

## Preparo de amostras assistido por radiação micro-ondas

Francisco José Krug  
fjkrug@cena.usp.br

CEN 0260 Métodos Instrumentais de Análise Química

## Preparo de amostras assistido por radiação micro-ondas

Apresentação revisada e ampliada de Camillo Pirola, **Microwave Heating**, I Workshop on Sample Preparation, Piracicaba: CENA, 1996. Tradução e figuras citadas com autorização da empresa Milestone SRL, Italia

## Frequências

Micro-ondas são radiações do espectro eletromagnético (portadoras de energia)

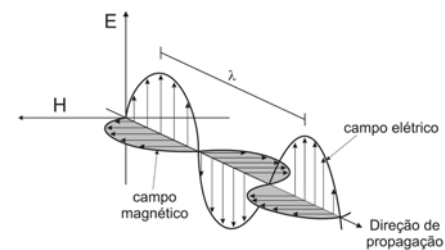
Região de comprimentos de onda: 1mm a 1m

Frequências para usos médico e científico:  
915MHz, 2.450MHz (12,2cm), 5.800MHz and 22.125MHz

Cortesia Milestone SRL

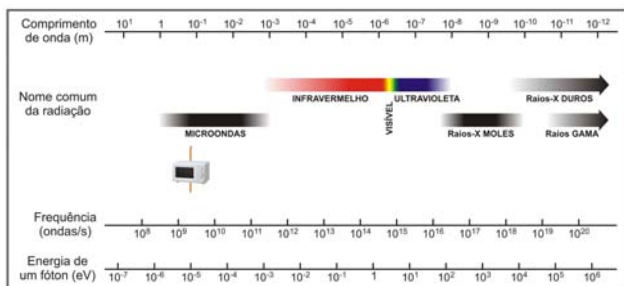
3

## Propagação de onda eletromagnética plano polarizada



4

## Representação parcial do espectro eletromagnético



5

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$E$  = energia (J)

$h$  = constante de Planck  $\cong 6,626 \times 10^{-34}$  J s

$\nu$  = frequência ( $s^{-1}$ )

$c$  = velocidade da luz no vácuo  $\cong 3,0 \times 10^8$  m/s

$\lambda$  = comprimento de onda (m)

**Fatores de conversão:**

1 eV =  $1,6 \times 10^{-19}$  J

1 Hz (hertz) = 1 ciclo por segundo

1 nm =  $10^{-9}$ m

6

## Interação de radiação micro-ondas com a matéria

- Micro-ondas não são radiações ionizantes.
- A energia da radiação micro-ondas é muito menor que a energia necessária para romper as ligações das moléculas orgânicas mais comuns.

Cortesia Milestone SRL 7

## Energia de radiação micro-onda de 2,45 GHz = 0,00001 eV

Ligação química	Energia da ligação química (eV)
H-CH <sub>3</sub>	4,5
H-NHCH <sub>3</sub>	4,3
H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	3,8
H-OH	5,2
Ligação de hidrogênio (água)	0,21

Cortesia Milestone SRL 8

## Energia da radiação micro-ondas de 2,45 GHz e de outras radiações eletromagnéticas

Tipo de radiação	Freqüência típica (MHz)	Energia (eV)
Raios-X	$3,0 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^5$
Ultravioleta	$1,0 \times 10^9$	4,1
Visível	$6,0 \times 10^8$	2,5
Infravermelho	$3,0 \times 10^6$	0,012
Micro-onda	2450	0,00001

Cortesia Milestone SRL

9

## Fatores que influenciam o aquecimento por radiação micro-ondas

- Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ): habilidade do material absorver a radiação eletromagnética,
- fator de perda dielétrica ( $\epsilon''$ ): capacidade da dissipação da energia em calor,
- Fator de dissipação ( $\tan\delta$ ): capacidade do material em absorver radiação micro-ondas, e dissipá-la na forma de energia térmica

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

10

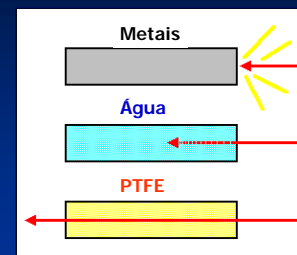
## Fatores de dissipação ( $\tan\delta$ ) de sólidos e líquidos. Medidas efetuadas em 2,45 GHz a 25°C (Moraes et al.)

Sólidos	Fator de dissipação (tg $\delta$ )	Líquidos	Fator de dissipação (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	$46 \times 10^{-4}$	1-Propanol	0,757
Silica	$0,6 \times 10^{-4}$	Metanol	0,659
Porcelana	$11 \times 10^{-4}$	Água	0,157
Polietileno	$3,1 \times 10^{-4}$	NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	0,240
Polipropileno	$2,0 \times 10^{-4}$	NaCl 0,3 mol L <sup>-1</sup>	0,435
Politetrafluoretileno	$1,5 \times 10^{-4}$	NaCl 0,5 mol L <sup>-1</sup>	0,625
PFA	$1,5 \times 10^{-4}$	Tolueno	0,040

D.P. Moraes, C.A. Bizzi, J.A. Nóbrega, E.M.M. Flores, A.R.A. Nogueira, J.S. Barin, M.F. Mesko. Preparo de Amostras Assistido por Radiação Micro-ondas. In: F.J. Krug, F.R.P. Rocha (Eds.), Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar. São Paulo: EdITSBQ, 2016, p. 313-383.

11

## Interação de materiais com micro-ondas



Materiais podem refletir, absorver ou não absorver radiação micro-ondas

Cortesia Milestone SRL

12

## Mecanismos de aquecimento provocado por radiação micro-ondas

Os líquidos absorvem a energia da radiação micro-ondas por dois mecanismos que atuam simultaneamente:

- Rotação de dipolo
- Condução iônica

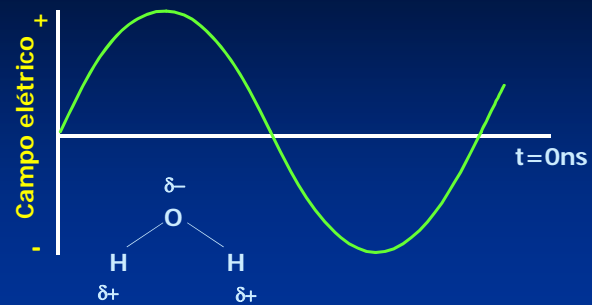
Cortesia Milestone SRL 13

## Rotação de dipolo

- Refere-se ao alinhamento de moléculas na amostra, que tenham momentos de dipolo induzido ou permanente, devido ao campo elétrico.
- Depende da temperatura e viscosidade da amostra.

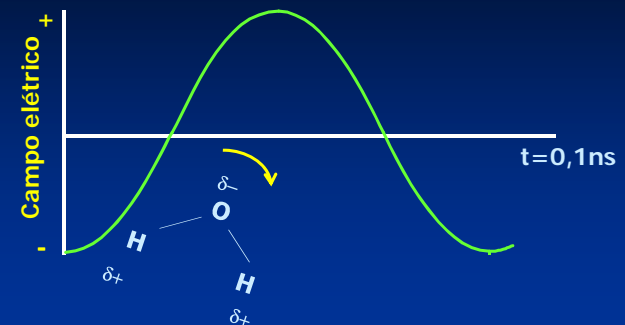
Cortesia Milestone SRL 14

## Rotação de dipolo



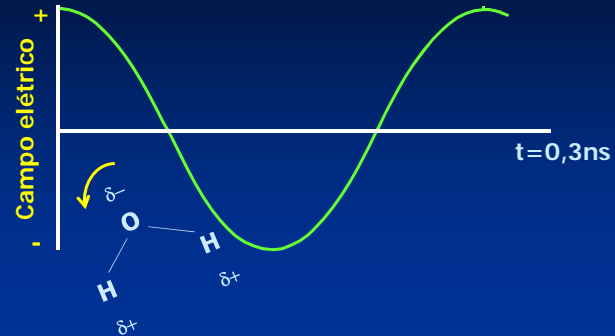
Cortesia Milestone SRL 15

## Rotação de dipolo



Cortesia Milestone SRL 16

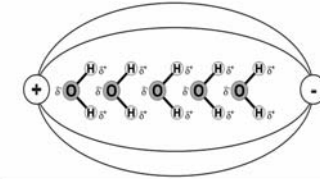
## Rotação de dipolo



Cortesia Milestone SRL

## Representações do arranjo molecular ao campo elétrico provocado por radiação micro-ondas (Moraes *et al.*, 2016)

moléculas polares alinhadas com os polos do campo elétrico



desordem molecular resultante quando o campo elétrico é interrompido.



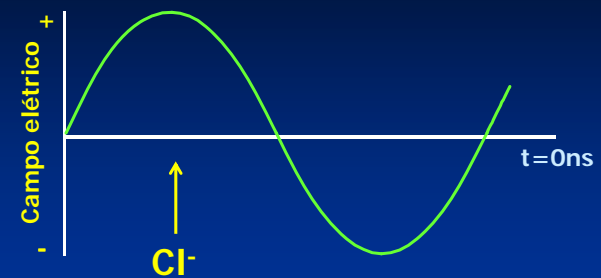
18

## Condução iônica

- Refere-se à migração dos íons dissolvidos no campo eletromagnético (campo elétrico) aplicado
- Depende da mobilidade, carga e concentração do íon

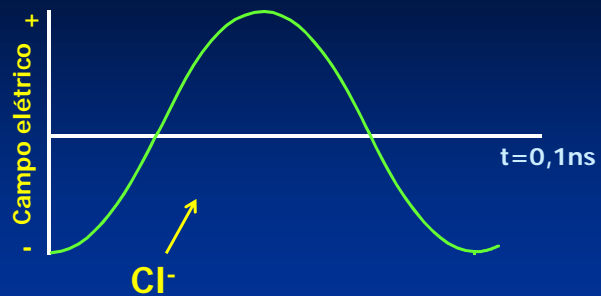
Cortesia Milestone SRL

## Condução iônica



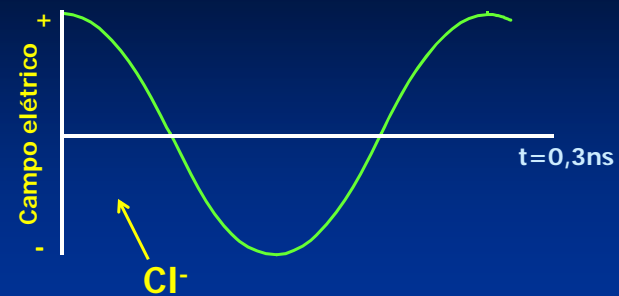
Cortesia Milestone SRL

## Condução iônica

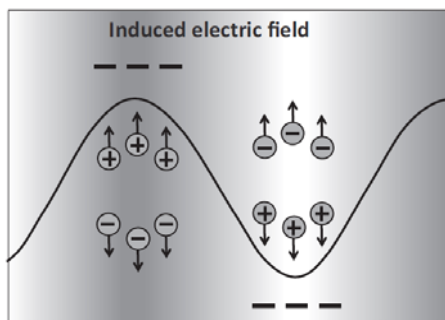


Cortesia Milestone SRL 21

## Condução iônica



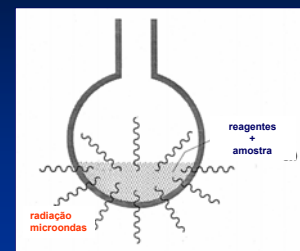
Cortesia Milestone SRL 22



Representação esquemática do processo de condução iônica sob ação do campo elétrico alternado induzido pela componente elétrica da radiação micro-ondas (Mello *et al*, 2014).

P.A. Mello, J.S. Barin, R.A. Guarnieri. Microwave heating. In: E.M.M. Flores, Microwave-assisted sample preparation for trace element determination. Elsevier, Amsterdam, p.59-75, 2014. 23

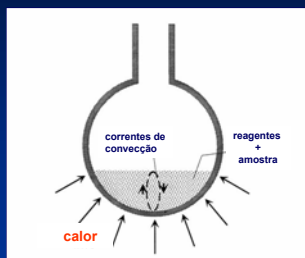
## Aquecimento por radiação micro-ondas



As paredes do frasco são transparentes à energia da radiação micro-onda e apresentam temperatura menor que a temperatura da solução

24

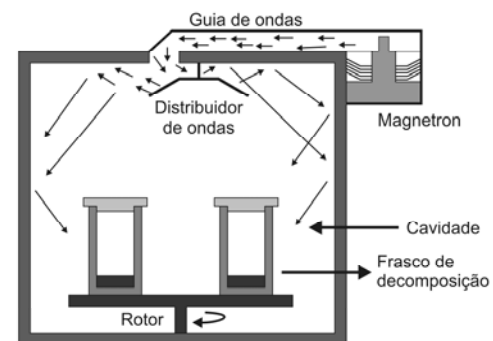
## Aquecimento por condução



A temperatura da superfície externa do frasco é maior que a temperatura de ebulição da solução

25

## Corte esquemático de um forno de micro-ondas



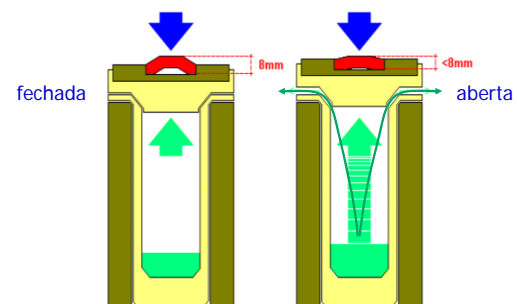
26

## Frasco de reação com válvula de alívio



Cortesia Milestone SRL 27

Ilustração da abertura da válvula de alívio quando a pressão interna for superior a 60 bar



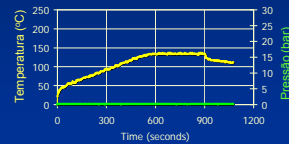
Cortesia Milestone SRL

## Aquecimento por radiação micro-ondas em frascos abertos



- 10mL de  $\text{HNO}_3$  são aquecidos em frasco de Teflon TFM a 300 W durante 15 min

- A temperatura mais alta é um pouco maior que a temperatura de ebulição da mistura azeotrópica  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  ( $125^\circ\text{C}$ )



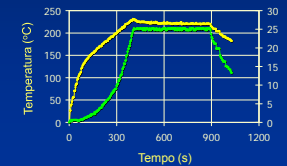
Cortesia Milestone SRL 29

## Aquecimento por radiação micro-ondas em frascos fechados

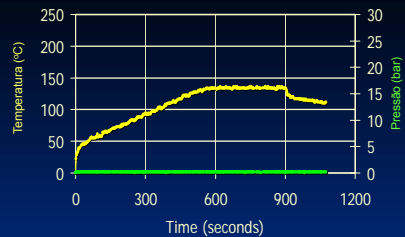


- 10ml de  $\text{HNO}_3$  em 6 frascos de Teflon TFM fechados, aplicando-se 600 watt por 15 min

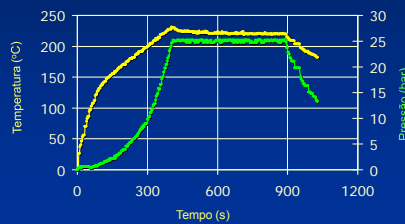
- A pressão de vapor gerada no interior dos frascos aumenta a temperatura de ebulição do  $\text{HNO}_3$



Cortesia Milestone SRL 30



Frasco aberto com 10mL  $\text{HNO}_3$



Frasco fechado com 10mL  $\text{HNO}_3$

Cortesia Milestone SRL

## Por que aquecimento com radiação micro-ondas em sistema fechado?



- A pressão é o meio e a temperatura é o objetivo

- Um aumento de  $10^\circ\text{C}$  pode dobrar a velocidade da reação!

Cortesia Milestone SRL



## Digestões com ácido nítrico

- ✓ O ácido nítrico é o agente oxidante mais comum usado na digestão de amostras orgânicas, conforme a seguinte reação:



- ✓ Metais são convertidos em nitratos solúveis, permitindo determinações quantitativas

33

## Temperaturas desejáveis para a digestão de amostras biológicas

### Decomposições com $\text{HNO}_3$

- Altos teores de **GORDURAS** (queijo, manteiga, óleo vegetal)

**170°C**

- Altos teores de **PROTEÍNAS** (carne bovina, soro, albumina)

**150°C**

- Altos teores de **CARBOHIDRATOS** (trigo, milho, açúcar, etc.)

**140°C**

Cortesia Milestone SRL

## Pressão durante digestões assistidas por radiação micro-ondas

- Aumento de temperatura é o **objetivo**
- Pressão é o modo empregado

O aquecimento por radiação micro-ondas aumenta a temperatura e a pressão de vapor do ácido.

Produtos gasosos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{NO}_x$ ) são formados durante a decomposição da amostra.

Cortesia Milestone SRL

## Decomposição sob pressão em frascos fechados (adaptado de Günter Knapp)

$$P_{\text{total}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{HNO}_3} + P_{\text{NO}_x}$$

$$P_{\text{HNO}_3} = f(T)$$

$$P_{\text{CO}_2} = f(\text{massa de amostra, volume do frasco})$$

$$P_{\text{máxima}} \text{ depende do sistema de digestão}$$

↑ massa de amostra ↓ temperatura ↑ carbono residual



36

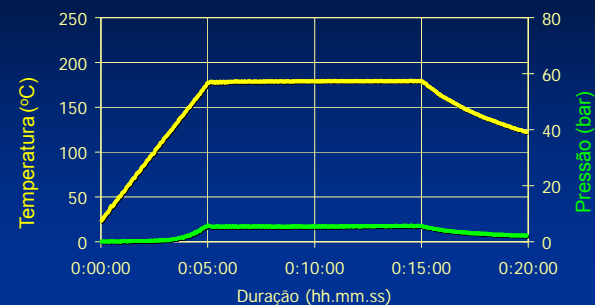
## Que massa de amostra pode ser digerida?

- Depende do tipo de amostra
  - Depende da temperatura mínima ideal para a digestão da amostra
- ❖ Exemplo: digestão de fígado bovino
- Massa de amostra variando de 0,25 a 1,25g
  - Reagente: 10 mL HNO<sub>3</sub>
  - MDR-1000/6S com 100mL frascos de TFM

Cortesia Milestone SRL

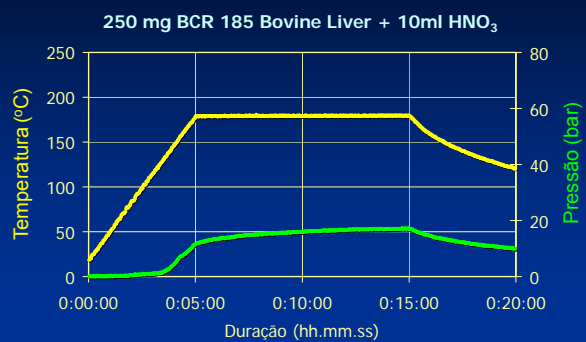
## Pressão de vapor do ácido nítrico

### 10ml HNO<sub>3</sub>



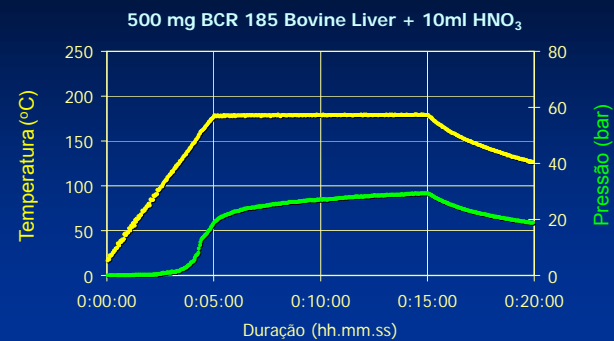
Cortesia Milestone SRL

## 0,25g de amostra orgânica



Cortesia Milestone SRL

## 0,50g de amostra orgânica



Cortesia Milestone SRL

## Digestão em sistemas fechados

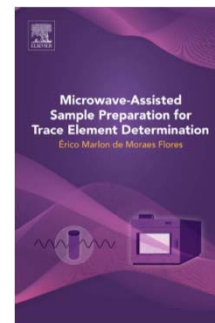
- ☺ Menor contaminação pelo ar
- ☺ Não há perdas de elementos por volatilização
- ☺ Menor volume de ácidos de alta pureza
- ☺ Menores brancos ou melhores limites de detecção
- ☺ Menor tempo de preparo de amostras
- ☺ Menores teores de carbono residual
- ☺ Redução dos custos da análise

fkrug@ceina.usp.br

41

## Referências para consulta

E.M.M. Flores (Ed.), **Microwave-assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. Amsterdam: Elsevier, 2014, 400p.



42

D.P. Moraes, C.A. Bizzi, J.A. Nóbrega, E.M.M. Flores, A.R.A. Nogueira, J.S. Barin, M.F. Mesko. **Preparo de Amostras Assistido por Radiação Micro-ondas**. In: F.J. Krug, F.R.P. Rocha (Eds.), **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. São Paulo: EditSBO, 2016, p. 313-383.

