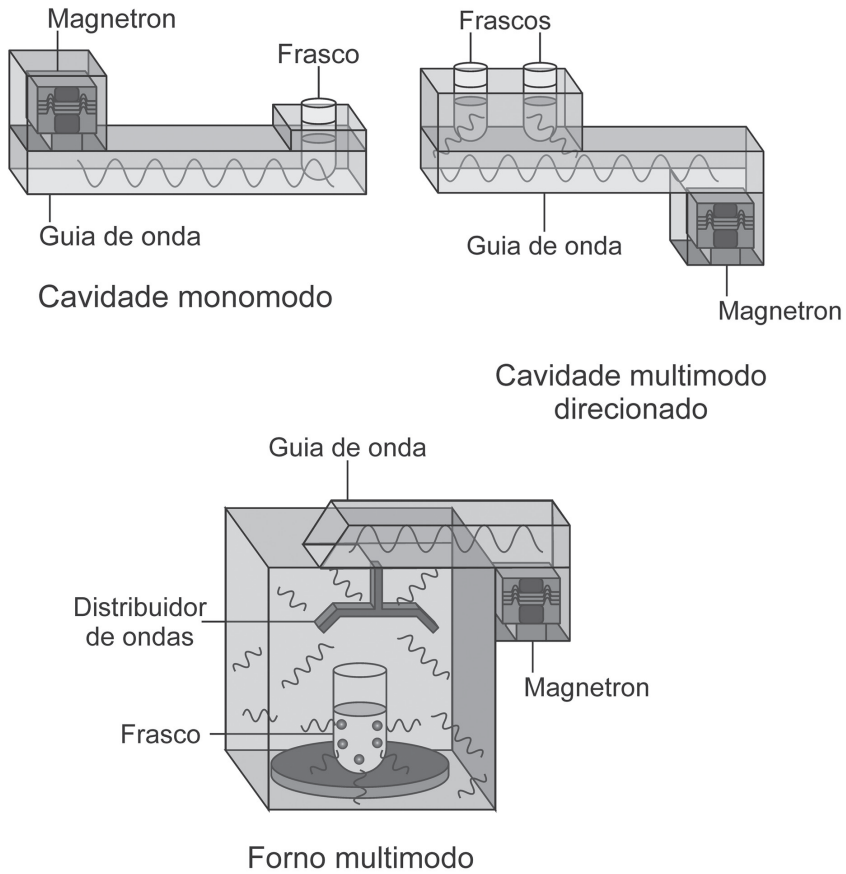


Figura 10.9. Modos de aplicação da radiação micro-ondas. Adaptada com permissão da Anton Paar GmbH.

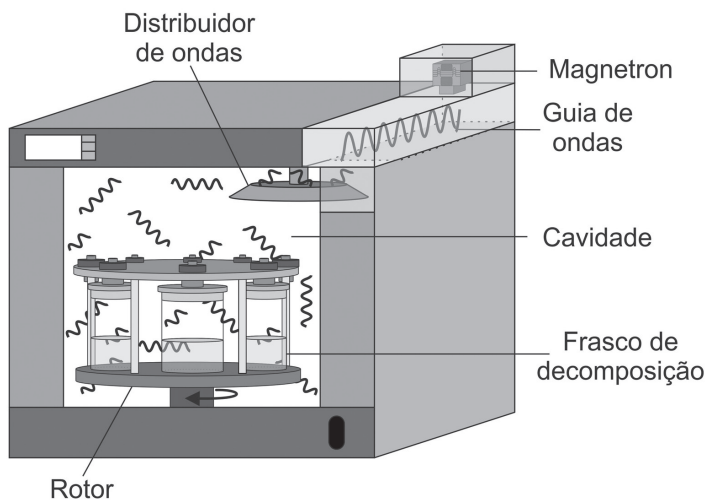


Figura 10.10. Representação esquemática de um forno multimodo, mostrando frascos de decomposição em um rotor, sob ação de radiação micro-ondas espalhada por um refletor rotatório.

A radiação produzida pelo magnetron é transportada através do guia de ondas para a cavidade, onde é dispersa pelo distribuidor em direções específicas, que permitem uma maior irradiação da zona próxima ao centro da cavidade. A bandeja rotatória permite exposição mais homogênea e reprodutível das amostras à radiação, dependendo do projeto do forno. Existem fornos que operam com dois magnetrons, garantindo maior homogeneidade e intensidade na transferência de energia para cada frasco de decomposição. O número de frascos varia dependendo do fabricante e, em alguns casos, rotores com até 48 frascos podem ser utilizados. Um fabricante oferece um modelo que emprega sistema de decomposição com circulação forçada de ar junto às paredes dos vasos de reação favorecendo, assim, o gradiente de temperatura entre a base e a parte superior do frasco. Dessa forma, maximiza-se o retorno dos vapores gerados, após aquecimento, para a solução, garantindo-se o refluxo da solução no frasco, que permanece absorvendo a radiação micro-ondas durante todo o ciclo de aquecimento. Adicionalmente, o processo de ventilação forçada favorece a etapa de arrefecimento após o ciclo de aquecimento. No caso de acidentes com vazamento de vapores ácidos, o processo de ventilação auxilia na remoção dos vapores do interior da cavidade do equipamento.

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 cátodo com um ânodo oco, que possui uma série de cavidades de ressonância organizadas em uma geometria cilíndrica. Próximo ao cátodo desse tubo é gerado um campo magnético. Quando se aplica uma alta voltagem no cátodo, elétrons são liberados e migram em direção ao ânodo, que entram em ressonância sob a influência do campo magnético. Nessas condições, os elétrons cedem energia com frequência fixa ou variável. Todos os instrumentos para decomposição de amostras possuem 1 ou 2 magnetrons, que geram micro-ondas com uma frequência fixa de 2450 MHz. Cabe ressaltar que a eficiência de conversão da energia elétrica consumida com a radiação micro-ondas é de 60 a 70% para os fornos convencionais (entre 600 e 1400 W).

Em fornos de micro-ondas domésticos, a potência de radiação emitida pelo magnetron é, normalmente, controlada mediante a fixação de ciclos de operação de forma descontínua. Esses “ciclos de trabalho” definem a relação de tempo no qual o magnetron permanece ativo ou inativo (modo pulsante). No caso dos

fornos de radiação micro-ondas utilizados em laboratório, esses geralmente trabalham no modo contínuo de irradiação e, conseqüentemente, permitem a variação da potência do magnetron sem interrupção de irradiação. A eficiência na produção de radiação micro-ondas de um magnetron é afetada, principalmente, pelo superaquecimento do mesmo. O retorno das ondas ao seu ponto de origem por reflexão é uma das principais causas do superaquecimento. Em equipamentos modernos esse inconveniente não se constitui em uma limitação séria, em função do guia de ondas e dos dissipadores existentes na cavidade para distribuição da radiação.

Embora o princípio de aquecimento por radiação micro-ondas seja o mesmo, independentemente do sistema ser monomodo ou multimodo, cada instrumento apresenta particularidades de acordo com o domínio tecnológico de cada fabricante.

Alguns equipamentos possuem um sistema óptico de medição de temperatura e pressão (Berghof, modelo *Speedwave Four*). Nesse caso, a temperatura é medida por meio de um sensor que opera na região do infravermelho médio (transparente ao quartzo e TFM®-PTFE). Assim, os dados de temperatura correspondem, com exatidão, à temperatura da mistura reacional, independente da temperatura do frasco. Para a medição de pressão um feixe de luz polarizada incide sobre um dispositivo de vidro, que se desloca por ação da pressão, desviando o feixe de luz em relação ao sistema de detecção posicionado na lateral da cavidade do equipamento. Cabe ressaltar que esse equipamento monitora, simultaneamente, os dados de temperatura e pressão para cada frasco de forma indireta, sem que seja necessário utilizar sondas de imersão (*probes*) ou frasco de referência (Figura 10.11).

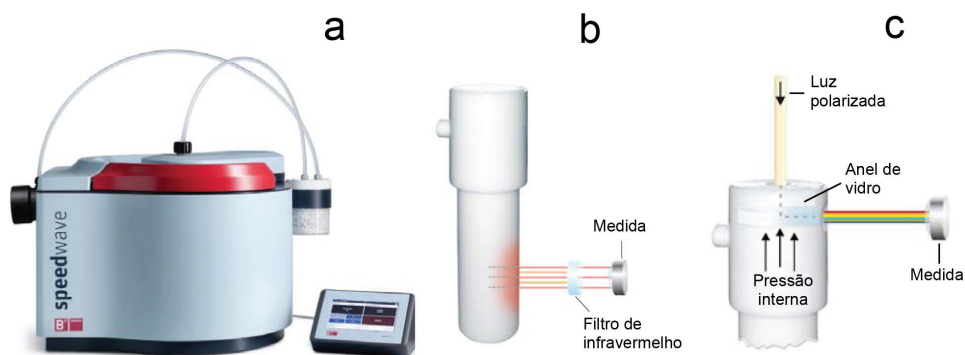


Figura 10.11. (a) Forno de micro-ondas com sistema simultâneo de medição de (b) temperatura e (c) de pressão (Berghof, modelo *Speedwave*). Reproduzida com permissão de Berghof Products / Instruments GmbH.

Há, também, um forno de micro-ondas que utiliza um sistema monomodo que permite um ciclo de decomposição completo em tempo reduzido (< 10 min). Além disso, esse sistema possui um auto-amostrador com até 48 posições, que opera de forma automatizada e permite a programação de aquecimento individual de acordo com o tipo de amostra (CEM Corporation, sistema *Discover SP-D*). O sistema conta com um dispositivo que é capaz de remover o excesso de subprodutos gasosos sem que ocorra a perda de elementos voláteis. Esse sistema é equipado com um sensor de pressão de alta sensibilidade que permite o alívio do excesso de pressão sem que haja a necessidade de interromper o ciclo de aquecimento. De acordo com o fabricante, com esse sistema é possível decompor até 2 g de amostra em frascos individuais de 35 mL (Figura 10.12).

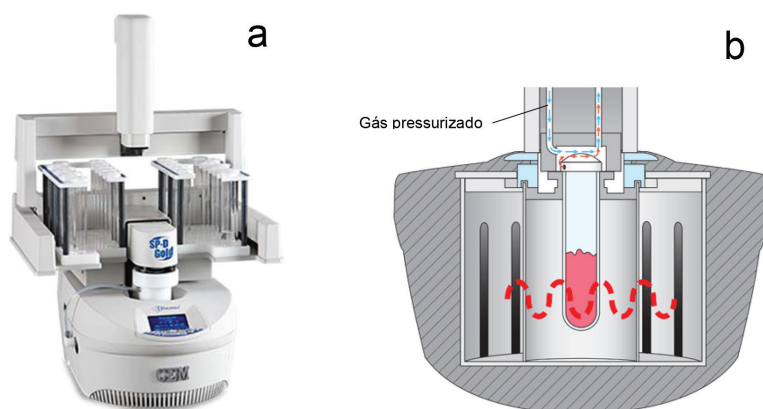


Figura 10.12. (a) Forno de micro-ondas, sistema monomodo com (b) dispositivo de alívio de pressão durante a decomposição (CEM Corporation, modelo *Discover SP-D*). Reproduzida com permissão.

Recentemente, foi desenvolvido um sistema multimodo assistido por radiação micro-ondas (Milestone, modelo *Ethos Up*) equipado com acessório para conexão *online* e monitoramento remoto dos parâmetros reacionais do ciclo de aquecimento empregando dispositivos móveis (celulares e/ou tablets). O dispositivo permite acesso a uma biblioteca de aplicações, bem como suporte *online* para atender aos usuários. O sistema também conta com um dispositivo de segurança de abertura e fechamento dos frascos (sistema *Vent-and-reseal*) que permite o alívio da pressão excedente sem que ocorra projeção da amostra. Esse sistema atua paralelamente aos sensores de pressão e temperatura, sendo de fundamental importância na decomposição de amostras que resultem em reações muito exotérmicas (Figura 10.13). Adicionalmente, esse sistema permite um resfriamento rápido (180 °C

para 40 °C em 10 min). Dois novos rotores foram projetados para uso com o Ethos UP possibilitando atingir elevada eficiência de digestão para grande número de amostras simultaneamente digeridas. Um desses rotores, denominado SK-15, contém 15 frascos reacionais de TFM com volumes de 100 mL, sendo aplicável para todos os tipos de amostras. O outro rotor, MAXI-44, contém 44 frascos reacionais construídos com esse mesmo material e mesmo volume, sendo preferencialmente aplicável para amostras ambientais e com alto conteúdo de compostos orgânicos. Ambos os rotores são totalmente compatíveis com os procedimentos recomendados pela Agência Ambiental Norte-Americana, tais como US EPA 3015, 3051 e 3052. Os frascos reacionais são equipados com dispositivos de alívio de pressão e autofechamento, o que proporciona alto nível de segurança. Ressalta-se ainda que também são disponíveis frascos secundários de quartzo de alta pureza ou TFM (do inglês, *inserts*) para digestões de menores massas de amostras com menores volumes de reagentes e, conseqüentemente, menores fatores de diluição. O Ethos UP é equipado com uma câmera no interior da cavidade e uma janela lateral transparente que possibilitam a visualização de eventual escape de gases durante o processo de digestão.

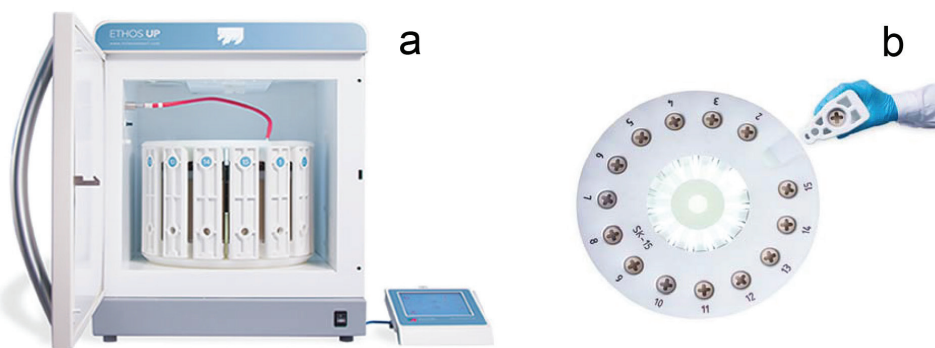


Figura 10.13. (a) Forno de micro-ondas, sistema multimodo, com dispositivo de alívio de pressão durante a decomposição e (b) manuseio e fixação dos frascos de maneira individualizada (Milestone, modelo *Ethos Up*). Reproduzida com permissão da Milestone Srl.

Outro sistema, recentemente disponibilizado comercialmente, combina algumas características dos sistemas de aquecimento com aplicação da radiação micro-ondas em monomodo e multimodo (Anton Paar, modelo *Multiwave Go* com sistema DMC, *Directed Multimode Cavity*) em um modelo compacto e com um rotor relativamente leve, de 5 kg (Figura 10.14). Esse sistema opera com frascos de PTFE-TFM e pode ser operado com apenas um frasco (sem a necessidade de balan-

ceamento do rotor com os demais frascos). Assim, as micro-ondas são direcionadas para um frasco como se fosse um sistema monomodo e, como em um sistema multimodo, até 12 amostras podem ser decompostas simultaneamente. O sistema usa apenas um magnetron e, de maneira similar a outros sistemas comerciais, permite a depressurização controlada em cada frasco durante o aquecimento. Possui, também, um sistema de resfriamento rápido, permitindo a diminuição da temperatura de 180 para 70 °C em menos de 8 min.

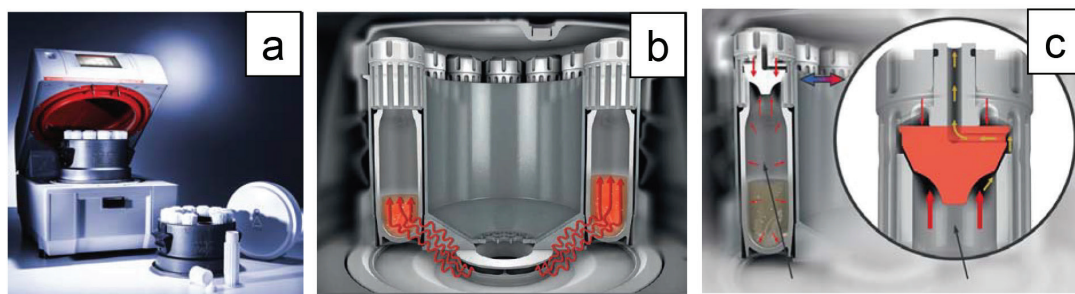


Figura 10.14. (a) Sistema para decomposição com radiação micro-ondas em cavidade com (b) dispositivo multimodo direcionado e (c) sistema de alívio de pressão durante a decomposição (Anton Paar GmbH, modelo *Multiwave Go* com sistema DMC - *Directed Multimode Cavity*). Reproduzida com permissão.

10.3.3. Recipientes para decomposição

Os frascos empregados para a decomposição assistida por radiação micro-ondas 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, PFA e TFM[®]. Os materiais mais usados são o PFA e TFM[®] por apresentarem melhor desempenho que o PTFE. A deformação mecânica dos frascos de decomposição de PTFE é considerada desprezível, quando são utilizadas temperaturas menores que 240 °C. Acima desse valor a deformação aumenta com a temperatura, tornando mais difícil manter os frascos vedados. Outro aspecto que levou ao desenvolvimento do PFA e do TFM[®] consiste no fato do PTFE ser um material relativamente poroso. 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, normalmente, não ultrapasse 260 °C.

A temperatura de fusão do TFM[®] situa-se entre 320 e 340 °C e a máxima temperatura operacional é de 300 °C. O TFM[®] é recomendado pelos fabricantes dos fornos mais modernos, quando se pretende trabalhar com temperaturas mais altas, mas não é recomendável exposição muito longa (>20 min) a essa temperatura. Mesmo assim, convém salientar que, como a vida útil do revestimento interno diminui com o emprego de temperaturas elevadas, recomenda-se não ultrapassar 260 °C. Para contornar essa limitação, há fornos de radiação micro-ondas que empregam frascos de quartzo que permitem o uso de condições mais drásticas de temperatura e pressão. Nesse 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 esse tipo de frasco, em geral, maior eficiência de decomposição é obtida, comparativamente aos frascos de PTFE ou TFM[®]. No entanto, cuidados devem ser observados em relação ao tipo de material digerido, que podem riscar e danificar as paredes dos frascos de quartzo (por exemplo, amostras de plantas com altos teores de sílica e solos).

De um modo geral, os frascos de decomposição para fornos de micro-ondas possuem volumes internos que variam de 25 a 120 mL, podendo ser equipados com sensores de pressão e temperatura, individuais ou coletivos, podendo ser de vários tipos:

- com circulação de ar (Figuras 10.15 e 10.16)
- com válvula de alívio (Figuras 10.17 e 10.18).
- com membrana de ruptura (Figura 10.19)

Uma maneira geral de classificar os frascos de decomposição se baseia na possibilidade ou não do alívio de pressão excedente durante o ciclo de aquecimento. Um frasco com membrana de ruptura (*non-reclosing type*) permanece aberto após a ruptura da membrana. Nesse caso, a tampa do frasco possui uma membrana que rompe imediatamente quando a pressão excede um determinado limite. A principal desvantagem desse sistema consiste no fato de que a membrana sofre desgaste sucessivo, devendo ser substituída periodicamente. Outra alternativa são os frascos com abertura momentânea da válvula (*reclosing type*), que permitem o alívio da pressão excedente sem que seja preciso interromper por completo o ciclo de aquecimento. Em ambos os casos, o alívio de pressão tem como finalidade evitar que danos de maior proporção possam atingir os frascos, rotor e cavidade, como no caso de uma explosão.

Esse tipo de artifício garante a operacionalidade do sistema com maior segurança. Esses modelos de frascos representam três gerações de desenvolvimentos sucessivos na

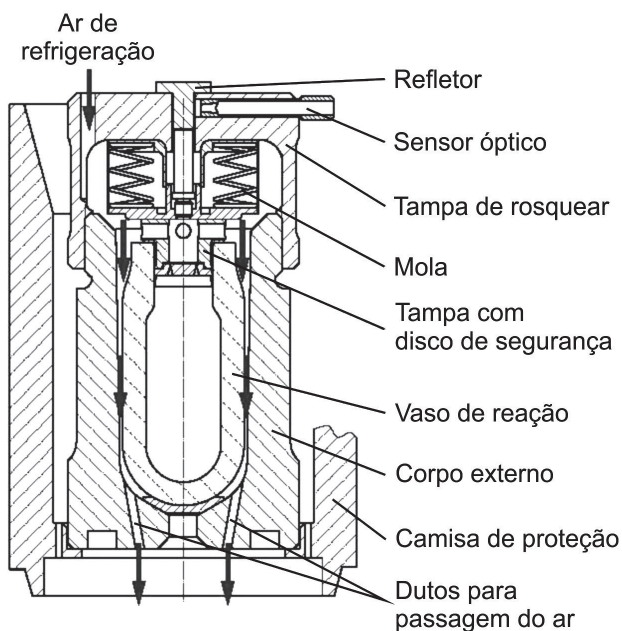


Figura 10.15. Corte transversal de um frasco de decomposição com vaso de reação refrigerado a ar modelo PMD. Reproduzida com permissão da Anton Paar GmbH.

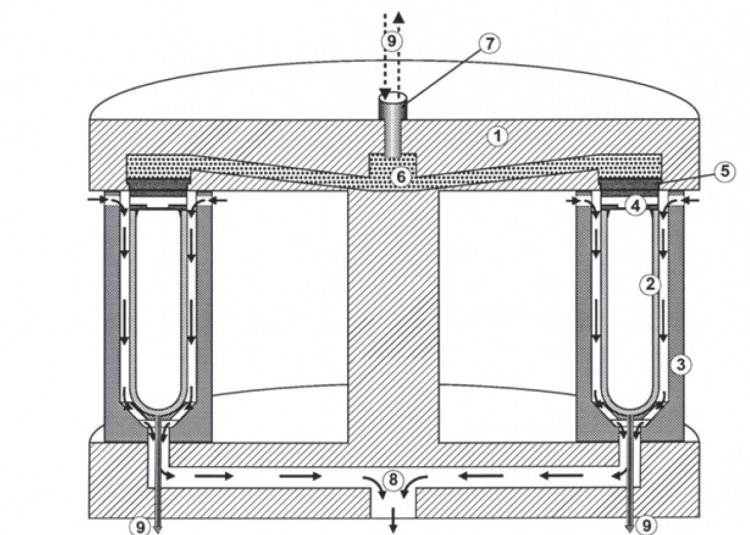


Figura 10.16. Corte transversal de rotor de forno de micro-ondas com refrigeração a ar e sistema de segurança do tipo pistão: 1 = rotor; 2 = frasco de decomposição; 3 = copo externo de proteção; 4 = tampa de PTFE; 5 = pistão; 6 = óleo de silicone; 7 = transdutor de pressão; 8 = ar frio; 9 = transmissor de infravermelho para dados de pressão e temperatura (Multiwave 3000®). Reproduzida com permissão da Anton Paar GmbH.

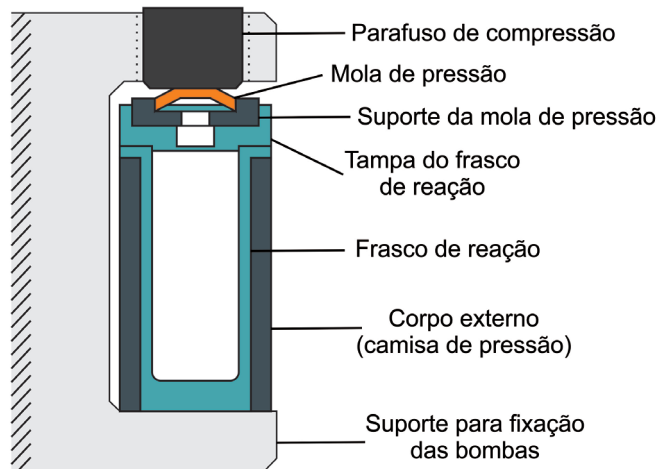


Figura 10.17. Frasco de decomposição com sistema de alívio. Reproduzida com permissão da Milestone Srl.

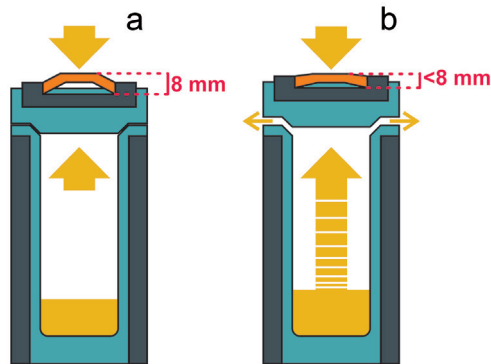


Figura 10.18. Ilustração da abertura de sistema de alívio quando a pressão interna excede a pressão tolerada pelo sistema: (a) tampa fechada, (b) tampa aberta. Reproduzida com permissão da Milestone Srl.

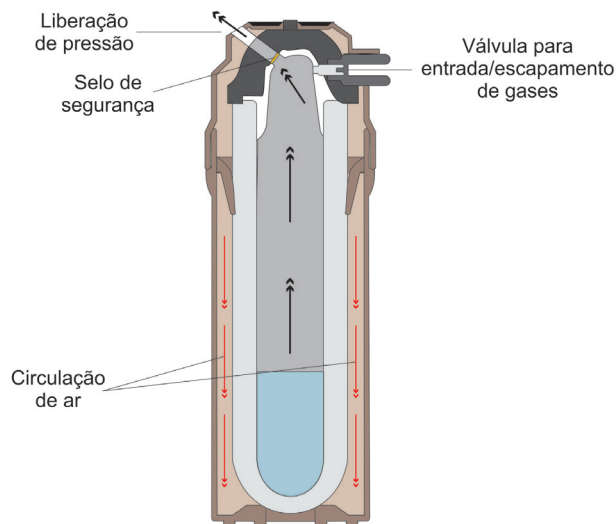


Figura 10.19. Frasco de digestão com membrana de ruptura. Reproduzida com permissão da Anton Paar GmbH.

área. Os frascos e demais dispositivos de segurança são as principais diferenças entre um forno de radiação micro-ondas para laboratório e aqueles para uso doméstico.

O uso de recipientes fechados no aquecimento assistido por radiação micro-ondas tem sido recomendado nos casos em que é preciso aumentar a temperatura para a completa decomposição da matriz e, principalmente, quando se pretende determinar componentes voláteis. Em geral, as vantagens preconizadas para decomposições assistidas por radiação micro-ondas em frascos fechados são semelhantes àquelas mencionadas para os sistemas fechados de alta pressão com aquecimento condutivo (bombas de decomposição), quando comparados aos sistemas abertos:

- a) Maior eficiência na decomposição devido ao uso de temperaturas superiores às temperaturas de ebulição dos ácidos;
- b) Risco reduzido de perdas de analitos por volatilização;
- c) Risco reduzido de contaminações devidas ao ambiente de trabalho;
- d) Menor consumo de reagentes.

Entre as desvantagens inerentes aos sistemas fechados encontra-se a limitação para digerir massas de amostra tão elevadas quanto em sistemas abertos. A pressão interna que se desenvolve dentro do frasco depende da pressão de vapor do ácido empregado e da pressão resultante dos produtos gasosos gerados nas reações de decomposição. No caso de materiais orgânicos, sabe-se que o CO_2 é o principal produto gasoso gerado, com pressão parcial proporcional à massa de carbono na amostra. Por exemplo, se as decomposições forem feitas com 10 mL de HNO_3 em recipiente de 100 mL a 250 °C, recomenda-se, no máximo, 250 mg de fígado bovino, estimando-se uma pressão interna no frasco de 60 bar. Deve-se lembrar que pressões muito elevadas poderão ser observadas, utilizando-se somente ácido ou mesmo água dentro do frasco fechado, porque as pressões de vapor do ácido ou da água aumentam consideravelmente com a temperatura (Capítulo 9). Por exemplo, a pressão desenvolvida por 10 mL de HCl 36% 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 elevadas poderão ser empregadas, diluindo-se ou diminuindo-se a quantidade de ácido.

Outra limitação refere-se à impossibilidade da decomposição de amostras com características diferentes em um mesmo ciclo de aquecimento, porque muitos equipamentos permitem o monitoramento indireto da decomposição em todos os

frascos, utilizando-se apenas um frasco de referência com sensores de temperatura e/ou de pressão. Essa limitação pode ser contornada com a utilização de sistemas com câmara única de reação (tipo autoclave aquecida por radiação micro-ondas), o qual será discutido posteriormente.

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 elevadas pressões. Os primeiros frascos comerciais eram feitos inteiramente de PTFE, que suportavam, no máximo, 7 bar de pressão; alguns fabricantes consideravam 20 bar como “alta pressão”. Gradativamente, os frascos de decomposição foram reprojctados e, atualmente, possuem um corpo externo feito com material também transparente à radiação micro-ondas e de altíssima resistência mecânica, podendo suportar pressões de até 150 bar. Do ponto de vista operacional, utilizam-se pressões menores que 150 bar. Os frascos de reação de PFA ou TFM[®] possuem paredes relativamente finas e se ajustam no interior deste corpo externo.

Como 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 radiação micro-ondas deve levar em conta 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 de monitoramento remoto.

Geralmente, os equipamentos atuais são equipados com sensores de pressão e de temperatura que garantem a segurança operacional em sistemas fechados. A temperatura e a pressão máximas durante o aquecimento são limitadas pela reação envolvida, massa de amostra, reagentes, dimensões do frasco e programa de aquecimento. Por isso, os equipamentos são equipados com dispositivos eletrônicos que correlacionam a potência irradiada com os dados de pressão e temperatura. Dessa forma, mesmo que o operador selecione um programa de aquecimento que seja capaz de gerar valores de pressão e temperatura que excedam os valores máximos permitidos, o controle instrumental da taxa de aquecimento identifica esse aumento abrupto e reduz automaticamente a potência de micro-ondas irradiada.

A representação gráfica dos dados de pressão e temperatura *versus* potência de micro-ondas irradiada é mostrada na Figura 10.20. Usualmente, os equipamentos comerciais utilizados em laboratórios permitem o monitoramento desse tipo de informação durante todo o ciclo de aquecimento.

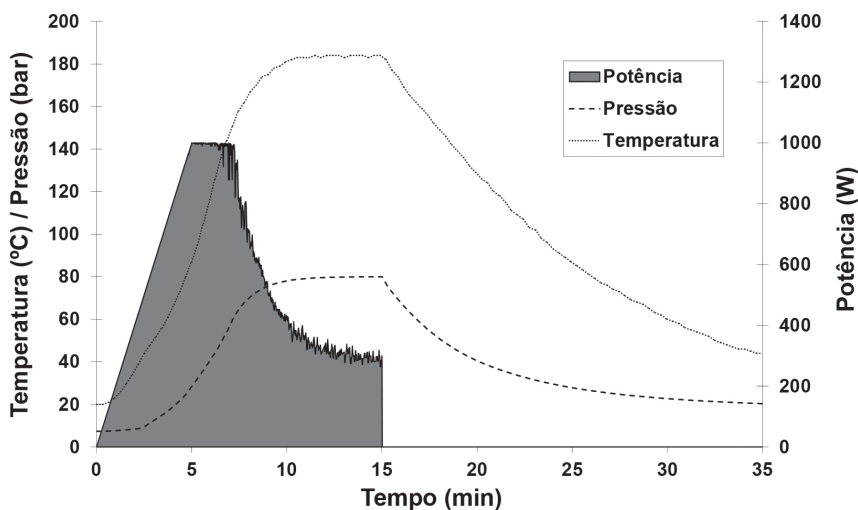


Figura 10.20. Dados de potência, pressão e temperatura extraídos durante um ciclo de aquecimento para decomposição de 500 mg de leite em pó integral com adição de 6 mL de 14 mol L⁻¹ HNO₃. Programa de aquecimento: (i) 1000 W por 10 min (rampa de 5 min.); (ii) 0 W por 20 min.

10.3.4. Sistemas de decomposição com câmara única de reação assistidos por radiação micro-ondas

Sistemas fechados de decomposição aquecidos por radiação micro-ondas com câmara única de reação (SRC, *single reaction chamber*) foram inicialmente propostos pela Milestone (modelos UltraWAVE® e UltraCLAVE®) e, mais recentemente, pela Anton Paar (Multiwave 7000®). Os frascos com as amostras e reagente(s) são introduzidos automaticamente na câmara única de reação, previamente abastecida com uma solução levemente ácida (e.g. 130 mL de água + 5 mL de HNO₃ concentrado no UltraWAVE) e, então, a câmara é fechada, pressurizada com um gás inerte (N₂ ou Ar) e aquecida com radiação micro-ondas (Figura 10.21). Nesses sistemas, a câmara de reação atua como cavidade para a radiação micro-ondas, onde é introduzido um conjunto com frascos de vidro, de quartzo ou de TFM com tampas de PTFE.^{17,27} A pressurização da câmara de reação (usualmente com 40 bar de N₂) possibilita realizar decomposições com pressões e temperaturas de

199 bar e 300 °C, respectivamente. Isso previne a projeção da mistura reacional e riscos de contaminação cruzada. Durante a irradiação e após a decomposição, a câmara é refrigerada com água e a exaustão permanece acionada para a completa remoção dos vapores eventualmente gerados no interior do sistema. O arrefecimento também é recomendado durante a decomposição, diminuindo a temperatura exterior da câmara. O volume da câmara de reação pode ser de 1,0 L (UltraWAVE e Multiwave 7000) ou 4,1 L (UltraCLAVE). Dependendo do tamanho da câmara, podem ser decompostas, simultaneamente, até 77 amostras por ciclo (por exemplo, com frascos de 10 mL no UltraCLAVE). É possível decompor massas de amostras mais elevadas, comparando-se com outros sistemas de decomposição que operam com frascos fechados. Além disso, é importante mencionar que, diferentemente de outros sistemas e sob as condições mencionadas, é possível digerir eficientemente e de maneira segura amostras com características químicas bastante distintas, empregando-se um mesmo programa de aquecimento.^{17,27,28}

No caso do UltraWAVE, que possibilita a operação com 4, 5, 8, 15, 19, 22 e até 26 frascos, dependendo do número e do volume dos frascos, podem-se digerir massas mais elevadas de amostras (por exemplo, porções amostradas de até 5 g quando se utilizam 4 frascos simultaneamente). A pressurização da SRC permite trabalhar com frascos sem tampas especiais, o que facilita acentuadamente as etapas de manipulação das amostras, possibilitando, inclusive, a aplicação do conceito de procedimento de digestão em frasco único, que evita transferências dos digeridos e, dessa forma, possibilita um controle mais efetivo do branco e um aumento da frequência analítica. Conforme apresentado na Figura 10.21d, a sequência de operação do UltraWAVE é mecanizada e envolve reduzida participação do operador.

O Multiwave 7000 possibilita a operação com 5, 6, 9, 18 e até 24 frascos, onde até 4 g de amostra podem ser digeridas quando forem utilizados 5 frascos. Além dos frascos com as tampas de PTFE-TFM, estão disponíveis frascos selados com tampas de quartzo (pressão inicial de 65 bar), que permitem a utilização de qualquer ácido ou mistura ácida para a digestão. Este equipamento possui, ainda, sistema de agitação com barras magnéticas, que facilita a homogeneização.

Esta tecnologia que incorpora o conceito de câmara única de reação e tem sido usada para a decomposição de uma variedade de amostras como insumos farmacêuticos,²⁹ polímeros,³⁰ petróleo³¹ e alimentos.^{28,32} Massas de 500 mg a 1000 mg foram eficientemente decompostas usando HNO₃ concentrado ou somente H₂O₂.

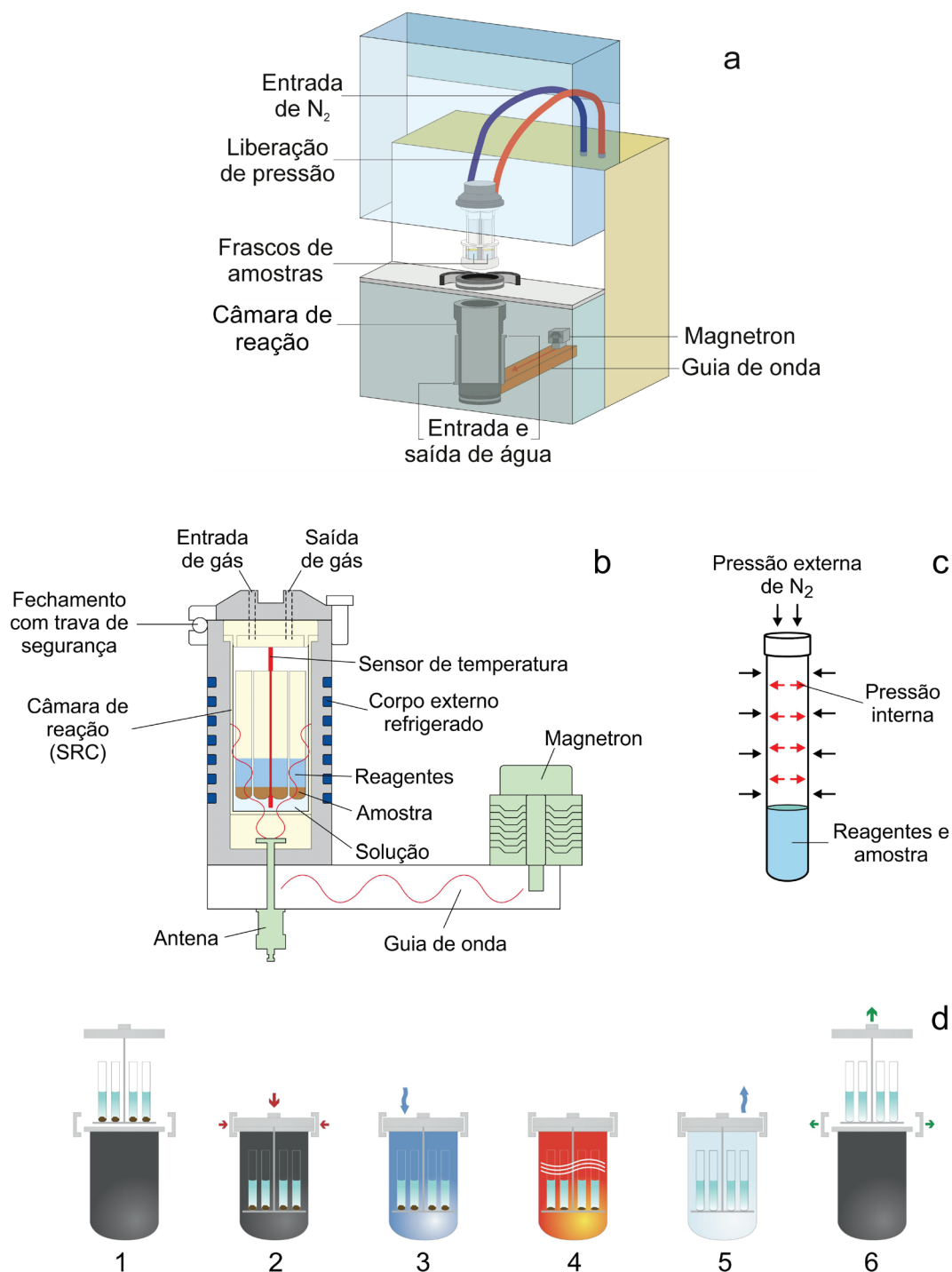


Figura 10.21. (a) Sistema com câmara única de reação e aquecimento assistido por radiação micro-ondas, (b) corte esquemático do *UltraWAVE*, (c) detalhe do frasco e do equilíbrio de pressão, (d) sequência operacional: 1-Introdução dos frascos na câmara única de reação; 2-fechamento; 3-pressurização; 4-irradiação; 5-despressurização; 6-retirada dos frascos. Reproduzida com permissão da Milestone Srl.

10.3.5. Sistemas de decomposição com radiação micro-ondas focalizadas (monomodo)

Em sistemas com frascos pressurizados é possível a decomposição utilizando-se somente ácido nítrico, principalmente para as amostras orgânicas, com a possibilidade de se usar até 48 frascos de decomposição simultaneamente. Não obstante, uma das maiores desvantagens dos sistemas fechados é a limitação associada à massa das amostras. 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 aumentar o risco de explosão. Além disso, no caso de frascos fechados, existe a necessidade de resfriamento e despressurização dos frascos para a adição de reagentes durante o ciclo de aquecimento.

Sistemas de decomposição de amostras que empregam radiação micro-ondas focalizadas possibilitam um grande número de aplicações. As decomposições são feitas com frascos sob pressão atmosférica, com a utilização de condensadores resfriados a ar ou água. 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 possui um condensador, com entrada para a adição de reagentes, adaptado à extremidade superior, de forma a restringir a contaminação pelo ar externo. Esse sistema proporciona 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 com micro-ondas focalizadas, 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 à irradiação. Segundo diversos autores, a região para condensação e refluxo seria a razão para evitar ou minimizar as perdas por volatilização, apesar desse aspecto ainda ser controverso na literatura. Entretanto, há trabalhos que demonstraram recuperações totais de Hg,³³ As,³⁴ e Pb, Cd, Cu e Zn.³⁵

Sistemas de condensação de vapores resfriados por circulação de ar ou água (chamados de condensadores ou dedos-frios) podem ser adaptados na parte superior dos frascos de digestão em sistemas abertos com aquecimento condutivo convencional, de modo a evitar a perda de reagentes ou analitos voláteis. Contudo, apesar desses dispositivos minimizarem as perdas de ácidos, o uso de condensadores não altera a eficiência de digestão, pois a temperatura de ebulição dos ácidos não é afetada pelos mesmos, quando o aquecimento é realizado em sistemas convencionais, como bloco digestores.³⁶ Por outro lado, em sistemas de decomposição com radiação focalizada há o efeito de superaquecimento (*superheating*). Nesse caso, os ácidos atingem temperaturas ligeiramente superiores ao ponto de ebulição, podendo afetar a eficiência de decomposição.

Sistemas com radiação micro-ondas focalizadas (monomodo) oferecem a possibilidade de se trabalhar, simultaneamente, com mais de um frasco de decomposição com um único guia de ondas. A Figura 10.22 mostra uma representação de dois sistemas, um com tubo único de decomposição e outro com dois tubos de decomposição. Há, no mercado, um sistema comercial que possui controle de temperatura em cada um dos tubos e a capacidade para processar amostras com diferentes programas de decomposição, incluindo adição automática de reagente(s), útil para várias aplicações. Também, pode-se utilizar um magnetron independente por tubo ou, ainda, efetuar a decomposição sequencialmente, 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 (Figura 10.23).

A potência do forno micro-ondas com radiação focalizada varia de 200 a 300 W para cada frasco de decomposição. É importante lembrar que a radiação micro-ondas está confinada em um guia de ondas com dimensões reduzidas (*ca.* 109 x 54 mm ou 86 x 43 mm) em conformidade com a IEC (*International Electrotechnical Commission*). Nesse caso, mesmo que se empreguem potências da ordem de 200 W, ocorrerá maior transferência de energia às amostras e, conseqüentemente, maior eficiência de aquecimento em comparação aos sistemas de decomposição por cavidade (multimodo), com dimensões aproximadas de 30 x 30 x 30 cm.³⁷ De acordo com o fabricante, um aumento de eficiência de até 10 vezes na interação

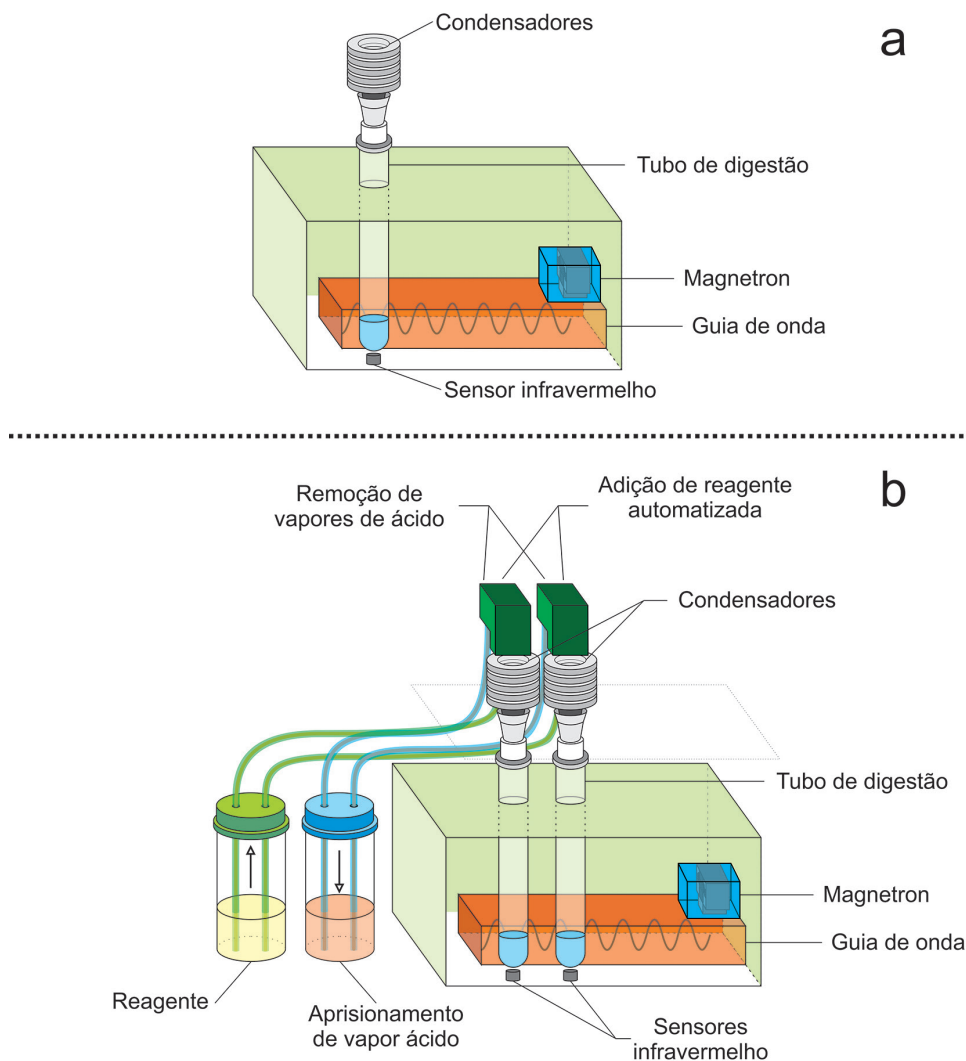


Figura 10.22. Representação de sistema de decomposição por via úmida “aberto” com aquecimento micro-ondas com radiação focalizada: (a) frasco posicionado no guia de ondas e (b) frascos posicionados lateralmente ao guia de ondas.

da amostra com a radiação micro-ondas pode ser obtido no sistema com radiação focalizada, quando comparado com os fornos com cavidade.

Decomposições realizadas nos fornos com radiação focalizada podem ser feitas com o emprego de H_2SO_4 , cujo uso é limitado, além de perigoso, nos frascos de decomposição fechados, tendo em vista o elevado ponto de ebulição deste ácido (aproximadamente $340\text{ }^\circ\text{C}$).

Além de não apresentarem problemas associados ao aumento de pressão, da possibilidade de utilização de até 10 g de amostra e da adição de reagentes em

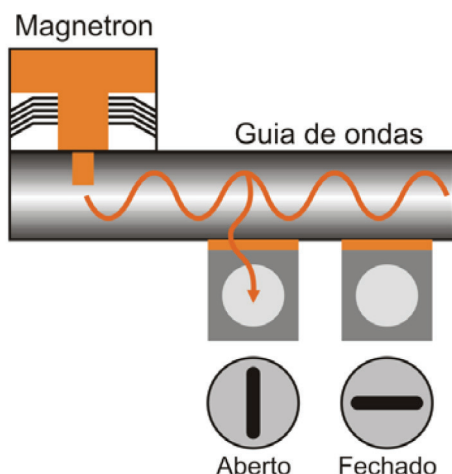


Figura 10.23. Esquema da distribuição de micro-ondas com radiação focalizada para digestões em dois tubos independentes (vista de topo) em equipamento com um único magnetron. Adaptada de CEM *Star Technology*.³⁸

qualquer estágio do processo de decomposição, os sistemas de decomposição assistidos por micro-ondas com radiação focalizada também apresentam a possibilidade de se levar uma mistura reagente até a secura, de forma rápida e eficiente. Isso é de particular interesse para a remoção de HF (atentar para o uso de frasco adequado) após a decomposição de amostras geológicas. Ainda, a evaporação dos reagentes pode ser importante para reduzir a acidez final dos digeridos e evitar problemas na etapa de determinação. Contudo, é necessário tomar cuidado com perdas dos analitos por volatilização. O monitoramento da temperatura é possível, bem como seu controle, podendo-se estabelecer programas pré-definidos, após a calibração do equipamento. Além disso, a incidência da radiação micro-ondas em baixas potências possibilita a aceleração da lixiviação de compostos organometálicos, sem afetar a ligação metal-carbono ou, ainda, a extração de compostos orgânicos.³⁷

A principal dificuldade da decomposição empregando micro-ondas com radiação focalizada é a distribuição não uniforme da radiação entre todos os tubos, quando as decomposições são simultâneas, além da elevada concentração ácida das amostras após a decomposição.³⁹ O primeiro aspecto não é tão crítico, pois o controle da liberação da radiação micro-ondas para cada tubo de decomposição baseia-se na temperatura do frasco de reação, que é monitorada com sensor de infravermelho. Por outro lado, a concentração ácida é usualmente alta, especialmente quando se utilizam grandes volumes de ácido sulfúrico para aumentar a temperatura da mistura reagente. Esse problema pode ser contornado alterando-se a ope-

ração do sistema. Visando aumentar a aplicabilidade, diferentes estratégias foram propostas, como a decomposição ácida em fase vapor,⁴⁰⁻⁴² a decomposição com o uso de sistemas em fluxo⁴³ e a adição de amostras ao ácido pré-aquecido.^{37,44,45} Essas estratégias serão discutidas com mais detalhes a seguir.

A decomposição em sistema aberto assistida por micro-ondas com radiação focalizada foi proposta, também, para a extração de alguns elementos e compostos organometálicos visando à especiação de Se em urina,⁴⁶ Sn em sedimentos,⁴⁷ Hg em peixes⁴⁸ e As em cogumelos comestíveis.⁴⁹ Outras aplicações encontradas na literatura referem-se à decomposição de amostras para determinação de Hg em cosméticos,⁵⁰ de Se em suplementos nutricionais e xampus⁵¹ e de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn em cinzas de incineração.⁵²

Alguns equipamentos como o “*Discover System*” (CEM Corporation, USA), originalmente desenvolvidos para síntese orgânica, podem também ser empregados para o preparo de amostras. O sistema de operação desse equipamento também se baseia no emprego da radiação focalizada diretamente na amostra selecionada e individualmente processada, mas que permite que as amostras sejam processadas sequencialmente, após cada ciclo do programa de aquecimento. As condições de reação são reproduzíveis e perfeitamente controladas, podendo-se operar com pressões de 25 atm.¹⁶

10.4 APLICAÇÕES E TENDÊNCIAS

A decomposição de amostras em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas tem se mostrado como um processo mais rápido, eficiente e seguro. Particularmente, o uso de recipientes fechados minimiza as possibilidades de contaminação e diminui o número e quantidade de reagentes necessários para converter a amostra em uma solução, tornando-a adequada para a determinação dos elementos 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, pode ser decomposta em sistemas assistidos por radiação micro-ondas. Em geral, diversos métodos são oferecidos pelos 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 micro-ondas (Capítulo 2).

A existência no mercado de vários fabricantes de fornos de micro-ondas, projetados especificamente para uso em laboratório, é uma indicação do sucesso desse tipo de aplicação. Os equipamentos vêm sendo constantemente aperfeiçoados, visando decomposições com eficiência, rapidez e segurança. Além dos equipamentos com 6 a 15 frascos, que trabalham sob altas pressões (100 bar), também existem alternativas para operar com até 48 frascos, geralmente de média pressão (30 bar), e que apresentam diferentes configurações e alternativas de segurança.

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 bar de pressão. Além do aumento da frequência analítica, esses frascos são ideais para aplicações com quantidade de amostras limitadas, pois perdas são evitadas, além de se utilizar reduzido volume de reagentes, sendo que o fator de diluição também é otimizado. Esses acessórios são um bom atrativo para uso em análises de rotina, quando um grande número de amostras deve ser processado diariamente, tanto como alternativa aos blocos digestores com aquecimento convencional, como nos casos em que o volume necessário para todas as determinações for igualmente pequeno.

O sistema de decomposição por via úmida assistido por radiação micro-ondas em atmosfera de oxigênio foi recentemente proposto para a decomposição de amostras com altos teores de matéria orgânica. Esse procedimento baseia-se na regeneração do ácido nítrico por meio da oxidação dos seus produtos de decomposição na fase de vapor com a subsequente absorção na fase líquida. Dessa forma, ácido nítrico diluído (2 mol L⁻¹) pode ser empregado para a decomposição da matéria orgânica na presença de ar atmosférico, peróxido de hidrogênio ou gás oxigênio. As principais vantagens estão associadas ao aumento da eficiência de decomposição em sistema fechado e na redução da quantidade de reagentes químicos empregados na etapa de decomposição. Mais detalhes do mecanismo de regeneração e aplicações para diversos tipos de amostras serão posteriormente abordados.

Apesar das características positivas já apresentadas, a decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado possui limitações, principalmente para amostras complexas com altos teores de matéria orgânica como, por exemplo, petró-

leo, coque e polímeros. Nesses casos, muito frequentemente o teor de carbono orgânico residual após a decomposição é superior a 15%, podendo provocar interferências e comprometer a exatidão dos resultados analíticos. Como alternativa, os métodos baseados na decomposição por via úmida assistidos por radiação micro-ondas combinado com radiação ultravioleta e a combustão iniciada por radiação micro-ondas têm sido utilizados para promover elevada eficiência de decomposição em amostras complexas. Mais detalhes com relação a esses métodos são apresentados nos Capítulos 11 e 12. A seguir, serão descritas diversas estratégias que vêm sendo desenvolvidas para solucionar algumas limitações dos sistemas de decomposição empregando radiação micro-ondas por via úmida, de forma a atender uma gama maior de aplicações para diversas matrizes.

10.4.1. Radiação micro-ondas focalizada em frascos fechados

Um sistema de decomposição com frascos fechados foi desenvolvido por Matusiewicz⁵³ empregando micro-ondas com radiação focalizada como fonte de aquecimento. 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 diversos materiais orgânicos, utilizando-se apenas HNO₃, conforme estudos de Würfels *et al.*⁵⁴. O desempenho desse sistema foi avaliado para a decomposição de amostras botânicas, biológicas e geológicas por Levine *et al.*⁵⁵. O tempo necessário para a decomposição de amostras botânicas foi de cerca de 10 min, enquanto para amostras geológicas e biológicas foi de, aproximadamente, 15 min. Produtos orgânicos não-voláteis, normalmente presentes nas soluções decompostas por procedimentos convencionais, estão ausentes ou significativamente reduzidos quando esse sistema é empregado para a decomposição dessas matrizes.

Outra versão do sistema proposto por Matusiewicz⁵⁶ permite atingir temperaturas e pressões de até 320 °C e 130 bar e a decomposição de até seis amostras simultaneamente (Figura 10.24). Esse sistema foi utilizado para correlacionar o efeito da potência de radiação micro-ondas com a temperatura e a pressão em sistema fechado na decomposição de amostra biológica.⁵⁷ A única modificação em relação ao sistema anterior consistiu na inclusão de um sensor para indicar a potência refletida da radiação micro-ondas.

Em trabalho realizado em 1995, Légère e Salin⁵⁸ discutiram diversos procedimentos para a decomposição de amostras. Os autores propuseram um sistema de decomposição baseado no encapsulamento de amostras e na decomposição com

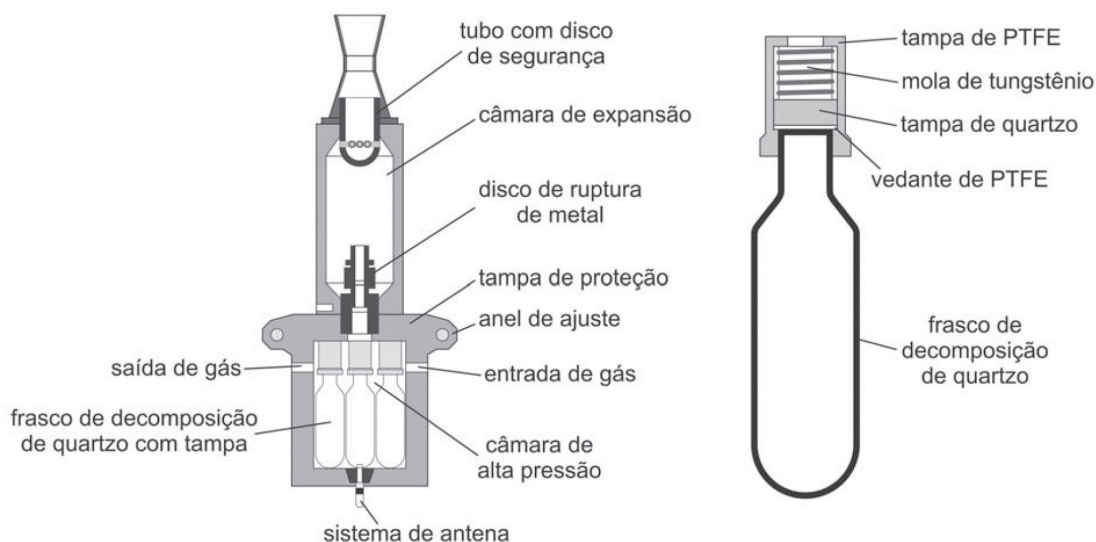


Figura 10.24. Sistema de decomposição com HNO₃ sob pressão a 320 °C com aquecimento por micro-ondas com radiação focalizada (HPA-FM) e frasco de decomposição de quartzo. Adaptada de Matusiewicz.⁵⁶

radiação micro-ondas sob pressão. A cápsula de 2 mL, feita de poliacrilamida e contendo a amostra, foi colocada em um tubo de PTFE-PFA (9,5 mm d.i.) em forma de “U” com válvulas para fechamento nas extremidades, suportando até 200 °C. A remoção da amostra decomposta foi feita com uma haste flexível de PTFE (a mesma empregada para a colocação da cápsula). Como o diâmetro interno do tubo é relativamente grande, não se observou seccionamento da amostra, pois as bolhas saem da solução com facilidade.

10.4.2. Uso de mini-frascos

As condições ótimas para a decomposição de amostras em análise de traços foram estabelecidas há várias décadas. Dentre essas condições, podem ser citados o emprego de uma relação favorável entre a quantidade de amostra e a superfície do recipiente, a diminuição do volume e uso de reagentes que possam ser facilmente purificados, e o trabalho em ambientes com classes de limpeza apropriadas. Em trabalhos mais recentes, essas recomendações foram confirmadas e, atualmente, os métodos analíticos requerem: (i) o emprego de pequenas quantidades de reagentes (de alto grau de pureza); (ii) a relação entre a superfície do frasco e a da amostra deve ser a menor possível; (iii) materiais inertes devem ser empregados como re-

recipientes; (iv) a facilidade de processamento de grande número de amostras; e (v) a miniaturização. Além disso, o uso de sistemas fechados é preferido e, em alguns casos, a matriz orgânica deve ser completamente decomposta, exceto para análises de especiação química.

Se todas as etapas do procedimento analítico, desde a pesagem da amostra, fossem conduzidas 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 análise final, os procedimentos poderiam ser feitos com facilidade, simplicidade e segurança.

De acordo com esses conceitos, Sperling⁵⁹ desenvolveu um procedimento para a decomposição de amostras ambientais e determinação de Cd por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS). A decomposição foi feita em frascos fechados de polipropileno (1,5 e 4 mL de capacidade), aquecidos a 70 °C por 12 h. O procedimento consistia na decomposição da amostra com mistura ácida (1 + 4 (v/v), H₂SO₄ + HNO₃) 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. Segundo o autor, com esse procedimento foi possível o processamento de um grande número de amostras e limites de detecção adequados, já que a amostra não foi excessivamente diluída durante o procedimento. Campos⁶⁰ adaptou esse procedimento para a decomposição de amostras de vegetais e determinação de Cd, Cu e Pb por GFAAS: até 5 mg de amostra + 50 µL de mistura sulfonítrica (1 + 3 (v/v), H₂SO₄ + HNO₃) e aquecimento em estufa a 80 °C por 12 h. O autor observou boa concordância entre os valores encontrados e aqueles certificados para Cd, Cu e Pb em CRMs.

Com base nesses trabalhos, Flores⁶¹ propôs a decomposição de amostras de erva-cidreira e fígado bovino empregando recipientes fechados de polipropileno (Figura 10.25) para as etapas de decomposição, diluição e de determinação (Cr e Cu por GFAAS e Se por HGAAS). A decomposição foi feita com 80 µL de ácido sulfúrico + 150 µL de ácido nítrico concentrados, com aquecimento em estufa ou em forno de micro-ondas doméstico, com prévia calibração da potência. A concordância entre os resultados encontrados e os valores certificados de materiais de referência variou de 86 a 98% para todos os elementos, empregando-se a decomposição em estufa. Com aquecimento promovido por radiação micro-ondas, as concordâncias variaram entre 95 e 98% para Cr e Cu, respectivamente. Para Se, com aquecimento por radiação micro-ondas, a concordância foi de 57% para fígado

bovino e 82% para farinha de arroz. Nesse caso, empregou-se o princípio do “*frasco único*” durante, praticamente, todo o procedimento.

Posteriormente, Flores *et al.*⁶² desenvolveram um procedimento para a determinação de As em cabelo empregando, também, uma estufa convencional e um forno de radiação micro-ondas doméstico para a decomposição em frascos de polipropileno fechados. A determinação de As em amostras biológicas por HGAAS é sujeita a problemas devido à dificuldade de decomposição de espécies orgânicas contendo As, que não são detectadas pelos sistemas convencionais. Para isso, agentes oxidantes fortes, aliados a sistemas pressurizados, precisam ser empregados. Demonstrou-se que procedimento foi 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, com eficiência comparável a de outros procedimentos descritos na literatura. Além disso, a facilidade de manuseio, o custo relativamente baixo e o fato de serem descartáveis tornam seu emprego atraente para análises de rotina. As possibilidades de contaminação também são minimizadas, pois os frascos só são abertos para diluição e para a análise das soluções.

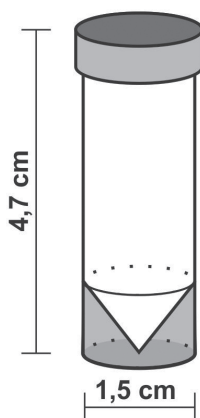


Figura 10.25. Minifrasco de polipropileno para decomposição de amostras biológicas.^{61,62}

10.4.3. Emprego de ácidos diluídos para o preparo de amostras assistido por radiação micro-ondas em sistema fechado

A maioria dos métodos de decomposição, que se baseiam na utilização de agentes oxidantes, foi desenvolvida durante o século XIX.^{63,64} Geralmente, esses métodos fazem uso de grandes quantidades de ácidos concentrados, uma característica possível-

mente herdada de procedimentos alquímicos.⁶⁵ Não obstante, como tem sido mostrado nesse livro, os métodos vêm sendo continuamente aprimorados, e, nessa seção, são descritos os desenvolvimentos que empregam menores quantidades de reagentes,^{66,67} aliando segurança, rapidez e eficiência.⁶⁵ Em parte, isso foi possível face aos avanços tecnológicos da instrumentação desenvolvida para decomposição de amostras, possibilitando a operação com segurança sob condições extremas de temperatura e pressão.^{64,68}

O uso de ácidos concentrados, apesar de necessário em muitas aplicações, sempre requer precauções para que a manipulação seja feita com segurança. Após a decomposição, geralmente é necessária uma etapa de diluição para que a determinação do(s) analito(s) seja possível; além do maior consumo de reagentes, são gerados grandes volumes de resíduo ácido em desacordo com os princípios da química verde, e os custos analíticos podem se tornar altos.^{69,70}

Assim, soluções diluídas de HNO_3 vêm sendo utilizadas para decomposição de amostras orgânicas e, apesar de apresentarem menor poder oxidante, não comprometem a eficiência de decomposição.⁶⁹⁻⁷² Tal possibilidade é dependente de uma série de reações que ocorrem durante a oxidação da matéria orgânica, as quais resultam na regeneração *in situ* do HNO_3 , como representado na Figura 10.26. Essas reações dependem da presença de O_2 na atmosfera interna do frasco de reação e do gradiente de temperatura ao longo do frasco reacional.^{3,71,73} Esses fatores com-

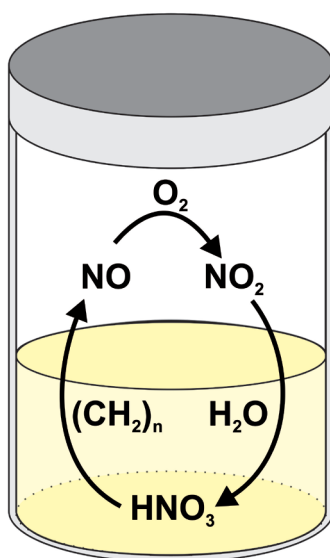
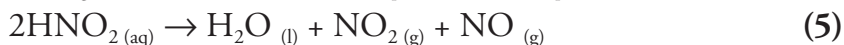
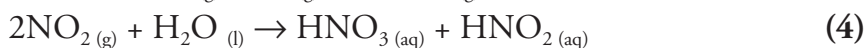
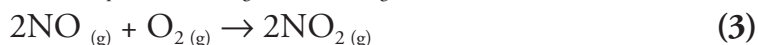
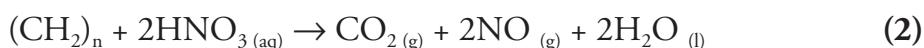


Figura 10.26. Representação de um frasco fechado com as reações de regeneração do HNO_3 na presença de O_2 . Somente as espécies diretamente relacionadas com a regeneração do HNO_3 foram evidenciadas; $(\text{CH}_2)_n$ representa o material orgânico.

binados possibilitam a regeneração do ácido e, conseqüentemente, a manutenção da eficiência de decomposição quando soluções diluídas são utilizadas.

As reações que resultam na regeneração do HNO_3 e, dessa forma, na possibilidade de utilização de menores quantidades desse reagente, são apresentadas nas Equações de 2 a 5. Com base nessas reações é possível planejar estratégias que permitam aumentar a extensão da oxidação da matéria orgânica, mesmo com a utilização de reagentes cada vez mais diluídos.

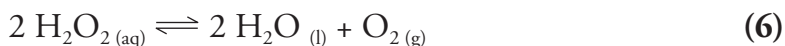


Após o início da oxidação da matéria orgânica, a regeneração do HNO_3 promove um novo ciclo reacional, que permanece efetivo enquanto duas condições forem simultaneamente obedecidas:^{74,75} (i) a existência de material orgânico passível de oxidação da amostra que está sendo decomposta, resultando na geração de $\text{NO}(\text{g})$ (Equação 2); e, (ii) presença de gás oxigênio no frasco reacional para aumentar a formação de NO_2 (Equação 3). Conseqüentemente, o NO_2 formado pela oxidação do NO é absorvido na solução. Então, um processo de desproporcionamento resulta na formação de HNO_3 e HNO_2 (Equação 4). O HNO_2 formado se decompõe em NO_2 e NO (Equação 5), enquanto HNO_3 reiniciará o ciclo de oxidação da matéria orgânica, conforme descrito na Equação 2.⁷⁰⁻⁷² Com base nesse pressuposto, a regeneração do HNO_3 pode ser intensificada quando quantidade suficiente de O_2 estiver presente na fase gasosa do frasco reacional, enquanto houver material orgânico a ser digerido.

A fonte de O_2 mais simples e barata é o ar atmosférico, o qual contém aproximadamente 21% (v/v)⁶ de oxigênio. Com base nessa perspectiva, a regeneração do HNO_3 pode ocorrer em qualquer sistema fechado,^{69,71,72} desde que atmosfera inerte não seja utilizada.⁷⁶ A limitação passa a ser a quantidade de O_2 disponível, a qual depende do tamanho do frasco reacional e do volume da fase gasosa.⁷⁶ Dessa forma, amparados na compreensão do mecanismo de regeneração do HNO_3 , bem como pelo avanço instrumental, estratégias para intensificar a reação de regeneração do HNO_3 tornaram-se possíveis, como a pressurização dos frascos reacionais com O_2 e a utilização de H_2O_2 como reagente auxiliar.^{77,78}

Em trabalhos pioneiros fez-se a avaliação de sistemas pressurizados com O₂ (até 20 bar) para possibilitar a utilização de soluções diluídas de HNO₃ e alguns estudos selecionados são apresentados na Tabela 10.5. Como resultado, até 500 mg de material biológico (leite em pó integral, leite em pó desnatado, proteína de leite, fígado bovino e músculo bovino)^{77,79} ou botânico (folhas de pessegueiro, folhas de oliveira, orégano e acículas de pinheiro)⁸⁰ foram digeridos com soluções diluídas de HNO₃ (2 a 3 mol L⁻¹, respectivamente). Deve-se ressaltar que nas mesmas condições reacionais, porém sem pressurização com O₂, a mínima concentração de HNO₃ que permitiu uma digestão eficiente foi de 7 mol L⁻¹.^{77,79,80}

Cabe aqui mencionar que a modificação da fase gasosa do meio reacional depende do tipo de frasco utilizado. Esse inconveniente acaba sendo uma limitação prática⁷⁶ pois, como nem todo sistema de decomposição permite a etapa de pressurização, essa possibilidade fica limitada à instrumentação disponível. Não obstante, como fonte alternativa de O₂ pode-se utilizar o H₂O₂, como apresentado na Equação 6.⁸¹ Apesar de apresentar algumas desvantagens, principalmente relacionadas a sua pureza para alguns elementos, o H₂O₂ apresenta vantagens quando comparado ao O₂. A mais notável é a facilidade de manipulação e possibilidade de utilização em qualquer sistema de decomposição, permitindo a utilização de soluções diluídas de HNO₃, mesmo em sistemas que não foram especificamente desenhados para permitir etapa de pressurização. Além disso, o H₂O₂ é um reagente de grande disponibilidade, frequentemente associado ao uso de HNO₃ em procedimentos de digestão^{64,69,82}, e sua decomposição resulta em água e O₂, produtos que não interferem nos métodos de determinação.



Além de atuar como fonte de O₂, o H₂O₂ possui outras vantagens que contribuem para manutenção da eficiência de decomposição, quando soluções diluídas de HNO₃ são utilizadas (Figura 10.27). O H₂O₂ atua como oxidante da matéria orgânica, contribuindo para melhorar a eficiência de decomposição.^{32,64,83} Além disso, o HNO₂, oriundo do desproporcionamento do NO₂ ao ser solubilizado (Equação 4), pode ser oxidado a HNO₃ na presença de H₂O₂^{7,84,85} contribuindo para a manutenção da concentração do HNO₃ e possibilitando o uso de soluções mais diluídas de HNO₃ para decomposição de amostras.

Tabela 10.5. Aplicações selecionadas de trabalhos com HNO₃ diluído.

Amostra	Reagentes	Analitos	Detecção	Ref.
Plantas usadas como forrageiras	250 mg de amostra; 2 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 1 mL de H ₂ O ₂ (30%)	Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S e Zn	ICP OES	69
Café em pó	250 mg de amostra; 7 mL de solução 3,5 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 1 mL de H ₂ O ₂ (30%)	Ba, Cu e P	ICP OES	71
Grão de soja; sangue bovino; músculo bovino e víscera bovina	200 mg de amostra; 2 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 1 mL de H ₂ O ₂ (30%)	Ca, Fe, K, Mg, P e Zn	ICP OES	72
Fígado e músculo bovino	500 mg de amostra; 6 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 5 bar de O ₂	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn	ICP OES	77
Leite em pó integral; leite em pó desnatado; proteína de leite	500 mg de amostra; 6 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 5 bar de O ₂	Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Pb e Zn	ICP OES	79
		Hg	ICP-MS	
Folhas de macieira, folhas de pessegueiro, acícula de pinho, folhas de oliveira e orégano	500 mg de amostra; 6 mL de solução 3 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 7,5 bar de O ₂	Al, Ca, Fe, K, Mg e Na	ICP OES	80
Leite em pó integral e fígado bovino	i) 500 mg de leite em pó integral: 6 mL de solução 1,0 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 3 mL de H ₂ O ₂ ii) 500 mg de fígado bovino: 6 mL de solução 1,5 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 2,5 mL de H ₂ O ₂	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na e Zn	ICP OES	78
		Ca, Co e Pb	ICP-MS	
Gordura animal, fígado bovino, grão de soja, leite em pó desnatado e integral, folhas de orégano e amido de batata	500 mg de amostra; 6 mL de solução 2 mol L ⁻¹ HNO ₃ e 7,5 bar de O ₂ . Resfriamento simultâneo de 190 m ³ h ⁻¹	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na e Zn	ICP OES	73

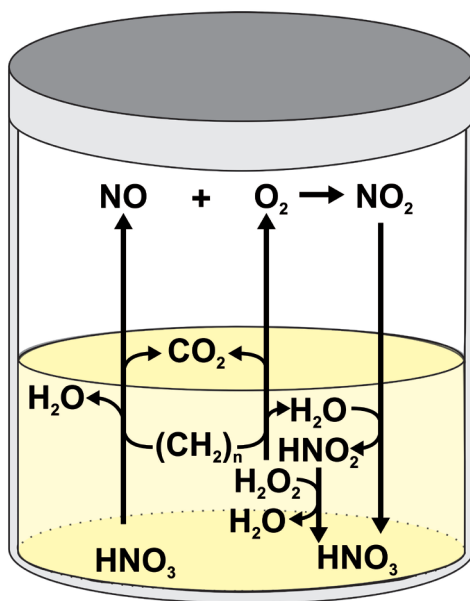


Figura 10.27. Representação de um frasco fechado com as reações de regeneração do HNO_3 na presença de H_2O_2 . Estão representadas as reações que envolvem H_2O_2 na oxidação da matéria orgânica, decomposição térmica e formação de O_2 e de oxidação de HNO_2 a HNO_3 .

Cuidados adicionais são necessários quando se utiliza H_2O_2 em sistemas fechados. A utilização do peróxido deve ser feita em quantidades gradativamente crescentes, uma vez que picos de pressão são observados próximos a $125\text{ }^\circ\text{C}$, devido à decomposição térmica desse reagente.³² Não obstante, a ação do H_2O_2 foi experimentalmente comprovada (Tabela 10.5),^{69,71,72,78,86} mas ainda não foi completamente elucidado qual dos mecanismos propostos é o predominante.

A disponibilidade de quantidade suficiente de O_2 no frasco reacional é o fator mais limitante da regeneração do ácido. Porém, as reações envolvidas apresentam uma dependência do aquecimento seletivo gerado pela radiação micro-ondas.⁷¹ A fase líquida, polar, apresentará um rápido aquecimento devido à interação da radiação micro-ondas, enquanto a fase gasosa e o frasco reacional (normalmente PTFE modificado ou quartzo) aquecerão por condução térmica. Essa diferença nos mecanismos de aquecimento resultará em um gradiente de temperatura ao longo do frasco reacional, sendo que a fase gasosa e as paredes do frasco reacional apresentarão temperaturas mais baixas que a mistura reacional.^{65,69,76}

Esse gradiente de temperatura, mais intenso no início do ciclo de aquecimento, é fundamental para assegurar a condensação do NO_2 (produto da oxidação

do NO) nas paredes do frasco de reação e o seu retorno para a mistura reacional na forma de HNO₃ (equação 4).⁷¹ Além disso, outras espécies em fase gasosa também condensarão, como vapor de água e de HNO₃, resultando em aumentos menos bruscos de pressão durante a etapa de aquecimento.⁸⁷ Assim, observa-se uma redução na pressão total do sistema, ocasionada pela redução da pressão parcial dos solventes utilizados (H₂O e HNO₃).^{68,88}

O aumento do gradiente de temperatura dos frascos de decomposição foi explorado para melhorar a eficiência de decomposição de amostras orgânicas com solução diluída de HNO₃ e pressurização com O₂ (Tabela 10.5).⁷³ Nesse estudo, os frascos reacionais foram resfriados externamente com ar (60, 125 e 190 m³ h⁻¹) durante o aquecimento por radiação micro-ondas. Observou-se que o aumento da vazão do ar resultou em um aumento do gradiente de temperatura entre as paredes do frasco (menor temperatura) e a mistura reacional (maior temperatura). Além disso, o frasco reacional apresentou um menor incremento de pressão quando foi submetido ao resfriamento externo simultâneo. Essa redução no incremento de pressão permitiu a irradiação de micro-ondas em potências maiores por mais tempo, aumentando, assim, a temperatura da fase líquida. Além dos menores teores de carbono residual (RCC), quando o gradiente de temperatura foi intensificado, a solução final apresentou maior acidez residual, evidenciando a regeneração do HNO₃.

O menor RCC e a maior acidez residual, observados com o aumento do gradiente de temperatura, reforçam a hipótese de que a regeneração do HNO₃ é dependente da taxa de condensação do NO₂. Ao se aumentar a taxa de condensação, com o aumento do gradiente de temperatura ao longo do frasco reacional, melhor eficiência de decomposição foi observada para amostras como gordura animal, fígado bovino, grãos de soja, leite em pó desnatado ou integral, folhas de orégano e amido de batata.

Os métodos de preparo de amostra vêm apresentando notável evolução, quer seja pelo avanço da instrumentação utilizada, quer seja pela melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na decomposição de amostras. A possibilidade de utilização de reagentes diluídos é um exemplo desses avanços. O esclarecimento das etapas reacionais envolvidas na oxidação da matéria orgânica, vem permitindo o desenvolvimento racional de métodos cada vez mais limpos, ambientalmente corretos e em atendimento aos preceitos da química verde.

É importante que, ao transferir a amostra para o frasco de decomposição, não fiquem sólidos nas paredes do frasco sem contato com a solução de decomposição.

Durante o aquecimento com radiação micro-ondas pode ocorrer o superaquecimento localizado (principalmente no caso de substâncias orgânicas que podem carbonizar) levando a riscos de danos às paredes do frasco ou de uma explosão no caso de sistemas pressurizados com oxigênio ou empregando elevados volumes de peróxido de hidrogênio (outros cuidados adicionais estão descritos no Capítulo 14).

10.4.4. Métodos alternativos de decomposição com micro-ondas com radiação focalizada em sistemas abertos e em fluxo

Alem dos métodos já descritos para diminuir a concentração ácida dos digeridos, a seguir são apresentadas estratégias alternativas, que podem ser usadas para o preparo de amostras biológicas com baixo consumo de reagentes, contribuindo para a diminuição do branco analítico, e proporcionando soluções com baixos valores de RCC.

10.4.4.1. Decomposição em fase vapor

A decomposição em fase vapor consiste na reação da amostra com uma atmosfera enriquecida por vapores ácidos obtidos a partir do aquecimento de ácido ou de mistura ácida. As condições de decomposição previnem a volatilização de contaminantes presentes nos ácidos e a decomposição ocorre com a condensação do vapor ácido sobre a amostra.⁸⁹ Assim, a decomposição da amostra é feita, simultaneamente, com a purificação do ácido, resultando na diminuição nos valores de brancos e no consumo de ácido.⁹⁰

Matusiewicz *et al.*⁹¹ foram os primeiros a utilizar a decomposição em fase vapor assistida por radiação micro-ondas. Outros sistemas foram propostos,^{92,93} sendo que a adição de uma pequena alíquota de água às amostras facilitou a absorção da radiação micro-ondas, possibilitando uma eficiente decomposição de amostras biológicas em, aproximadamente, 18 min.⁹²

A decomposição em fase vapor também foi adaptada a sistemas de decomposição por micro-ondas com radiação focalizada. Para isso, desenvolveu-se um suporte confeccionado em PTFE para 4 mini-frascos, que foi adaptado a um tubo de digestão de vidro (Figura 10.28) contendo uma solução de ácido nítrico,^{40,42} ou uma mistura dos ácidos nítrico e sulfúrico⁴¹, que é aquecida para a geração dos vapores ácidos.

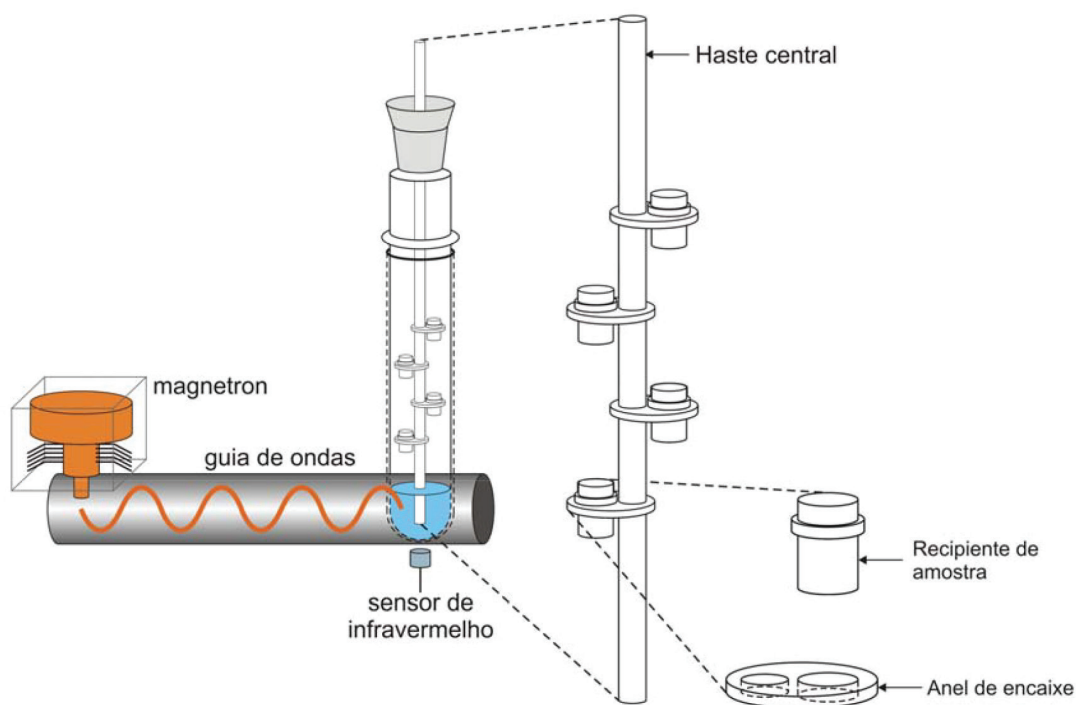
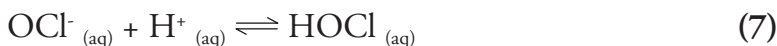


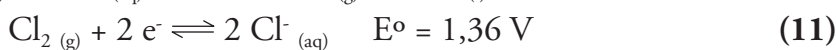
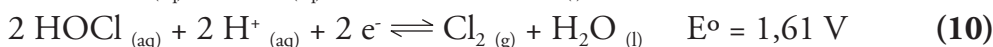
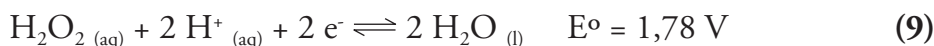
Figura 10.28. Sistema para decomposição de amostras em fase vapor assistida por micro-ondas com radiação focalizada utilizando-se mini-frascos de PTFE, com detalhes do suporte e do mini-frasco. Adaptada de Araújo *et al.*⁴⁰

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 (GFAAS), para a determinação dos analitos. Nesse caso, Fe e Co foram determinados com exatidão adequada. Visando maior aplicabilidade, frascos com maior volume interno possibilitaram a determinação de vários analitos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).⁴¹ 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 incidência da radiação micro-ondas), adicionou-se hipoclorito de sódio que, em meio ácido, forma o gás cloro, um agente oxidante bastante efetivo (equações 7 e 8):



Tanto o H_2O_2 quanto HOCl são oxidantes fortes em meio ácido (equações 9 e 10).⁹⁴ Porém, a decomposição de H_2O_2 forma somente moléculas de água como produto, enquanto que a decomposição de HOCl também forma Cl_2 , aumentando o poder oxidante (equação 11):



A escolha do melhor agente oxidante irá depender das características das amostras, tais como os teores de gordura e/ou de proteína.

10.4.4.2. Utilização de mini-frascos em sistema com radiação micro-ondas focalizada

Baseando-se no princípio do frasco único para execução de todo procedimento analítico, foi proposto um suporte de PTFE ao qual foram 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.⁹⁵ Esses frascos tiveram sua parte superior especialmente adaptada para a introdução da haste com as amostras (Figura 10.29)

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.⁹⁵

10.4.4.3. Adição gradual da amostra ao reagente pré-aquecido

O procedimento convencional de decomposição assistida por micro-ondas 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 efetivo, se a amostra for adicionada ao ácido ou mistura de ácidos

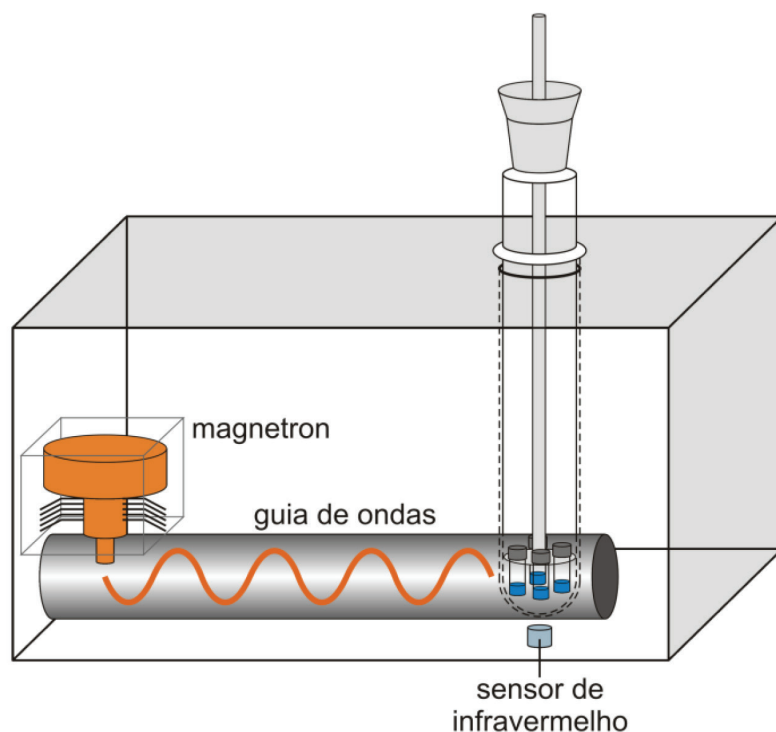


Figura 10.29. Posicionamento dos mini-frascos de PTFE para decomposição de amostras em forno micro-ondas com radiação focalizada. Adaptada de Oliveira *et al.*⁹⁶

previamente aquecidos, proporcionando uma decomposição em meio mais concentrado com relação ao reagente, ou seja, o ácido será menos diluído pela amostra do que no procedimento convencional.^{37,44,45}

Nessa 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, conseqüentemente, melhores limites de detecção.

O bom desempenho desse tipo de decomposição está relacionado, provavelmente, 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. Entretanto, 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 método aqui descrito, utilizou-se um sistema comercial, que conta com um acessório para a adição automática de reagentes de forma gradual e controlada, nesse caso empregado para a adição das amostras. Para se evitar a contaminação cruzada, deve ser utilizada uma etapa de limpeza entre as amostras. 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 HNO_3 + 1 mL H_2SO_4 , adicionando-se H_2O_2 nas etapas finais. Nessa avaliação, mesmo para a decomposição de uma quantidade de leite duas vezes maior, o volume dos ácidos utilizados foi reduzido de 10 para 3 mL (HNO_3) e de 3 para 1 mL (H_2SO_4). Com essa estratégia, a acidez final foi cerca de 2,4 vezes inferior ao método convencional e o RCC foi reduzido de 20% para 2%.⁴⁵

A mesma estratégia foi empregada para a decomposição de óleo diesel. Nesse caso, o consumo de ácidos concentrados para decompor 2 mL de óleo diesel, diminuiu de 19 mL HNO_3 + 10 mL H_2SO_4 para 5 mL HNO_3 + 1 mL H_2SO_4 . Consequentemente, esse procedimento concorre para que a solução final apresente menor acidez, viabiliza uma diluição menor antes das determinações e resulta em melhores limites de detecção.

Como alternativa para se contornar problemas relacionados às amostras viscosas, ou mesmo a contaminação entre amostras, propôs-se a adição das amostras previamente inseridas em cápsulas gelatinosas, vendidas em farmácias de manipulação.⁹⁷ A decomposição assistida por radiação micro-ondas empregando cápsulas foi originalmente proposta para introdução de amostras sólidas em sistemas mecanizados.⁵⁸ Massas equivalentes a 300 mg de óleo lubrificante foram pesadas diretamente nas cápsulas de gelatina, sendo que duas cápsulas foram adicionadas a uma mistura pré-aquecida contendo 4 mL HNO_3 + 3 mL H_2SO_4 , através do condensador do equipamento, com interrupção do programa de aquecimento. As cápsulas foram 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 de micro-ondas com radiação focalizada para a decomposição de óleo lubrificante, há uma redução nos volumes de ácido nítrico concentrado (de 19 para 7 mL) e de H_2SO_4 (de 10 para 3 mL), além de diminuição no RCC.

10.4.5. Sistemas de decomposição em fluxo

Os métodos assistidos por radiação micro-ondas em fluxo são, geralmente, configurados de maneira que se possa acoplar o método de decomposição com o método de determinação. Esses métodos apresentam algumas características interessantes, como a mecanização do processo de decomposição de amostras, aumento da frequência analítica (etapa de pré-tratamento interligada com a análise quantitativa) e maior segurança operacional, pois condições mais amenas de pressão e temperatura são normalmente empregadas. Adicionalmente, como a reação é realizada em fluxo, as dimensões do sistema são reduzidas e não há contato da mistura reacional com a atmosfera do laboratório. Essas duas últimas vantagens reduzem drasticamente os problemas relacionados à contaminação e contribuem para melhorar os limites de detecção. Esses sistemas podem ser associados a estações de controle automatizadas e operados de maneira remota.

Resumidamente, os procedimentos em fluxo são caracterizados pela condução e decomposição das amostras através de reatores tubulares, geralmente de PTFE, em regime de fluxo contínuo. Diferentemente dos sistemas em batelada, apenas amostras líquidas ou suspensões podem ser processadas nesse tipo de sistema. No entanto, sua principal vantagem está associada à redução significativa da manipulação da amostra, ou seja, a introdução da amostra, a adição de reagentes, os processos de decomposição, a diluição da solução resultante e, eventualmente, o transporte dessa solução até a unidade de detecção, são executados em fluxo contínuo, permitindo, ainda, o controle de forma automatizada. Também é possível operar esses sistemas com parada de fluxo, para aumentar o tempo de residência da amostra no interior do reator durante a irradiação com micro-ondas. De maneira geral, todas essas etapas são incluídas nos três estágios principais dos sistemas em fluxo: introdução da amostra, aquecimento e arrefecimento/desgaseificação.⁹⁸

No primeiro estágio, usualmente são definidas as proporções entre o volume de amostra e o volume dos reagentes. Adicionalmente, deve-se escolher um transportador adequado para a amostra, que seja capaz de garantir a limpeza da tubulação para evitar efeitos de memória. Na etapa de aquecimento, segundo estágio, a amostra, no interior de um reator tubular, interage com a radiação micro-ondas com limites impostos pela temperatura de ebulição do solvente, pressão máxima suportada e vazão do transportador, que define o tempo de residência da amostra sob

aquecimento. O terceiro estágio é destinado ao arrefecimento da solução e remoção dos gases oriundos do processo de decomposição, principalmente, CO_2 .⁹⁸

A primeira proposta para a utilização de decomposição de amostras assistida por radiação micro-ondas em sistemas por injeção em fluxo foi feita por Burguera *et al.*⁹⁹. Desde então, diferentes sistemas com acoplamento do tratamento da amostra (normalmente decomposição) em fluxo com o sistema de detecção foram desenvolvidos. Para isso, empregaram-se tanto fornos de uso doméstico,¹⁰⁰ quanto sistemas comerciais com radiação focalizada.^{101,102}

Como exemplo da aplicação aos sistemas com radiação micro-ondas focalizada, um sistema em fluxo foi utilizado por Fili *et al.*⁴³ para decomposição de suco de laranja, visando à determinação de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn por ICP OES. Um reator tubular helicoidal de PTFE de 4 m de comprimento e 1,6 mm de diâmetro interno foi posicionado no interior do frasco de vidro posicionado no guia de ondas de um sistema com micro-ondas focalizadas (Figura 10.30). Alíquotas de 500 μL de amostra e de 1000 μL de reagente (80% (v/v) HNO_3) foram misturadas por confluência e conduzidas para o reator helicoidal, utilizando ar como fluido transportador. Com o método proposto, o coeficiente de variação das medidas foi sempre inferior a 5% para cinco alíquotas da mesma amostra. Adicionalmente, os resultados foram concordantes a um nível de confiança de 95% com aqueles obtidos

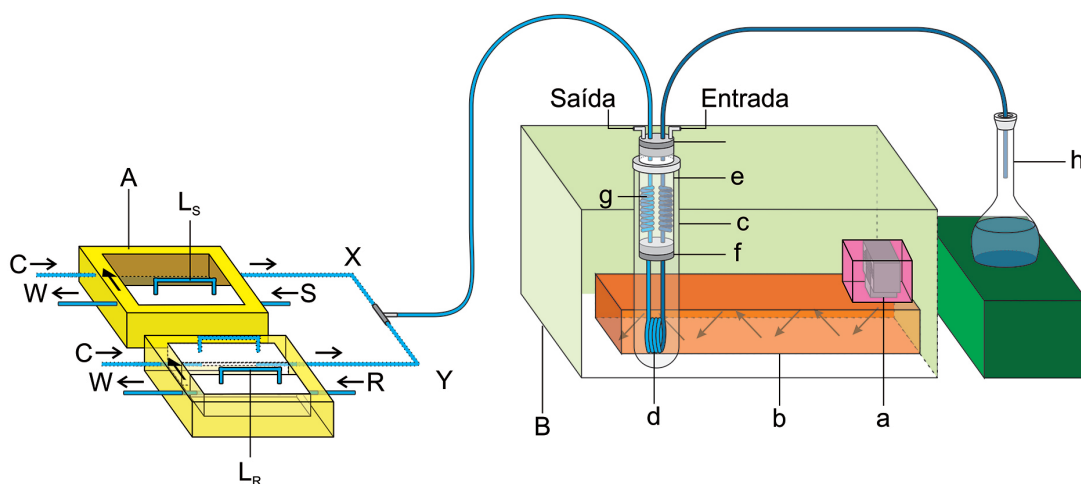


Figura 10.30. (A): diagrama do injetor-comutador; S: amostra; R: reagente; C: fluxo transportador ($3,0 \text{ mL min}^{-1}$); W: descarte; LS: alça de amostragem; LR: alça de reagente. (B): diagrama do sistema de decomposição em linha: a: magnetron; b: guia de ondas; c: frasco de vidro; d: bobina de PTFE; e: sistema para resfriamento em PVC; f: tampa de borracha; g: reator helicoidal de PTFE (5 cm); h: balão volumétrico (10 mL). Reprodução autorizada: Fili *et al.*⁴³

por decomposição total. Foi possível processar 12 amostras por hora, minimizando contaminações, consumo de reagentes e gerando pequena quantidade de resíduos.

Wiltsche *et al.*¹⁰³ desenvolveram um sistema de decomposição em fluxo a alta pressão, utilizando tubos capilares de PFA posicionados na cavidade de um forno de micro-ondas operando a 400 W. Os resultados iniciais indicaram que a eficiência de decomposição está associada ao tempo de residência da suspensão no interior da cavidade do forno de micro-ondas. Contudo, quando a vazão da suspensão foi reduzida para 0,5 mL min⁻¹ o tempo de análise aumentou de 10 para 40 min. Dessa forma, os autores utilizaram uma vazão intermediária (2 mL min⁻¹) de diferentes suspensões de amostras biológicas (1% (m/v)) preparadas em uma mistura de HNO₃, HCl e HF. Embora, a eficiência de decomposição não tenha sido elevada (RCC entre 11 e 40%), os resultados para vários elementos foram concordantes com os valores certificados dos materiais de referência, após a análise dos digeridos por ICP OES. Os resultados também foram concordantes, em um nível de confiança de 95%, com aqueles obtidos após decomposição em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas em batelada. Cabe destacar, que o procedimento é completamente automatizado e o baixo nível de contaminação foi associado à menor manipulação da amostra, bem como à redução do contato da solução com a atmosfera do laboratório e demais partes metálicas do sistema.

O sistema desenvolvido por Wiltsche *et al.*¹⁰³ foi aperfeiçoado e maior eficiência de digestão foi obtida com um reator tubular helicoidal de PFA com maior volume (13,5 mL) (Figura 10.31).^{104,105} Esse sistema possibilitou efetuar a decomposição sob pressão relativamente elevada (40 bar) e a estabilidade mecânica foi atingida mantendo-se o reator sob pressurização com nitrogênio em um recipiente fechado. Diversas amostras de tecidos animais e vegetais foram decompostas usando ácido nítrico ou uma mistura de ácido nítrico com ácido clorídrico e/ou ácido fluorídrico, sendo escolhida como condição de compromisso uma vazão de 5 mL min⁻¹ e potência de radiação micro-ondas de 500 W. Nessas condições o carbono residual para soluções modelo contendo 10 g L⁻¹ glicose e 9 g L⁻¹ glicina foi de 2,3 ± 0,5 e 37 ± 3 %, respectivamente. Esse sistema representa uma evolução com relação ao modelo anterior,¹⁰³ por exemplo, para uma solução contendo 25 g L⁻¹ glicose o teor de carbono residual foi 24 % para o sistema mais antigo¹⁰³ e 2 % para o sistema atual.¹⁰⁴ Para uma solução contendo 28 g L⁻¹ glicina, o teor de carbono residual diminuiu de *ca.* 90% para um valor ao redor de 20-40% dependendo das condições de digestão.

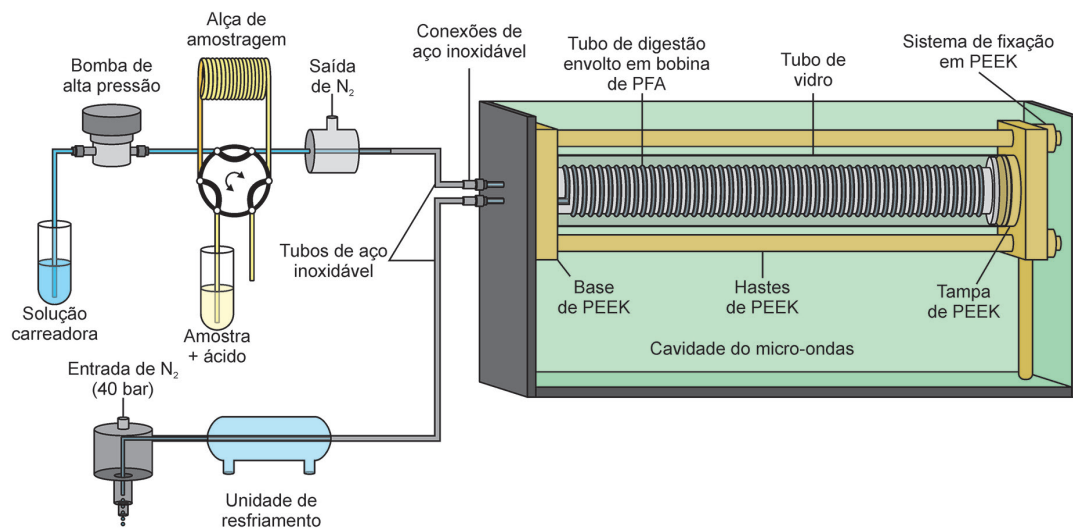


Figura 10.31. Sistema de decomposição em fluxo com reator de 13,5 mL: pressão interna até 40 bar; pressão externa > 50 bar. Adaptada de Marques *et al.*¹⁰⁴

Em outro trabalho, foi proposto um sistema em fluxo assistido por radiação micro-ondas para decomposição de efluentes e determinação de fósforo por espectrofotometria.¹⁰⁶ Válvulas solenoides foram conectadas a um computador para automatização do sistema. Após, a injeção da amostra juntamente com os reagentes, a mistura reacional foi conduzida para um reator posicionado no interior da cavidade de um forno de micro-ondas de uso doméstico. Embora parte do tratamento da amostra fosse realizado em fluxo, o reator com aquecimento assistido por radiação micro-ondas foi manuseado de modo descontínuo. Nas condições recomendadas, o sistema permitiu somente a determinação de fósforo total em águas; por outro lado, cabe informar que a taxa de conversão de fósforo, a partir de fosfatos condensados, não foi superior a 10%, mesmo com o aumento do tempo de aquecimento e adição de H_2SO_4 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

A principal limitação de sistemas de decomposição em fluxo está relacionada à dificuldade de introdução de amostras sólidas. Portanto, os sistemas são projetados para o processamento de amostras líquidas ou de suspensões, para evitar o bloqueio das válvulas de injeção por deposição de material particulado em linha. Há uma tendência para o desenvolvimento de sistemas em fluxo automatizados e/ou operados remotamente com o objetivo de aumentar a frequência analítica e reduzir a manipulação das amostras no laboratório. Cabe informar que o modelo *SpectroPrep* (CEM Corporation) foi o primeiro sistema de decomposição em fluxo

disponível comercialmente. Nesse sistema, as amostras eram introduzidas na forma de suspensão por meio de um auto-amostrador e, posteriormente, conduzidas para um reator assistido por radiação micro-ondas.

10.4.6. Decomposição assistida por micro-ondas combinada com ultrassom

Ultrassom e micro-ondas são atualmente duas das principais fontes de conversão efetiva de energia na área de química. De forma simplificada, os efeitos estão relacionados ao rápido aquecimento e à transferência de massa que induzem transformações químicas de maneira seletiva. Esse tipo de acoplamento pode ser conduzido de forma sequencial ou simultânea, mas exige alguns cuidados principalmente relacionados à possibilidade de reflexão das ondas eletromagnéticas na superfície metálica da sonda de ultrassom.¹⁰⁷ A associação da radiação micro-ondas com outras fontes de energia como, por exemplo, ultrassom foi avaliada para a decomposição de óxidos inorgânicos, óleo vegetal e alimentos por Chemat *et al.*¹⁰⁸. A efetividade do sistema para a decomposição de amostras foi comprovada pela determinação de cobre e nitrogênio total nos digeridos de óleo comestível e alimentos, respectivamente. Nesse caso, uma sonda de ultrassom foi posicionada juntamente com um sistema de micro-ondas do tipo monomodo, de maneira a evitar a reflexão das ondas eletromagnéticas na superfície metálica da sonda. O uso deste tipo de sistema possibilita a redução do tempo de decomposição, mesmo operando a pressão atmosférica, principalmente quando comparado ao tempo de decomposição empregando aquecimento condutivo. Possivelmente, o ultrassom aumenta o efeito de transporte das moléculas e induz agitação em nível molecular favorecendo, assim, a homogeneidade de aquecimento. Em adição aos efeitos cinéticos, o fenômeno de cavitação induzido por ultrassom pode promover a fragmentação de sólidos e excitação molecular.^{107,108} Uma discussão mais detalhada sobre o uso de ultrassom no preparo de amostras é apresentada no Capítulo 6.

Buscando uma técnica alternativa para a decomposição de alimentos para determinação do teor de nitrogênio total pelo método de Kjeldahl, Domini *et al.*¹⁰⁹ descreveram um sistema combinado ultrassom e micro-ondas. Diferentemente dos trabalhos anteriores, esse tipo de acoplamento foi efetuado com forno de radiação micro-ondas do tipo multimodo (cavidade). Um equipamento de ultrassom com

sonda de vidro (*Pyrex*) foi introduzido na parte superior de um frasco fechado. A etapa de decomposição foi conduzida em uma mistura de H_2SO_4 e H_2O_2 e as demais variáveis do sistema foram otimizadas com auxílio de planejamento fatorial. O tempo de decomposição foi, aproximadamente, quatro vezes inferior ao necessário para a decomposição convencional com aquecimento condutivo. Adicionalmente, foi possível reduzir a quantidade de reagentes na decomposição empregando o sistema combinado.¹⁰⁹

Embora esse tipo de acoplamento não esteja disponível comercialmente, *Canals et al.*¹¹⁰ registraram pedido de patente para o acoplamento de micro-ondas (2,45 GHz) com sistema de ultrassom (24 kHz) com sonda de vidro de 12 mm de diâmetro. O sistema opera sob pressão atmosférica e o frasco deve ser transparente à radiação micro-ondas.

Recentemente, *Ragaini et al.*¹¹¹ descreveram em detalhes um novo reator baseado no acoplamento de micro-ondas e ultrassom. A energia térmica dissipada pelo sistema foi mensurada por calorimetria. A associação aumentou a transferência de energia para o meio reacional, independentemente do momento dipolar da solução como, por exemplo, água e ciclohexano. O sistema desenvolvido utiliza uma espécie de antena (sonda de titânio) para propagação das micro-ondas diretamente no meio reacional.

Mesmo que a eficiência do acoplamento micro-ondas e ultrassom tenha sido efetivamente relatada na literatura, baseada principalmente nos fenômenos de aumento da superfície de contato de sólidos e transferência de calor, não há um completo entendimento de outros fenômenos que possam ocorrer a partir dessa associação.

10.4.7. Aplicações da decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em normas oficiais

Nos últimos anos várias aplicações têm sido propostas envolvendo a decomposição de amostras por via úmida assistida por radiação micro-ondas. Algumas dessas aplicações estão mostradas na Tabela 10.6.

Tabela 10.6. Aplicações da decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em procedimentos recomendados pela *American Society of Test and Materials (ASTM)*, *Environmental Protection Agency (EPA)*, *United States Consumer Product Safety Commission (CPSC)*, *Farmacopeia Brasileira* e *AOAC International*.

Norma recomendada	Amostra	Massa amostra/ Reagentes	Tipo de sistema	Analito(s)	Referência
ASTM D5513	Amostras industriais: coque, carvão, aditivos de cimento, cinzas, entre outras	0,5 g/ i) 8 mL HNO ₃ ii) 4 mL HF e 2 mL HCl iii) 35,5 mL H ₃ BO ₃ (20 g L ⁻¹)	Sistema fechado com frascos de PFA (pressão de 10 bar)	Ag, As, Ba, Be, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb e Tl. Poderá ser estendida para outros elementos-traço	112
ASTM E1645	Tintas	0,1-0,2 g/5 mL HNO ₃ ou 5 mL de uma mistura na proporção de 3:1 HCl (18% (v/v)) e HNO ₃ (6% (v/v))	Sistema fechado com frascos de TFM ou material equivalente; temperatura de 180 °C por pelo menos 15 min (rampa de 10 min); pressão de 30 bar	Pb	113
ASTM C1387	Solos	0,5 g/10 mL HNO ₃	Sistema fechado com frascos de PTFE (pressão de 41 bar e temperatura de 200° C)	Tc	114
ASTM C1463	Vidros	0,25 g/ i) 5 mL H ₂ O, 5 mL HNO ₃ e 5 mL HF ii) 5 mL HCl e 40 mL de 0,6 mol L ⁻¹ H ₃ BO ₃	Sistema fechado com frascos de PTFE i) aquecimento por 15 min a 7 bar; ii) aquecimento por 30 min a 5,5 bar	Elementos-traço e resíduos de elementos químicos radioativos	115
ASTM D4309	Águas residuais industriais, de superfície, salinas e de serviço	50 mL/5 mL HNO ₃ e 2 mL HCl	Sistema fechado (pressão de 7 bar e temperatura de 200 °C); 575-1000 W	Al, Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se e Zn	116
ASTM D7035	Material particulado suspenso no ar atmosférico	Filtro de amostragem (25-37 mm de diâmetro)/5 mL HNO ₃ ou 4 mL HNO ₃ e 1 mL de HClO ₄ 5 mL HCl/HF em caso de decomposição incompleta	Sistema fechado com frascos de TFM ou material equivalente; temperatura de 180 °C por 15 min (rampa de 10 min); pressão de 30 bar	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, U, V, Y, W, Zn e Zr	117
ASTM D 7303	Graxas lubrificantes	0,1-1,0 g/4 mL de HNO ₃ , HCl ou outro ácido inorgânico apropriado	Sistema fechado com frascos de PTFE, TFM ou PFA com sistema de alívio de pressão (pressão de 30 bar); i) 125 W por 15 min ii) 190 W por 15 min	Al, Ba, Ca, Fe, Li, Mg, Mo, Na, P, S, Sb, Si e Zn	118
ASTM D7876	Derivados do petróleo e lubrificantes (graxas, aditivos, óleo lubrificante, gasolina e diesel)	1,0 g/ i) 10 mL HNO ₃ ii) pequena quantidade de HClO ₄ 0,1-1,0 g/4 mL HNO ₃ (ou volume mínimo exigido pelo fabricante). HF em caso de decomposição incompleta (sílica ou elementos refratários)	Sistema aberto 30 W por 60 min, frascos de PTFE, TFM, PFA ou quartzo Sistema fechado frascos de PTFE, TFM ou PFA i) 125 W por 15 min ii) 190 W por 15 min (pressão de 30 bar e temperatura de 200 °C). Sistema de segurança para prevenir explosão do frasco é exigido.	Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sb, Si, V e Zn	119

Tabela 10.6. Aplicações da decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em procedimentos recomendados pela *American Society of Test and Materials (ASTM)*, *Environmental Protection Agency (EPA)*, *United States Consumer Product Safety Commission (CPSC)*, Farmacopeia Brasileira e *AOAC International*. (cont.)

Norma recomendada	Amostra	Massa amostra/ Reagentes	Tipo de sistema	Analito(s)	Referência
ASTM F3139	Ligas metálicas de estanho	0,5 g/10 mL de uma mistura (1:1:1) H ₂ O, HNO ₃ e HF	Sistema fechado com frascos de PTFE, TFM ou PFA; temperatura de 180 °C por 10 min (rampa de 10 min); pressão de 55 bar	Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hg, In, Ni, P, Pb, Sb, Se, Tl e Zn	120
ASTM C1347	Ligas metálicas de urânio (materiais refratários contendo sílica e alumínio)	1,0 g/4 mL HNO ₃ , 3 mL HCl e 0,5 mL de HF	Sistema fechado de alta pressão com frascos de PTFE, TFM ou PFA	U	121
E1001	Produtos metálicos de uso infantil	0,030-0,1 g/4,5 mL HNO ₃ e 1,5 mL HCl	Sistema fechado; temperatura de 175 °C por 4,5 min (rampa de 5,5 min)	Pb	122
E1002	Produtos não metálicos de uso infantil cerâmicas, vidros, cristais e outros materiais à base de sílica	0,030-0,1 g/3 mL HNO ₃ e 1 mL HF 30 mL H ₃ BO ₃ (4% m/m)	Sistema fechado; temperatura de 180 °C por 9,5 min (rampa de 5,5 min)	Pb	123
E1002	Produtos não metálicos de uso infantil plásticos, polímeros e outros materiais que não contenham sílica	0,030-0,1 g/5 mL HNO ₃	Sistema fechado; temperatura de 200 °C por 10 min (rampa de 20 min)	Pb	123
EPA 3051A	Sedimentos, lodos, solos e óleo	0,25-0,50 g/10 mL HNO ₃ , ou alternativamente, 9 mL HNO ₃ e 3 mL HCl	Sistema fechado com frascos de PTFE, TFM, PFA ou quartzo; temperatura de 175 °C por 10 min (rampa de 5,5 min); pressão de 30 bar; 600-1200 W	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, V e Zn	124
EPA 3052	Cinzas, material biológico, óleo, solo contaminado com óleo, sedimentos, lodos e solos	0,25-0,50 g/9 mL HNO ₃ , 0-5 mL HF (>3 mL para SiO ₂ >70%) e 2 mL HCl. Adição de H ₂ O ₂ (0,1-2 mL), H ₂ O (0-5 mL) e H ₃ BO ₃ pode ser requerida para a completa oxidação da matéria orgânica, dissolução de minerais e neutralizar o excesso de HF, respectivamente	Sistema fechado com frascos de PTFE, TFM ou PFA; temperatura de 180 °C por 9,5 min (rampa de 5,5 min); pressão de 30 bar; 600-1200 W	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, V e Zn	125
Farmacopeia Brasileira, 5ª Edição	Substâncias farmacêuticas diversas	0,1-0,5 g/v de HNO ₃ de acordo com especificação técnica do equipamento	Sistema fechado na temperatura de 180 °C por 20 min	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ir, Mn, Mo, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru e V	126

Tabela 10.6. Aplicações da decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em procedimentos recomendados pela *American Society of Test and Materials (ASTM)*, *Environmental Protection Agency (EPA)*, *United States Consumer Product Safety Commission (CPSC)*, Farmacopeia Brasileira e *AOAC International*. (cont.)

Norma recomendada	Amostra	Massa amostra/ Reagentes	Tipo de sistema	Analito(s)	Referência
Método AOAC 2006.03 modificado	Fertilizantes	1,0 g (0,5 g para amostras com alto teor de carbono)/9,0 mL de HNO ₃ (aguardar por 20 min) e 3 mL HCl	Sistema fechado 200 °C por 20 min (rampa de 15 min); limite mínimo de pressão de 50 bar	As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se e Zn	127
Métodos AOAC 2013.06 e AOAC 2011.19 modificados	Fórmulas infantis, suplemento alimentar para adultos e produtos a base de leite	0,5 g/4 mL de HNO ₃ e 1 mL H ₂ O	Sistema fechado com frascos de PTFE ou equivalente (i) 120 °C por 20 min (rampa de 5 min) (ii) 200 °C por 30 min (rampa de 10 min), potência de 1600 W	Al, As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Pb, Se e Sn	128
Estudo interlaboratorial AOAC	Arsênio em frutos do mar	0,20-0,25 g/2 mL HNO ₃ e 0,5 mL H ₂ O ₂	Sistema fechado (i) 250 W por 1 min (ii) 0 W por 1 min (iii) 250 W por 5 min (iv) 400 W por 5 min (v) 650 W por 5 min	As	129

10.5. CONCLUSÕES

Uma grande variedade de propostas e alternativas envolvendo aquecimento assistido por radiação micro-ondas podem ser exploradas no preparo de amostras. Essas incluem extrações e hidrólises, para as quais o uso da radiação micro-ondas apresenta-se bastante promissor, embora não tenham sido contempladas neste capítulo. 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 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, estando em concordância com os princípios da química verde pelo menor consumo de reagentes e menor geração de resíduos.¹³⁰ Além disso, equipamentos com rotores com um maior número de amostras a serem decompos-

tas simultaneamente vêm sendo cada vez mais utilizados. As pressões operacionais relativamente baixas (até 30 atm) para os frascos desses rotores não se apresentam como problema, pois estudos já demonstraram a obtenção de decomposições eficientes nessas condições.¹³¹ 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 especiação química. Seguindo essa tendência, os procedimentos de preparo de amostras deverão ficar cada vez mais brandos e, gradualmente, procedimentos drásticos de preparo, que empregam grandes quantidades de energia, 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 micro-ondas mostram-se adequados também para esse fim, devido à possibilidade de se controlar as condições de reação, sendo que o estabelecimento de procedimentos voltados para essa aplicação é um desafio a ser enfrentado pelos pesquisadores. Uma discussão adicional sobre as estratégias de preparo de amostras para especiação química e aos aspectos de segurança é apresentada nos Capítulos 13 e 14, respectivamente.

REFERÊNCIAS

1. ABU-SAMRA, A.; MORRIS, J. S.; KOIRTYOHANN, S. R. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. **Analytical Chemistry**, 47, 1475-1477, 1975.
2. KAPPE, C. O. How to measure reaction temperature in microwave-heated transformations. **Chemical Society Reviews**, 42, 4977-4990, 2013.
3. FLORES, E. M. M. (Ed.), **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. Amsterdam: Elsevier, 2014. 400 p.
4. CHANDRA, U. **Microwave Heating**. Rijeka: InTech, 2011. 370 p.
5. ZLOTORZYNSKI, A. The Application of Microwave Radiation to Analytical and Environmental Chemistry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 25, 43-76, 1995.
6. ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Elements of Physical Chemistry**. New York: W. H. Freeman, 2009. 627 p.

7. KINGSTON, H. M.; WALTER, P. J.; CHALK, S.; LORENTZEN, E.; LINK, D. **Environmental Microwave Sample Preparation: Fundamentals, Methods, and Applications**. In: Kingston, H. M., S. J. Haswell (Eds.), **Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications**, Washington, DC: American Chemical Society, 1997. p. 233-349.
8. NEAS, E. D.; COLLINS, M. J. **Microwave Heating: Theoretical Concepts and Equipment Design**. In: Kingston, H. M., L. B. Jassie (Eds.), **Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice**, Washington: American Chemical Society, 1988. p. 7-32.
9. MICHAEL, D.; MINGOS, P.; BAGHURST, D. R. **Fundamentals of microwave application**. In: Kingston, H. M., S. J. Haswell (Eds.), **Microwave-enhanced chemistry: fundamentals, sample preparation, and applications**, Washington: American Chemical Society, 1997. p. 3-53.
10. FIGUEIREDO, E. C.; DIAS, J. C.; KUBOTA, L. T.; KORN, M.; OLIVEIRA, P. V.; ARRUDA, M. A. Z. Influence of microwave heating on fluoride, chloride, nitrate and sulfate concentrations in water. **Talanta**, 85, 2707-2710, 2011.
11. BOGDAL, D.; PROCIAK, A. **Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology**. Oxford: Blackwell Publishing, 2007. 275 p.
12. GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; H. GRANT, E.; S. J. HALSTEAD, B.; MICHAEL P. MINGOS, D. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chemical Society Reviews**, 27, 213-224, 1998.
13. KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. (Eds.), **Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice**. Washington: American Chemical Society 1988. 288 p.
14. KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J. (Eds.), **Microwave-enhanced chemistry - fundamentals, sample preparation and applications**. Washington: American Chemical Society, 1997. 772 p.
15. BARNES, R. M.; JUNIOR, D. S.; KRUG, F. J. **Introduction to Sample Preparation for Trace Element Determination**. In: Flores, E. M. M. (Ed.) **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis**, Amsterdam Elsevier, 2014. p. 1-58.
16. CEM Microwave Digestion. disponível em: <http://www.cem.com/acid-digestion.html>; acessado em 10/06/2016.
17. Milestone Microwave Digestion. disponível em: <http://www.milestonesrl.com/en/microwavedigestion.html>; acessado em 10/06/2016.
18. Berghof Microwave Digestion Systems. disponível em: <http://www.berghof.com/en/products/laboratory-equipment/digestion-technology/microwave-digestion/overview/>; acessado em 30/05/2016.
19. Anton Paar Sample Preparation Products. disponível em: <http://www.anton-paar.com/corp-en/products/group/sample-preparation/>; acessado em 10/06/2016.

20. MATUSIEWICZ, H. **Systems for Microwave-Assisted Wet Digestion**. In: Flores, E. M. M. (Ed.) **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis**, Amsterdam: Elsevier, 2014. p. 77-98.
21. ARRUDA, M. A. Z. (Ed.), **Trends in Sample Preparation**. New York: Nova Science Publishers, 2007. 304 p.
22. MATUSIEWICZ, H.; STURGEON, R. E.; BERMAN, S. S. Trace element analysis of biological material following pressure digestion with nitric acid-hydrogen peroxide and microwave heating. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 4, 323-327, 1989.
23. SMITH, F. E.; ARSENAULT, E. A. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry. **Talanta**, 43, 1207-1268, 1996.
24. SROGI, K. A Review: Application of Microwave Techniques for Environmental Analytical Chemistry. **Analytical Letters**, 39, 1261-1288, 2006.
25. MESTER, Z.; STURGEON, R. (Ed.), **Sample Preparation for Trace Element Analysis**. Amsterdam: Elsevier, 2003. 1338 p.
26. TAYLOR, M.; ATRI, S. S.; MINHAS, S. Evaluateserve Analysis: Developments in Microwave Chemistry. **Chemistry World**, 1-50, 2005.
27. NÓBREGA, J. A.; PIROLA, C.; FIALHO, L. L.; ROTA, G.; DE CAMPOS JORDÃO, C. E. K. M. A.; POLLO, F. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? **Talanta**, 98, 272-276, 2012.
28. MULLER, C. C.; MULLER, A. L. H.; PIROLA, C.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. M. M.; MULLER, E. I. Feasibility of nut digestion using single reaction chamber for further trace element determination by ICP-OES. **Microchemical Journal**, 116, 255-260, 2014.
29. MULLER, A. L. H.; OLIVEIRA, J. S. S.; MELLO, P. A.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Study and determination of elemental impurities by ICP-MS in active pharmaceutical ingredients using single reaction chamber digestion in compliance with USP requirements. **Talanta**, 136, 161-169, 2015.
30. PEREIRA, L. S. F.; PEDROTTI, M. F.; MICELI, T. M.; PEREIRA, J. S. F.; FLORES, E. M. M. Determination of elemental impurities in poly(vinyl chloride) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, 152, 371-377, 2016.
31. DRUZIAN, G. T.; PEREIRA, L. S. F.; MELLO, P. A.; MESKO, M. F.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. M. M. Rare earth element determination in heavy crude oil by USN-ICP-MS after digestion using a microwave-assisted single reaction chamber. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 31, 1185-1191, 2016.
32. MULLER, E. I.; SOUZA, J. P.; MULLER, C. C.; MULLER, A. L. H.; MELLO, P. A.; BIZZI, C. A. Microwave-assisted wet digestion with H₂O₂ at high temperature and pressure using single reaction chamber for elemental determination in milk powder by ICP-OES and ICP-MS. **Talanta**, 156-157, 232-238, 2016.

33. TSENG, C.; GARRAUD, H.; AMOUROUX, D.; DONARD, O.; DE DIEGO, A. Open focused microwave-assisted sample preparation for rapid total and mercury species determination in environmental solid samples. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, 20, 99-108, 1998.
34. VILANO, M.; RUBIO, R. Determination of arsenic species in oyster tissue by microwave-assisted extraction and liquid chromatography–atomic fluorescence detection. **Applied Organometallic Chemistry**, 15, 658-666, 2001.
35. GARCÍA-REY, R.; QUILES-ZAFRA, R.; DE CASTRO, M. L. New methods for acceleration of meat sample preparation prior to determination of the metal content by atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 377, 316-321, 2003.
36. TÖLG, G. Extreme trace analysis of the elements—I. **Talanta**, 19, 1489-1521, 1972.
37. NÓBREGA, J. A.; COSTA, L. M.; SANTOS, D. Preparo de amostras usando forno de microondas com radiação focalizada. **Analytica**, 1, 32-37, 2002.
38. CEM Star Technology. disponível em: <http://www.cem.com/star-technology.html>; acessado em 10/06/2016.
39. COSTA, L. M.; SILVA, F. V.; GOUVEIA, S. T.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Focused microwave-assisted acid digestion of oils: an evaluation of the residual carbon content. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 56, 1981-1985, 2001.
40. ARAUJO, G. C. L.; NOGUEIRA, A. R. A.; NOBREGA, J. A. Single vessel procedure for acid-vapour partial digestion in a focused microwave: Fe and Co determination in biological samples by ETAAS. **Analyst**, 125, 1861-1864, 2000.
41. TREVIZAN, L. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; NOBREGA, J. A. Single vessel procedure for acid vapor partial digestion of bovine liver in a focused microwave: multielement determination by ICP-OES. **Talanta**, 61, 81-86, 2003.
42. ARAÚJO, L. G. C.; NOGUEIRA, A. A. R.; NÓBREGA, A. J. Microwave Single Vessel Acid-Vapor Extraction: Effect of Experimental Parameters on Co and Fe Determination in Biological Samples. **Microchimica Acta**, 144, 81-85, 2004.
43. FILI, S. P.; OLIVEIRA, E.; 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**, 14, 435-441, 2003.
44. NÓBREGA, J. A.; TREVIZAN, L. C.; ARAÚJO, G. C.; NOGUEIRA, A. R. A. Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 57, 1855-1876, 2002.
45. SANTOS, D. M.; PEDROSO, M. M.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NOBREGA, J. A. A new procedure for bovine milk digestion in a focused microwave oven: gradual sample addition to pre-heated acid. **Talanta**, 65, 505-510, 2005.

46. LAFUENTE, J. G.; DLASKA, M.; FERNÁNDEZ SÁNCHEZ, M.; 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**, 13, 423-429, 1998.
47. 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**, 13, 1337-1341, 1998.
48. GERBERSMANN, C.; HEISTERKAMP, M.; ADAMS, F. C.; BROEKAERT, J. C. Two methods for the speciation analysis of mercury in fish involving microwave-assisted digestion and gas chromatography-atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 350, 273-285, 1997.
49. LARSEN, E. H.; HANSEN, M.; GÖSSLER, W. Speciation and health risk considerations of arsenic in the edible mushroom *Laccaria amethystina* collected from contaminated and uncontaminated locations. **Applied Organometallic Chemistry**, 12, 285-291, 1998.
50. GÁMIZ-GRACIA, L.; DE CASTRO, M. L. Determination of mercury in cosmetics by flow injection-cold generation-atomic fluorescence spectrometry with on-line preconcentration. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 14, 1615-1617, 1999.
51. GAMIZ-GRACIA, L.; DE CASTRO, M. L. Determination of selenium in nutritional supplements and shampoos by flow injection-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, 50, 875-880, 1999.
52. FOURNIER, J.; VIGNIER, V.; RENAUD, P.; MARTIN, G. Element analysis carried out on reference samples. Comparison between five digestion techniques using wet and dry processes. **Analisis**, 25, 196-201, 1997.
53. MATUSIEWICZ, H. Development of a high pressure/temperature focused microwave heated Teflon bomb for sample preparation. **Analytical Chemistry**, 66, 751-755, 1994.
54. WÜRFELS, M.; JACKWERTH, E.; STOEPLER, M. Residues from biological materials after pressure decomposition with nitric acid: Part 3. Influence of reaction products on inverse voltammetric element determination. **Analytica Chimica Acta**, 226, 31-41, 1989.
55. LEVINE, K. E.; BATCHELOR, J. D.; RHOADES JR, C. B.; JONES, B. T. Evaluation of a high-pressure, high-temperature microwave digestion system. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 14, 49-59, 1999.
56. MATUSIEWICZ, H. Development of a high-pressure asher focused microwave system for sample preparation. **Analytical Chemistry**, 71, 3145-3149, 1999.
57. MATUSIEWICZ, H. New technology for in situ visualization, monitoring and controlling microwave chemical reaction progress using a focused microwave high pressure-temperature closed-vessel digestion system. **Analyst**, 134, 1490-1497, 2009.
58. LÉGÈRE, G.; SALIN, E. D. Capsule-based microwave digestion. **Applied Spectroscopy**, 49, 14A-22A, 1995.

59. SPERLING, K. R. **Determination of Cd traces in enviromental samples**. In: Welz, B. (Ed.) **Fortschritte in der Atomspektrometrischen Spurenanalytik**, 1984. p. 385-401.
60. CAMPOS, R. C. **Estudo de uma nova técnica de introdução de amostras sólidas combustíveis para determinação de elementos voláteis por espectrometria de absorção atômica com chama**, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica Rio de Janeiro, 1988, 202 f.
61. 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**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1997, 156 f.
62. FLORES, E. M. M.; SAIDELLES, A. P. F.; SMANIOTO BARIN, J.; MORTARI, S. R.; FIGUEIREDO MARTINS, A. Hair sample decomposition using polypropylene vials for determination of arsenic by hydride generation atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 16, 1419-1423, 2001.
63. RICHTER, R. C.; LINK, D.; KINGSTON, H. M. S. Microwave-Enhanced Chemistry. **Analytical Chemistry**, 73, 30 A-37 A, 2001.
64. MATUSIEWICZ, H. **Wet digestion methods**. In: Mester, Z., R. Sturgeon (Eds.), **Sample Preparation for Trace Element Analysis**, Amsterdam: Elsevier, 2003. p. 193-233.
65. NÓBREGA, J. A.; DONATI, G. L. **Microwave-Assisted Sample Preparation for Spectrochemistry**. In: Meyers, R. A. (Ed.) **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, John Wiley & Sons, 2011. p. 16504.
66. DUGENEST, S.; OLLE, M.; RIBES, A.; GRENIER-LOUSTALOT, M. F. Chemical characterization of municipal solid waste incineration residue: Dissolution of elements with a microwave-dilute acids digestion technique compared to conventional methods. **Analusis**, 26, 256-260, 1998.
67. SORIANO, S.; PEREIRA NETTO, A. D.; CASSELLA, R. J. Multivariate optimization of a microwave-assisted leaching procedure using dilute acid solutions, for FAAS determination of Cu, Fe, Mn, and Zn in multivitamin/multimineral supplements. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 387, 1113-1120, 2007.
68. KNAPP, G.; PANHOLZER, F.; SCHALK, A.; KETTISCH, P. **Pressure-controlled microwave-assisted wet digestion systems**. In: Kingston, H. M., S. J. Haswell (Eds.), **Microwave enhanced chemistry: fundamentals, sample preparation, and applications**, Washington: American Chemical Society, 1997. p. 423-451.
69. ARAUJO, G. C. L.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R. A.; NOBREGA, J. A. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, 57, 2121-2132, 2002.

70. TREVIZAN, L. C.; DONATI, G. L.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. **Microwave-Assisted Procedures for Sample Preparation: Recent Developments**. In: Arruda, M. A. Z. (Ed.) **Trends in Sample Preparation**, New York: Nova Science Publishers, 2007. p. 29-52.
71. CASTRO, J. T.; SANTOS, E. C.; SANTOS, W. P. C.; COSTA, L. M.; KORN, M.; NOBREGA, J. A.; KORN, M. G. A. A critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, 78, 1378-1382, 2009.
72. GONZALEZ, M. H.; SOUZA, G. B.; OLIVEIRA, R. V.; FORATO, L. A.; NOBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. **Talanta**, 79, 396-401, 2009.
73. BIZZI, C. A.; NOBREGA, J. A.; BARIN, J. S.; OLIVEIRA, J. S. S.; SCHMIDT, L.; MELLO, P. A.; FLORES, E. M. M. Effect of simultaneous cooling on microwave-assisted wet digestion of biological samples with diluted nitric acid and O₂ pressure. **Analytica Chimica Acta**, 837, 16-22, 2014.
74. COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6 ed., New York: John Wiley & Sons, 1999. 1356 p.
75. ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848 p.
76. BIZZI, C. A.; NOBREGA, J. A.; BARIN, J. B. **Diluted acids in microwave-assisted wet digestion**. In: Flores, E. M. M. (Ed.) **Microwave-assisted sample preparation for trace element determination**, Amsterdam: Elsevier, 2014. p. 179-204.
77. BIZZI, C. A.; FLORES, E. M. M.; PICOLOTO, R. S.; BARIN, J. S.; NOBREGA, J. A. Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid. **Analytical Methods**, 2, 734-738, 2010.
78. BIZZI, C. A.; FLORES, E. L. M.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, J. S. S.; SCHMIDT, L.; MORTARI, S. R. Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H₂O₂ for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 29, 332-338, 2014.
79. BIZZI, C. A.; BARIN, J. S.; GARCIA, E. E.; NOBREGA, J. A.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Improvement of microwave-assisted digestion of milk powder with diluted nitric acid using oxygen as auxiliary reagent. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, 66, 394-398, 2011.
80. BIZZI, C. A.; BARIN, J. S.; MULLER, E. I.; SCHMIDT, L.; NOBREGA, J. A.; FLORES, E. M. M. Evaluation of oxygen pressurized microwave-assisted digestion of botanical materials using diluted nitric acid. **Talanta**, 83, 1324-1328, 2011.
81. BANCROFT, W. D.; MURPHY, N. F. Oxidation and Reduction with Hydrogen Peroxide. **The Journal of Physical Chemistry**, 39, 377-398, 1934.

82. MATUSIEWICZ, H. Critical evaluation of the effectiveness of nitric acid oxidizing systems: Pressurized microwave-assisted digestion procedure. **Chemia Analytyczna**, 46, 897-905, 2001.
83. GORSUCH, T. T. **The destruction of organic matter**. Oxford: Pergamon Press, 1970. 151 p.
84. BENDICHO, C.; PENA, F.; COSTAS, M.; GIL, S.; LAVILLA, I. Photochemistry-based sample treatments as greener approaches for trace-element analysis and speciation. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 29, 681-691, 2010.
85. WALTER, P. J.; CHALK, S.; KINGSTON, H. M. **Overview of microwave-assisted sample preparation**. In: Kingston, H. M., S. J. Haswell (Eds.), **Microwave-enhanced chemistry: Fundamentals, sample preparation and applications**, Washington: American Chemical Society, 1997. p. 55-222.
86. BARBOSA, J. T. P.; SANTOS, C. M. M.; PERALVA, V. N.; FLORES, E. M. M.; KORN, M.; NOBREGA, J. A.; KORN, M. G. A. Microwave-assisted diluted acid digestion for trace elements analysis of edible soybean products. **Food Chemistry**, 175, 212-217, 2015.
87. BIZZI, C. A.; FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; GARCIA, E. E.; NOBREGA, J. A. Understanding the process of microwave-assisted digestion combining diluted nitric acid and oxygen as auxiliary reagent. **Microchemical Journal**, 99, 193-196, 2011.
88. ZISCHKA, M.; KETTISCH, P.; SCHALK, A.; KNAPP, G. Closed vessel microwave-assisted wet digestion with simultaneous control of pressure and temperature in all vessels. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, 361, 90-95, 1998.
89. POVONDRA, P.; SULCEK, Z. **Methods of decomposition in inorganic analysis**. Boca Raton: CRC Press, 1989. 336 p.
90. MATUSIEWICZ, H.; STURGEON, R. E.; BERMAN, S. S. Vapour-phase acid digestion of inorganic and organic matrices for trace element analysis using a microwave heated bomb. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 6, 283-287, 1991.
91. 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**, 4, 265-269, 1989.
92. AMARASIRIWARDENA, D.; KRUSHEVSKA, A.; BARNES, R. M. Microwave-Assisted Vapor-Phase Nitric Acid Digestion of Small Biological Samples for Inductively Coupled Plasma Spectrometry. **Applied Spectroscopy**, 52, 900-907, 1998.
93. EILOLA, K.; PERÄMÄKI, P. Microwave heated vapor-phase digestion method for biological sample materials. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 369, 107-112, 2001.
94. WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton: CRC Press, 1984. p. B-10 p.
95. OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 14, 174-182, 2003.

96. OLIVEIRA, P. V.; OLIVEIRA, E.; SHAN, T. C. **Microfrascos adaptados a um forno de microondas focalizadas como uma alternativa para a solubilização de amostras**, 11^o Encontro Nacional de Química Analítica, Campinas, 2001.
97. BRESSANI, F. A. **Desenvolvimento de procedimento de digestão para óleos lubrificantes**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2005, 76 p.
98. WILTSCHKE, H.; KNAPP, G. **Flow Digestion Systems With Microwave And Conductive Heating**. In: Flores, E. M. M. (Ed.) **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**, Amsterdam: Elsevier, 2014. p. 253-280.
99. 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**, 214, 421-427, 1988.
100. PEREIRA-FILHO, E. R.; ARRUDA, M. A. Mechanised flow system for on-line microwave digestion of food samples with off-line catalytic spectrophotometric determination of cobalt at ng l⁻¹ levels. **Analyst**, 124, 1873-1877, 1999.
101. ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: O estado da arte. **Química Nova**, 20, 638-643, 1997.
102. LUQUE-GARCÍA, J.; DE CASTRO, M. L. Where is microwave-based analytical equipment for solid sample pre-treatment going? **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 22, 90-98, 2003.
103. WILTSCHKE, H.; TIRK, P.; MOTTER, H.; WINKLER, M.; KNAPP, G. A novel approach to high pressure flow digestion. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 29, 272-279, 2014.
104. MARQUES, T. L.; WILTSCHKE, H.; MOTTER, H.; NOBREGA, J. A.; KNAPP, G. High pressure microwave-assisted flow digestion system using a large volume reactor-feasibility for further analysis by inductively coupled plasma-based techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 30, 1898-1905, 2015.
105. MARQUES, T. L.; WILTSCHKE, H.; NÓBREGA, J. A.; WINKLER, M.; KNAPP, G. Performance evaluation of a high-pressure microwave-assisted flow digestion system for juice and milk sample preparation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 409, 4449-4458, 2017.
106. ALMEIDA, M. I. G. S.; SEGUNDO, M. A.; LIMA, J. L. F. C.; RANGEL, A. O. S. S. Multi-syringe flow injection system with in-line microwave digestion for the determination of phosphorus. **Talanta**, 64, 1283-1289, 2004.
107. LAGHA, A.; CHEMAT, S.; BARTELS, P. V.; CHEMAT, F. Microwave - ultrasound combined reactor suitable for atmospheric sample preparation procedure of biological and chemical products. **Analisis**, 27, 452-457, 1999.
108. CHEMAT, S.; LAGHA, A.; AIT AMAR, H.; CHEMAT, F. Ultrasound assisted microwave digestion. **Ultrasonics Sonochemistry**, 11, 5-8, 2004.

109. DOMINI, C.; VIDAL, L.; CRAVOTTO, G.; CANALS, A. A simultaneous, direct microwave/ultrasound-assisted digestion procedure for the determination of total Kjeldahl nitrogen. **Ultrasonics Sonochemistry**, 16, 564-569, 2009.
110. CANALS, A.; HIDALGO, M.; E., D. C.; CRAVOTTO, G. **Method and apparatus for direct irradiation of a liquid or solid sample with microwave or ultrasound irradiation simultaneously, consecutively of alternating** ES 2304839, A1 20081016, 2008.
111. RAGAINI, V.; PIROLA, C.; BORRELLI, S.; FERRARI, C.; LONGO, I. Simultaneous ultrasound and microwave new reactor: Detailed description and energetic considerations. **Ultrasonics Sonochemistry**, 19, 872-876, 2012.
112. American Society for Testing and Materials, D5513, **Standard practice for microwave digestion of industrial furnace feed streams and waste for trace element analysis**, 2015.
113. American Society for Testing and Materials, E1645, **Standard practice for preparation of dried paint samples by hotplate or microwave digestion for subsequent lead analysis**, 2016.
114. American Society for Testing and Materials, C1387, **Standard guide for the determination of technetium-99 in soil**, 2014.
115. American Society for Testing and Materials, C1463, **Standard practices for dissolving glass containing radioactive and mixed waste for chemical and radiochemical analysis**, 2013.
116. American Society for Testing and Materials, D4309, **Standard practice for sample digestion using closed vessel microwave heating technique for the determination of total metals in water**, 2012.
117. American Society for Testing and Materials, D7035, **Standard test method for determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)**, 2010.
118. American Society for Testing and Materials, D7303, **Standard test method for determination of metals in lubricating greases by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**, 2012.
119. American Society for Testing and Materials, D7876, **Standard practice for practice for sample decomposition using microwave heating (with or without prior ashing) for atomic spectroscopic elemental determination in petroleum products and lubricants**, 2013.
120. American Society for Testing and Materials, F3139, **Standard test method for analysis of tin-based solder alloys for minor and trace elements using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**, 2015.
121. American Society for Testing and Materials, C1347, **Standard practice for preparation and dissolution of uranium materials for analysis**, 2014.

122. United States Consumer Product Safety Commission, E1001, **Standard operating procedure for determining total lead (Pb) in metal children's products (including children's metal jewelry)**, 2012.
123. United States Consumer Product Safety Commission, E1002, **Standard operating procedure for determining total lead (Pb) in nonmetal children's products**, 2012.
124. United States Environmental Protection Agency, EPA 3015A, **Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts**, 2007.
125. United States Environmental Protection Agency, EPA 3052, **Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices**, 1996.
126. Farmacopeia Brasileira. **Ensaio limite para metais pesados**. Capítulo 5.3.2.3, 5ª Edição ed., Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 2010. 546 p.
127. WEBB, S.; BARTOS, J.; BOLES, R.; HASTY, E.; THUOTTE, E.; THIEX, N. J. Simultaneous determination of arsenic, cadmium, calcium, chromium, cobalt, copper, iron, lead, magnesium, manganese, molybdenum, nickel, selenium, and zinc in fertilizers by microwave acid digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry detection: Single-laboratory validation of a modification and extension of AOAC 2006.03. **Journal of AOAC International**, 97, 700-711, 2014.
128. DUBASCOUX, S.; NICOLAS, M.; RIME, C. F.; PAYOT, J. R.; POITEVIN, E. Simultaneous determination of 10 ultratrace elements in infant formula, adult nutritionals, and milk products by ICP/MS after pressure digestion: single-laboratory validation. **Journal of AOAC International**, 98, 953-961, 2015.
129. JULSHAMN, K.; THORLACIUS, A.; LEA, P. Determination of arsenic in seafood by electrothermal atomic absorption spectrometry after microwave digestion: NMKL Collaborative Study. **Journal of AOAC International**, 83, 1423-1428, 2000.
130. BIZZI, C.; PEDROTTI, M. F.; SILVA, J. S.; BARIN, J. S.; NÓBREGA, J. A.; FLORES, E. M. M. Microwave-assisted digestion methods: towards greener approaches for plasma-based analytical techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 32, 1448-1466, 2017.
131. 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**, 377, 65-70, 2003.

