

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

JULIA DE ALENCAR GARITTA

**EVOLUÇÃO DE FRASCOS REACIONAIS FECHADOS
PARA DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-
ONDAS**

SÃO CARLOS - SP

2022

JULIA DE ALENCAR GARITTA

**EVOLUÇÃO DE FRASCOS REACIONAIS FECHADOS PARA DIGESTÃO
ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS**

Monografia apresentada ao
Departamento de Química da
Universidade Federal de São Carlos,
para obtenção do título de Bacharel
em Química.

Orientador: Prof. Joaquim de Araújo
Nóbrega

SÃO CARLOS - SP

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da Comissão Examinadora que avaliou e aprovou o Trabalho de Conclusão de Curso da candidata Julia de Alencar Garitta realizada em 20/04/2022:

Joaquim A. Nóbrega

Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
Instituição: Departamento de Química, UFSCar

Lucimar Lopes Fialho

Dra. Lucimar Lopes Fialho
Instituição: Departamento de Química, UFSCar

Dr. José Augusto Garcia

Dr. José Augusto Garcia
Instituição: SG Soluções Científicas

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega, por me guiar e me orientar, não só no desenvolvimento deste trabalho de conclusão, mas sim em outros trabalhos e por todos os anos como meu orientador de Iniciação Científica.

Aos meus pais, Marcelo e Arislane, por serem minha maior base e meus maiores exemplos de vida, sempre me dando forças, carinho e amor incondicional. Agradeço também a minha irmã Sofia, que sempre foi e sempre será minha parceira.

Aos meus queridos tios, Arleise e Sidney, que sempre foram e sempre serão minha maior fonte de inspiração, tanto na química, quanto nos demais âmbitos da vida.

Aos meus amigos Fernanda, Débora e Elias, que me acompanharam e fizeram parte de toda a minha trajetória acadêmica.

Ao meu companheiro Pedro, que sempre esteve comigo em todas as situações, me aconselhando, me dando apoio e me motivando para que eu sempre atingisse meus objetivos e minhas expectativas da melhor maneira possível.

RESUMO

Frequentemente métodos instrumentais modernos requerem a digestão completa da amostra antes de sua análise elementar, em que todo o conteúdo orgânico tenha sido removido e os analitos de interesse estejam disponíveis na solução. Esses processos de decomposição das amostras que antecedem as medidas instrumentais são etapas cruciais para seu preparo, pois demandam custo, tempo, manuseio e a eventuais erros, portanto, essa etapa de preparo deve ser mais simplificada e segura possível. Uma das diversas técnicas de preparo de amostras empregadas por via úmida e em sistemas fechados são os sistemas assistidos por radiação micro-ondas (MO), que consistem em uma estratégia vantajosa já que, por geralmente se tratarem de um sistema fechado, garantem o isolamento da atmosfera laboratorial, minimizando as possíveis contaminações e perdas no meio reacional. Também oferecem a possibilidade do emprego de altas temperaturas e pressões e, como benefício adicional, requerem menores tempos de digestão comparativamente aos procedimentos envolvendo aquecimento condutivo. A radiação MO aquece diretamente a fase líquida e os vapores derivados da mistura reacional não absorvem a radiação e, assim, são condensados nas paredes frias do frasco de digestão, pois a temperatura na fase gasosa é menor que a temperatura na fase líquida. Os frascos empregados no sistema são um ponto chave para a eficiência da digestão por radiação MO e existem alguns parâmetros essenciais que devem ser considerados para que eles atuem de forma mais eficiente e de maneira mais segura. O primeiro parâmetro é que o frasco deve ser composto de um material inerte, resistente sob altas temperaturas e pressões, misturas ácidas em altas concentrações e que também seja transparente à radiação MO. Assim, o Politetrafluoroetileno (PTFE), o Perfluoroalcóxi (PFA) e o Tetrafluorometoxil (TFM[®]) são os materiais mais usados. Outro fator importante relacionado com a segurança do sistema é a possibilidade ou não de haver alívio de pressão no frasco, com a presença ou ausência de válvula para alívio de pressão excedente ou frascos com ou sem membrana de ruptura. Outros parâmetros como o volume, desenho, durabilidade, desempenho e custo dos frascos também devem ser avaliados para que a etapa de digestão da amostra seja cada vez mais eficaz, tornando as condições laboratoriais mais rápidas e seguras, mas que ao mesmo tempo permita que o sistema atinja temperaturas e pressões elevadas,

otimizando as digestões. Baseando-se nesses parâmetros, este estudo visa apresentar e discutir sobre os princípios dos frascos fechados de digestão assistida por radiação MO e sua evolução abordando o desempenho da tecnologia atual e o desempenho desejável.

Palavras chave: Radiação micro-ondas; Preparo de amostras; Frascos reacionais fechados; Digestão eficiente.

ABSTRACT

Modern instrumental methods often require complete digestion of the sample before elemental analysis, where all organic content has been removed and the analytes of interest are available in solution. These sample decomposition processes that precede the instrumental measurements are crucial steps for their preparation, as they demand cost, time, handling and eventual errors, therefore, this preparation step should be as simplified and safe as possible. One of the several sample preparation techniques used in wet and closed systems are microwave radiation assisted systems, which are an advantageous strategy since, as they are usually performed in closed system, they guarantee isolation from the laboratory atmosphere, minimizing possible contamination and losses in the reaction medium. They also offer the possibility of employing high temperatures and pressures and, as an additional benefit, require shorter digestion times compared to procedures involving conductive heating. The microwave radiation directly heats the liquid phase and the vapors derived from the reaction mixture do not absorb the radiation and thus are condensed on the cold walls of the digestion vessel, as the temperature in its gas phase is lower than the temperature in the liquid phase. The vessels used in the system are a key point for the efficiency of digestion by microwave radiation and there are some essential parameters that must be considered so that they work more efficiently and in a safer way. The first parameter is that the vessel must be composed of an inert material, resistant to high temperatures and pressures, acid mixtures in high concentrations and that is also totally transparent to microwave radiation so that it does not affect the accuracy of the analysis. Thus, Polytetrafluoroethylene (PTFE), Perfluoroalkoxy (PFA) and Tetrafluorometoxyl (TFM[®]) are the most commonly used materials. Another important factor related to the safety of the system is the possibility or not of having pressure relief in the vessel, with the presence or absence of a valve to relieve excess pressure or vessels with or without a rupture membrane. Other parameters such as volume, design, durability, performance and cost of the vessels are also key points that must be evaluated so that the sample digestion step is increasingly efficient making laboratory conditions faster and safer, while allows the system to reach high temperatures and pressures, optimizing digestions. Based on these parameters, this study aims to present and discuss the principles of microwave-assisted digestion using

closed vessels and their evolution, approaching the performance of current technology and the desirable performance.

Keywords: Microwave radiation; Sample preparation; Closed reaction vessels; Efficient digestion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema aberto convencional de decomposição por via úmida.....	15
Figura 2 – Sistema aberto de digestão por radiação micro-ondas focalizada.....	18
Figura 3 – Primeiro sistema de digestão MO comercializado pela CEM Corporation (modelo MDS-81D).....	20
Figura 4 – Sistema de digestão por radiação MO, MLS-1200 Mega (Milestone Srl, Sorisole, Itália).....	23
Figura 5 – UltraWAVE, Milestone Srl (Sorisole, Itália).....	24
Figura 6 – Esquema de representação da tecnologia “Dual Seal Vent Plug” desenvolvida e patenteada pela CEM Corporation.....	29
Figura 7 – Esquema de representação da tecnologia “Vent and Reseal” desenvolvida e patenteada pela Milestone Srl.....	30
Figura 8 – Frascos reacionais do rotor MAXI-44 (a) com 26,3 cm de altura e do rotor SK-15 (b) com 13 cm de altura.....	32

LISTA DE SIGLAS

MO – Micro-ondas

PTFE – *Polytetrafluoroethylene*

PFA – *Perfluoroalkoxy*

TFM[®] – *Tetrafluorometoxyl*

AAS – *Atomic Absorption Spectroscopy*

ICP-OES – *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

ICP-MS - *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

IR – *Infrared*

SRC – *Single Reaction Chamber*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1. DIGESTÃO POR VIA ÚMIDA	12
1.1.1. SISTEMAS ABERTOS	13
1.1.2. SISTEMAS FECHADOS COM RADIAÇÃO MICRO-ONDAS	16
2. OBJETIVOS	17
3. SISTEMAS DE DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS: PRINCÍPIOS E EVOLUÇÃO	17
3.1. PRINCÍPIOS: SISTEMAS ABERTOS	17
3.2. EVOLUÇÃO DOS SISTEMAS FECHADOS	19
4. FRASCOS REACIONAIS FECHADOS PARA DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS: PRINCÍPIOS E EVOLUÇÃO	25
5. CONCLUSÃO	34
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

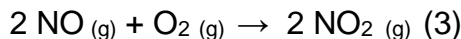
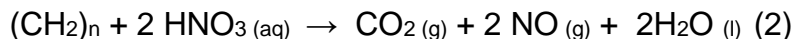
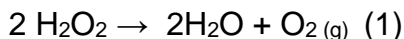
1. INTRODUÇÃO

Com a evolução tecnológica ocorrida nas últimas décadas, diversos métodos instrumentais modernos foram desenvolvidos para a análise elementar qualitativa e quantitativa de inúmeras amostras em diversas áreas industriais, ambientais, clínicas, agronômicas etc. Contudo, muitos desses métodos necessitam da conversão da amostra sólida em uma solução, tais como a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), por exemplo. Há várias alternativas de classificação para esse tipo de processo de conversão do estado sólido da amostra, como dissolução, incineração, decomposição, mineralização, digestão, digestão ácida e digestão ácida oxidativa. Na análise elementar, a decomposição da amostra requer que a mesma seja mineralizada para que todo o conteúdo orgânico seja removido e os analitos estejam distribuídos de forma homogênea na solução [1]. Os processos de decomposição de amostras são etapas cruciais para seu preparo e, posteriormente, a etapa de determinação, já que demandam tempo, custo e manuseio, havendo a possibilidade de acarretar erros. Dessa forma, dependendo de qual for o analito de interesse e a matriz da amostra, a digestão total da amostra se faz necessária para que os resultados elementares obtidos sejam exatos e precisos [2]. O procedimento analítico deve ser o mais simplificado possível considerando-se as etapas envolvidas, reagentes e equipamentos necessários. Outro ponto importante a ser avaliado é a segurança do procedimento, já que não deve comprometer a segurança do laboratório e do analista. A limpeza dos recipientes a serem utilizados no processo de digestão da amostra é outro parâmetro que influencia diretamente na ocorrência de erros sistemáticos na análise, portanto é necessário efetuar a limpeza correta de todos os recipientes que forem usados para que não haja contaminação. Além disso, a composição do material dos frascos de digestão deve ser inerte e não porosa, para que não haja perda de analitos por adsorção no material do frasco. A perda de analitos também pode estar associada à volatilização da solução, portanto cuidados devem ser tomados quanto às temperaturas a serem empregadas no processo e se o frasco de digestão será aberto ou fechado.

1.1. DIGESTÃO POR VIA ÚMIDA

A digestão de amostra por via úmida é um método que converte a matriz da amostra em moléculas menores e mais simples, utilizando um reagente, sendo na maioria das vezes, um ácido ou uma mistura ácida e, geralmente, promovida sob aquecimento. Para que a escolha do ácido ou mistura ácida seja adequada, a matriz da amostra deve ser avaliada e estudada, para que sua decomposição seja possível e não haja uso excessivo de reagentes e, conseqüente, geração de resíduos. Além disso, reagentes de alta pureza devem ser empregados para que erros sistemáticos de contaminação sejam evitados. A quantidade de reagentes a serem utilizados para a decomposição da amostra será definida de acordo com sua massa e constituintes, que, por sua vez, irá depender da sensibilidade do método instrumental que será empregado na análise [3].

Há uma variedade de ácidos e combinações ácidas que são usados na digestão úmida. Vários procedimentos utilizam combinações de ácidos oxidantes como o HNO_3 , HClO_4 e H_2SO_4 e também ácidos não oxidantes como HF , H_3PO_4 e HCl . Tanto os ácidos oxidantes quanto os não oxidantes mencionados são altamente corrosivos quando estão concentrados e sob aquecimento, portanto devem ser manuseados com muita atenção e cautela para que não ocorram acidentes e não comprometam a segurança. Outro reagente frequentemente usado na digestão úmida é o peróxido de hidrogênio. Quando ele é adicionado à mistura ácida (principalmente quando utilizado HNO_3) para a decomposição de uma amostra, ele potencializa o poder oxidante do ácido [4] e também atua como fonte de oxigênio, favorecendo a digestão, i.e. tornando-a mais eficiente. Ele fornece energia e oxigênio ao sistema e quando utilizada solução diluída de HNO_3 , por exemplo, ao oxidar a matriz orgânica da amostra, é formado NO , que é facilmente oxidado a NO_2 [5], como pode ser observado nas reações químicas (1-4) abaixo.



Equações (1-4): Decomposição do peróxido de hidrogênio seguida da reação de oxidação da matriz orgânica da amostra com o ácido nítrico com a amostra e, posteriormente, sua regeneração.

A decomposição por via úmida possui diversas vantagens e se faz eficiente tanto em materiais orgânicos quanto inorgânicos, destruindo e removendo a matriz da amostra, eliminando possíveis interferências na análise. Entretanto, são aplicadas condições experimentais extremas, quando se consideram temperaturas, pressões e reagentes utilizados, assim a composição química dos materiais dos recipientes que são utilizados no processo deve ser cuidadosamente selecionada com base nas condições experimentais que serão aplicadas. Ademais, dependendo do material que são feitos os recipientes, pode haver influência tanto nos brancos analíticos por conta de efeitos de memória, elevando seus resultados, como também na análise quantitativa em si, já que é possível que alguns elementos se adsorvam na superfície do material ou ainda que elementos presentes no material se dissolvam na solução, afetando a exatidão da análise [1]. Posteriormente, serão discutidos os principais parâmetros de composição dos materiais nos frascos de digestão considerando os quesitos de resistência térmica, reatividade, resistência mecânica e resistência aos reagentes empregados.

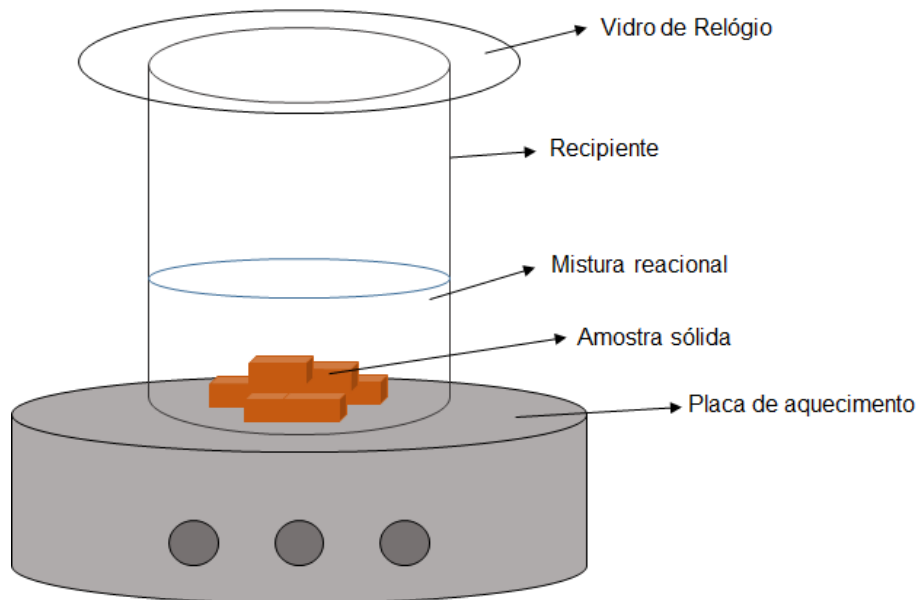
1.1.1. SISTEMAS ABERTOS

Uma das técnicas pioneiras para o processo de decomposição de amostras consiste na digestão por via úmida em recipientes abertos e, apesar de se tratar de um procedimento mais antigo, ainda é uma das técnicas de decomposição e dissolução de amostras mais utilizadas nos laboratórios, já que é facilmente automatizada, possui baixo custo e possibilita o tratamento simultâneo de um maior número de amostras que os demais métodos de preparo, sendo viável para análises de rotina que não envolvem determinações de concentrações traço ou analitos voláteis. No entanto, algumas limitações existem para este tipo de procedimento já que a temperatura do sistema não pode ser maior que a temperatura do ponto de ebulição do ácido ou mistura ácida empregada já que se opera à pressão ambiente. Com isso, geralmente são empregadas temperaturas relativamente baixas para a decomposição, sendo inviável para algumas amostras que possuem matrizes mais complexas. Amostras com altas porcentagens de proteínas e gorduras, por exemplo, não são digeridas com eficiência sob pressão atmosférica. Por outro lado, sistemas operados sob pressões ambientes, acabam sendo mais seguros do que sistemas operados sob altas pressões. Além da limitação da baixa temperatura máxima empregada no sistema aberto, há também outras desvantagens relacionadas com a potencial contaminação da amostra pela atmosfera do laboratório, como também quantidades grandes de reagentes que são necessárias para a digestão total da amostra e, ainda, as possíveis perdas de elementos-traço por volatilização, portanto, esse tipo de sistema de digestão acaba sendo inadequado para a preparação de amostras com elementos que serão determinados em concentrações baixas.

O sistema de decomposição por via úmida aberto convencional, como pode ser representado pela Figura 1, é composto por uma fonte de aquecimento, podendo ser um bloco ou chama quente e operando tanto em temperatura fixa quanto em programas de aquecimento (rampas e patamares de temperatura). O frasco utilizado para receber a mistura reacional e a amostra geralmente é composto de vidro ou PTFE (Politetrafluoretileno). Normalmente, são empregados HNO_3 , HClO_4 e H_2SO_4 , HF , água régia e H_2O_2 como os principais agentes de decomposição, pois são capazes de digerir vários tipos de matrizes orgânicas e inorgânicas e em diversas áreas de

aplicação, como resíduos de água e esgoto, amostras biológicas, clínicas, solos, materiais sintéticos, entre inúmeros outros.

Figura 1 - Sistema aberto convencional de decomposição por via úmida



Com o passar do tempo, ocorreram avanços tecnológicos e alguns sistemas abertos evoluíram de forma que algumas das suas limitações fossem reduzidas. Assim, recentemente, alguns sistemas abertos foram construídos contendo rampas de decomposição com vários recipientes com condensadores de refluxo. Dessa forma, a possível perda de analitos por volatilização e a evaporação da mistura reativa é minimizada, e a frequência analítica é aumentada, ao passo que o número de recipientes no sistema de decomposição é aumentado, garantindo a digestão simultânea de várias amostras [3].

Inovações foram elaboradas e empregadas aos sistemas abertos de decomposição por via úmida com o passar do tempo, e uma delas foi a fonte de energia por radiação MO. Diferentemente do aquecimento convencional, a digestão assistida por radiação MO promove o aquecimento diretamente da mistura reacional em meio aquoso, assim, a eficiência e a velocidade da digestão de amostras mais difíceis de decompor são melhoradas. Em sistemas abertos, onde se trabalha sob pressão atmosférica, a digestão assistida por radiação MO é realizada por sistema

focalizado, isto é, somente a parte inferior do frasco com a amostra e a mistura reacional é submetida à radiação micro-ondas. Além disso, por se tratar de um sistema aberto, sistemas de refluxo são necessários. Esse tipo de sistema é capaz de lidar com até 10 g de amostras sem haver nenhum problema de segurança. Entretanto, conforme mencionado anteriormente, digestões realizadas sob pressão atmosférica são limitadas a uma baixa temperatura, pois não podem exceder a temperatura de ebulição do ácido empregado e também podem sofrer problemas de perda de alguns elementos por volatilização por se tratar de um sistema aberto.

1.1.2. SISTEMAS FECHADOS COM RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Devido às várias limitações decorrentes dos sistemas abertos de digestão, foram desenvolvidas estratégias de digestão utilizando recipientes fechados e, dessa forma, foram amplamente aplicadas no preparo de amostras. Manter o sistema fechado garante que a operação esteja totalmente isolada da atmosfera laboratorial, minimizando consideravelmente as possíveis contaminações e perdas no meio reacional. Além disso, outras vantagens estão relacionadas quando se trata do emprego de altas pressões e temperaturas, já que, diferentemente dos sistemas abertos, as temperaturas no meio reacional podem ultrapassar a temperatura de ebulição do ácido sem que ocorram perdas de elementos por volatilização. Outro benefício do sistema de digestão fechado é sua adequação para o preparo de amostras na análise de traços. A radiação MO (tanto em sistemas abertos quanto em sistemas fechados) aquece diretamente a fase líquida contendo íons e dipolos. Os vapores oriundos do ácido não absorvem a energia MO, portanto eles são condensados nas paredes frias do recipiente, pois a temperatura na fase gasosa é inferior à temperatura na fase líquida. Desse modo, a pressão de vapor prevista acaba sendo maior que a pressão de vapor real do sistema, possibilitando que temperaturas altas sejam alcançadas em pressões relativamente baixas. Isso é outra grande vantagem do sistema com tecnologia MO, pois garante tempos mais curtos de digestão [3].

Um ponto chave para a eficiência da digestão por radiação MO em sistemas fechados que será abordado com mais detalhes neste estudo está relacionado aos frascos de digestão. No caso do sistema MO, o frasco deve ser composto por um material que seja transparente à radiação e que seja inerte para que não afete a exatidão da análise. Atualmente, o design mais comum dos frascos fechados de digestão MO consiste em revestimentos e tampas feitos de PTFE, TFM ou PFA (perfluoroalcoxi) de alta pureza. Contudo, novos designs e materiais de recipientes são estudados e pesquisados para que cada vez mais, esses sistemas de digestão sejam mais eficientes, vantajosos e econômicos, melhorando as condições reacionais para digestão de amostras com diferentes matrizes.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como finalidade apresentar e discutir sobre os princípios e evolução dos frascos reacionais fechados desenvolvidos para sistemas de digestão assistidos por radiação MO, relacionando os parâmetros de temperatura e pressão máxima, resistência química, design, desempenho e composição do material e, por fim, discutir sobre o desempenho da atual tecnologia e o desempenho desejável.

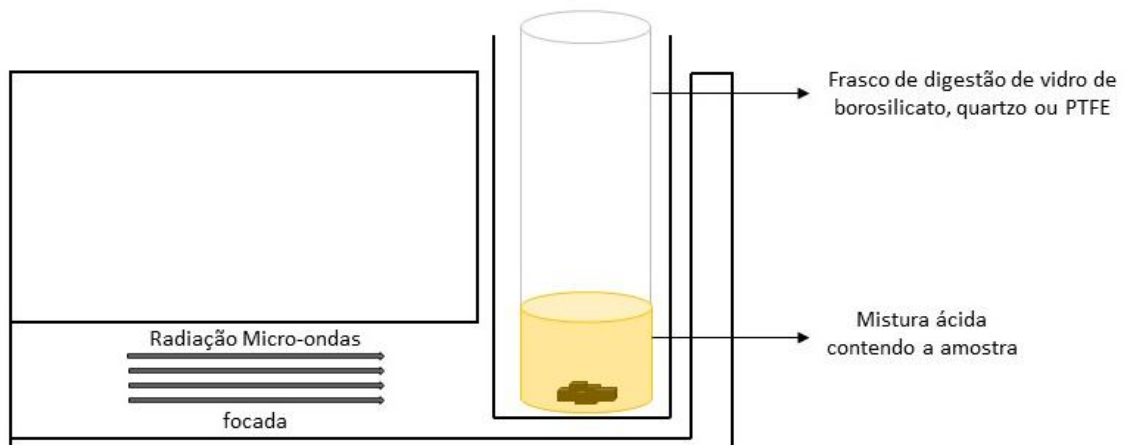
3. SISTEMAS DE DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS: PRINCÍPIOS E EVOLUÇÃO

3.1. PRINCÍPIOS: SISTEMAS ABERTOS

A aplicação da radiação MO no preparo de amostras foi uma inovação relevante em análises químicas já que há a direta transferência de energia para a solução contendo íons e dipolos, sendo mais eficiente que os demais procedimentos de digestão convencionais. O uso dessa estratégia se iniciou com o emprego de fornos de MO domésticos, pois ainda não havia tal tecnologia específica para uso laboratorial disponível no mercado. Contudo, a utilização dos fornos MO de uso doméstico é bastante comprometedor, já que não cumpre as medidas de segurança necessárias para seu uso no laboratório e também não possui características específicas para a

decomposição de amostras, afetando o desempenho do procedimento. Os frascos de digestão utilizados devem ser transparentes à radiação MO, para que a mesma seja absorvida somente pela solução ácida contendo a amostra [6]. O primeiro registro de aplicação do uso de radiação MO para o preparo de amostras foi feito em 1975 por Abu-Samra et al. [7] em que foram avaliadas as melhores condições de digestão de amostras biológicas em frascos Erlenmeyer. Digestões assistidas por radiação MO com sistemas abertos e, conseqüentemente, sob pressão atmosférica, como no estudo citado em [7], são utilizadas radiações focalizadas, em que somente a área inferior do frasco de digestão contendo a amostra e a mistura ácida fica submetida a um campo intenso de radiação, como pode ser observado na Figura 2. Geralmente, a digestão em sistemas abertos usados é feita utilizando frascos de vidro de borossilicato, quartzo ou PTFE [3]. Além disso, digestão por MO em sistemas abertos, é mais conveniente quando utilizadas amostras orgânicas e inorgânicas com massas mais elevadas, sendo possível trabalhar com até 10 g de amostra sem haver problemas de questões de segurança. Entretanto, várias desvantagens são observadas quando se trata de um mecanismo de digestão em sistema aberto sob pressão atmosférica. Uma grande limitação está relacionada com a temperatura máxima empregada, que é limitada à temperatura de ebulição da mistura ácida. Outra desvantagem está relacionada com a potencial perda de analitos por volatilização, que afeta negativamente a precisão e a exatidão. Além disso, sistemas abertos podem possibilitar a introdução de contaminantes na mistura reacional. Processos de contaminação estão relacionados com a qualidade dos materiais dos frascos e dos reagentes utilizados. Em frascos abertos, esses processos também podem ser agravados pela contaminação por material particulado na atmosfera laboratorial ou por contaminação cruzada entre frascos.

Figura 2 - Sistema aberto de digestão por radiação MO focalizada.



3.2. EVOLUÇÃO DOS FORNOS MICRO-ONDAS EM SISTEMAS FECHADOS

As digestões assistidas por radiação MO utilizando frascos fechados, são consideradas um dos meios mais eficientes de digestão comparativamente aos sistemas abertos e, assim, passaram por diversas mudanças no decorrer das últimas décadas, buscando sempre aperfeiçoamento de segurança e maior eficiência.

Diferentemente dos sistemas abertos, os frascos fechados possibilitam digestões em temperaturas mais elevadas devido ao aumento da temperatura de ebulição do ácido sob condição de pressão superior à pressão ambiente. Esse aumento de temperatura aperfeiçoa a eficiência de digestão. Ademais, perdas de elementos por volatilização são evitadas quando os frascos estão fechados, o que é ideal para análises de elementos presentes em baixas concentrações ou elementos voláteis. Além disso, são necessárias menores quantidades de reagentes e há o maior controle do ambiente de digestão [3], que auxilia o controle do branco analítico, conseqüentemente, menores limites de detecção podem ser atingidos. Vários sistemas de digestão por radiação MO foram propostos, testados e aperfeiçoados para viabilizar processos de digestão mais seguros, eficientes, operação simples e com menores custos.

Em 1986, foi comercializado o primeiro sistema de digestão de amostra assistido por radiação MO produzido pela CEM Corporation (modelo MDS-81D) específico para análise elementar de metais traço. Ele era composto por um carrossel com 12 frascos de digestão feitos de PTFE com um parafuso superior (Figura 3). Após o lançamento do primeiro digestor de amostras por radiação MO, a CEM desenvolveu um novo modelo denominado MDS-2000/2100, cujo sistema vem integrado um monitor de controle de pressão que possibilita ao operador observar a pressão gerada no frasco de digestão ao decorrer do método. Posteriormente, a CEM introduziu um sistema termo-óptico de controle e medição de temperatura em seus modelos dos fornos MO e, além disso, projetou frascos de digestão de amostras especificamente para digestões sob altas pressões, que serão abordados com mais detalhes no tópico seguinte. No modelo MDS-2000 podem ser utilizados até seis frascos de digestão sob pressões e temperaturas máximas de 40 atm e 200 °C. Outros dois desenvolvimentos importantes apresentados pela CEM são o revestimento da cavidade do forno de MO com PTFE visando evitar corrosão e também um eficiente sistema de exaustão, que garante condições mais seguras no ambiente laboratorial.

Figura 3 - Primeiro sistema de digestão MO comercializado pela CEM Corporation (modelo MDS-81D).



(Fonte: <https://cem.com/de/history-of-microwave-digestion>)

Com os avanços tecnológicos dos fornos MO para sistemas fechados, mais tarde, a Questron Corporation (Princeton, NJ) disponibilizou o Q Wave-1000, um sistema de digestão de amostras controlado por computador e com pressão medida e controlada por um transdutor de pressão selado e também por um sensor termopar projetado especificamente para um ambiente ácido, aumentando a segurança do sistema.

Posteriormente, foi lançado e comercializado um sistema de decomposição por pressão com aquecimento por radiação MO focalizado, o Superdigest, desenvolvido por Prolabo (Paris, França) em parceria com a Anton Paar (Graz, Áustria). O sistema contém um sensor optomecânico que controla e mantém a pressão constante durante toda a rodada de digestão. Além disso, o Superdigest emprega um sistema de resfriamento intenso por corrente de ar que, rapidamente, resfria os frascos e os mantém a uma baixa temperatura, já que nesse sistema, é possível aplicar temperaturas de até 300 °C e pressões de até 80 atm. Os frascos empregados são feitos de quartzo, justamente para suportar temperaturas mais elevadas e também possuem um disco de ruptura e uma parede de acrílico para possibilitar maior segurança.

Ainda pela Anton Paar foi desenvolvido um sistema de digestão de amostras por radiação MO com pressões e temperaturas de até 80 atm e 300 °C, respectivamente. A maior vantagem do sistema, é a presença de um sensor óptico de pressão embutido nos frascos de digestão que possibilita o controle da potência aplicada. Os frascos de digestão são feitos de quartzo de alta pureza e suas partes superiores são feitas de Teflon. Outra vantagem que esse sistema de MO oferece é a circulação de ar de resfriamento durante o processo, evitando assim, superaquecimento de algumas peças plásticas e acelerando o resfriamento dos frascos no fim da digestão. Posteriormente, a Anton Paar desenvolveu um outro sistema de digestão por MO, o Multiwave, que possui controle de potência não pulsado (potência máxima de 1000 W). O sistema é composto por um rotor com 6 frascos de digestão com pressões e temperaturas controladas.

A Meditest (Budapeste, Hungria) desenvolveu o sistema de digestão por MO denominado Digmed. Trata-se de um forno com 700 W de potência de modo impulso contínuo ajustável e com um carrossel giratório com 6 frascos de digestão de Teflon.

Além disso, possui um sistema de refrigeração, válvulas de controle de segurança e tubulação de PTFE. Diferentemente dos sistemas de digestão MO citados anteriormente, nesse equipamento foi desenvolvido um novo tipo de resfriamento por água, que possui um funcionamento do tipo “espiral”, que é capaz de manter a pressão de vapor em um nível moderado (em até 5 atm). Também foi desenvolvido um novo tipo de frasco de digestão para este sistema, que será posteriormente discutido no tópico 4.

A Berghof Laborprodukte GmbH (Eningen, Alemanha) desenvolveu sistemas de digestão por radiação MO especificamente para preparo de amostras para análise de elementos-traço. O primeiro sistema comercializado por eles, o MWS-1, comporta até 6 frascos reacionais fechados feitos de TFM e possui um sensor de infravermelho (IR), localizado nas paredes desses frascos, que tem a função de medir, diretamente, a temperatura da mistura reacional. Além disso, a potência aplicada da radiação MO é regulada pela temperatura reacional obtida nos frascos. O segundo digestor desenvolvido e comercializado pela Berghof, o MDA-II, consiste em um sistema com aquecimento por MO focalizado de alta temperatura e pressão, sendo possível alcançar em torno de 290 °C e 100 atm, respectivamente, e possui potência máxima de 500 W. Possui um alto padrão de segurança, contendo um tanque de aço inoxidável, controle de temperatura, pressão e potência e encaixe do disco de ruptura. O Speedwave Four é outro modelo projetado pela Berghof que possui o mesmo sistema óptico de medição de temperatura através do sensor IR, mas possui um sistema de medição da pressão por meio de um feixe de luz polarizada que é incidido em um dispositivo de vidro que se desloca em função da pressão, desviando o feixe de luz ao sistema de detecção, que se encontra na lateral da cavidade do equipamento. O sistema de digestão Speedwave XPERT é o forno MO mais recente comercializado pela Berghof. Nele está disponível o monitoramento dos parâmetros de pressão e temperatura de cada recipiente de amostra, isso devido ao possível comportamento desigual de cada amostra, durante as etapas de digestão, já que a temperatura está também atrelada ao tipo de amostra e sua quantidade de massa. Além disso, o Speedwave XPERT possui a tecnologia de sensor (desenvolvida e patenteada pela Berghof) que mede a pressão e temperatura e também controla a potência.

A Milestone (Soriso, Itália) desenvolveu o MLS-1200, que consiste em um forno de digestão por radiação MO operado com tempo e potências programáveis, sendo um modo exclusivo de 250 W sem pulso e capaz de chegar a uma potência máxima de 1200 W (figura 4). O sistema contém módulos de exaustão para ventilação de vapores e absorção de gases, além de conter uma estação de resfriamento. Com uma visão mais inovadora, o MLS-1200 foi projetado com um sistema no qual pudesse ser implementada uma interface robótica. Posteriormente, a Milestone desenvolveu uma versão mais avançada do forno de digestão MO. O MLS-1200 Mega possui controle automático de pressão até 30 atm e controle automático de temperatura até 240 °C. Juntamente com esses dispositivos de controle automático, há também um feedback da potência aplicada na cavidade, sendo útil para manter as condições de digestão (temperaturas, pressões e tempo) pré-definidas. Outro aparato importante no modelo MLS-1200 Mega, é o conjunto de sonda IR para o monitoramento da temperatura externa de cada frasco de digestão. Nesse modelo, são disponíveis frascos de 80 ou 100 mL de volume feitos de TFM, podendo ser introduzidos 6 ou 10 frascos no rotor (MDR). O MDR é um novo sistema de tecnologia elaborado pela Milestone, que consiste em um núcleo/rotor de polipropileno de alta resistência mecânica, onde vários nichos ao longo desse rotor são esculpidos para que sirvam como uma proteção por blindagem para os frascos reacionais fechados de TFM que irão se alojar nesses compartimentos. O MDR deve ser inserido na cavidade dos fornos MLS-1200 ou MLS-1200 Mega. Além disso, possui movimento giratório durante todo o processo de digestão para haver uma melhor distribuição da radiação MO entre os frascos.

Figura 4 - Sistema de digestão por radiação MO, MLS-1200 Mega (Milestone s.r.l., Soriso, Itália).



(Fonte: <https://www.geminibv.com/labware/milestone-mls1200-mega-digestion-microwave/>)

A Milestone também comercializa o EthosUP, um sistema MO para preparo de amostras que possui uma cavidade de aço inoxidável bastante ampla (possui volume superior a 70 L) para que um grande número de amostras sejam preparadas em apenas um ciclo de aquecimento, aumentando o rendimento e a produtividade laboratorial. Dois rotores para esse equipamento foram desenvolvidos. O SK-15 consiste em um rotor com capacidade de 15 frascos por rodada de digestão, podendo ser aplicado para todos os tipos de amostra e o MAXI-44, que possui 44 frascos reacionais, aplicado geralmente, para amostras com alto conteúdo de compostos orgânicos. Os frascos de ambos os rotores são feitos de TFM e possuem 100 mL de capacidade volumétrica, mudando apenas o design de cada um, como pode ser observado na Figura 8.

Dando prosseguimento ao processo de mecanização, a Milestone desenvolveu sua tecnologia mais recente para preparo de amostras por radiação MO. O UltraWAVE (como pode ser observado na figura 5) se baseia na tecnologia SRC (Single Reaction Chamber). Diferentemente dos demais sistemas MO convencionais, no UltraWAVE, um rack com os frascos de reação é inserido em uma câmara pressurizada com gás nitrogênio contendo um determinado volume de uma solução absorvedora. Essa solução dentro da câmara pressurizada irá absorver a radiação emitida pelo magnetron, transferindo o calor para os frascos contendo as amostras, que ficam parcialmente imersos na solução, de forma homogênea. Mais detalhes da tecnologia SRC são discutidos em um livro recentemente publicado [8]. Excelentes resultados utilizando a mais nova tecnologia comercializada pela Milestone têm sido alcançados, ao passo que são combinados parâmetros de aquecimento por micro-ondas, um reator de alta pressão que, ao mesmo tempo, funciona como cavidade e recipiente. Após a pesagem das amostras, carregar o rack contendo as amostras na câmara é a única operação manual que se deve fazer no processo, que é totalmente mecanizado. A câmara é selada, pressurizada, aquecida, resfriada, ventilada e aberta usando um terminal externo de controle do instrumento. Dessa forma, o UltraWAVE proporciona uma operação mais simples em comparação aos demais sistemas convencionais de digestão de amostras por radiação MO [9]. Durante todo o ciclo de aquecimento do micro-ondas, as superfícies externas dos recipientes permanecem sob temperatura ambiente, além de que a câmara é vedada e pressurizada com o nitrogênio, que fisicamente, tem a função de “vedar” os frascos reacionais, evitando assim

contaminações cruzadas e que as soluções utilizadas não entrem em ebulição. O UltraWAVE pode atingir pressões de até 200 atm e temperaturas de até 300°C.

Figura 5 - UltraWAVE, Milestone s.r.l. (Soriso, Itália).



(Fonte: <https://www.milestonesrl.com/products/microwave-digestion/ultrawave>)

Na Tabela 1 é mostrada uma relação e alguns exemplos da evolução dos fornos MO com frascos fechados, relacionando os parâmetros de temperatura e pressão máxima, potência aplicada, capacidade do rotor e se há ou não sistemas de controle de temperatura, pressão e resfriamento.

Fabricante	Modelo	Temp. Máx. (°C)	Pressão Máx. (atm)	Potência (W)	Capacidade do rotor	Controle de temperatura e pressão	Sistema de resfriamento
CEM	MDS-81D	*	*	630	12	Não	Não
CEM	MDS-2000/2100	200	40	*	12	Sim	Não
Questron Corp.	Q Wave-100	230	68	1200	12	Sim	Não
Anton Paar/Portabo	Superdigest	300	80	*	4	Sim	Sim
Anton Paar	Multiwave	300	80	1000	6	Sim	Sim
Meditest	Digmed	*	*	700	6	Sim	Sim
Berghof	MWS-1	290	100	500	6	Sim	Sim
Milestone	MLS-1200	240	30	1200	6 ou 10	Sim	Sim
Milestone	ETHOS-UP	200	*	1900	15, 24 ou 44	Sim	Sim
Milestone	UltraWAVE	300	200	*	4, 5, 8, 15, 19, 22 ou 26	Sim	Sim

Tabela 1. Evolução dos fornos MO com frascos fechados. (* Informações não encontradas.)

4. FRASCOS REACIONAIS FECHADOS PARA DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS: PRINCÍPIOS E EVOLUÇÃO

Procedimentos assistidos por radiação MO em sistemas fechados são, em geral, as melhores opções para garantir uma boa eficiência nas digestões de amostras, principalmente em casos em que é necessário aplicar maiores temperaturas para uma digestão mais eficiente quando trabalhado com matrizes mais complexas. Além disso, os recipientes fechados reduzem os riscos de contaminação causados pelo ambiente laboratorial e minimizam o risco de perda de analitos voláteis. Apesar da grande evolução tecnológica dos equipamentos de digestão por radiação MO ocorrida nos últimos anos, a escolha do frasco a ser empregado não é trivial, já que diversos fatores relacionados à eficiência de digestão estão relacionados com as características dos frascos e a mistura reacional selecionada. Parâmetros como composição do material do frasco, possibilidade ou não de alívio de pressão, altura, volume e configuração são de extrema importância e, entre outros aspectos, deve-se considerar o gradiente de temperatura entre a parede do recipiente, a fase líquida e a fase vapor [4].

Desde quando se iniciou a comercialização e a evolução dos sistemas de preparo de amostras por radiação MO, um dos principais questionamentos sobre os frascos a serem empregados era sobre a composição e qualidade dos seus materiais. Qualquer recipiente de amostra que for submetido à radiação MO deve ser transparente à mesma [6]. Ao entrarem em contato com um determinado material, as MOs podem ter diferentes comportamentos, podendo afetar, ou não a energia do sistema, já que estão envolvidos princípios físico-químicos como ligação química e estrutura molecular, momento de dipolo, constante dielétrica e capacidade calorífica. Quando um determinado material é aquecido pela radiação MO, ocorre uma interação com as ondas eletromagnéticas com o dipolo elétrico da molécula [10].

Os materiais podem ser classificados como condutores (geralmente metais) que refletem a energia MO, criando uma espécie de blindagem, não possibilitando o aquecimento do conteúdo no interior do frasco. Também podem ser classificados como dielétricos, os quais têm poder isolante, contudo podem facilmente ser polarizados [11] e, dessa forma, interagir e absorver a energia MO, alterando o aquecimento do sistema pelos pontos-quentes gerados desigualmente em um forno com cavidade. Por fim, os materiais isolantes são transparentes à radiação MO e retêm o calor gerado pela energia, podendo ser empregados com segurança. O vidro comum, o PTFE (nome comercial Teflon) e o quartzo foram os primeiros materiais a serem aplicados nos frascos para a digestão de amostras por MO tanto em sistemas abertos, quanto fechados, já que são excelentes isolantes. Os primeiros frascos comercializados no mercado eram inteiramente feitos de PTFE, como nos modelos MDS-81D e MDS-2000 desenvolvidos pela CEM. O PTFE possui diversas vantagens por ser um material que permite a passagem da energia MO sem absorvê-la, entretanto, não possui resistência mecânica tão favorável quando aplicadas temperaturas e pressões mais elevadas (ocorre deformação mecânica para temperaturas acima de 240 °C ou pressões acima de 7 atm). Portanto, se faz necessário o uso de revestimentos feitos de algum material com maior resistência mecânica. Além disso, o PTFE é considerado um material relativamente poroso, o que pode acarretar em perdas de analitos que ficam retidos nos poros do frasco, conseqüentemente, aumentando o risco de contaminação [6]. Devido a esses fatores, novos materiais foram estudados para serem aplicados na composição dos recipientes de digestão.

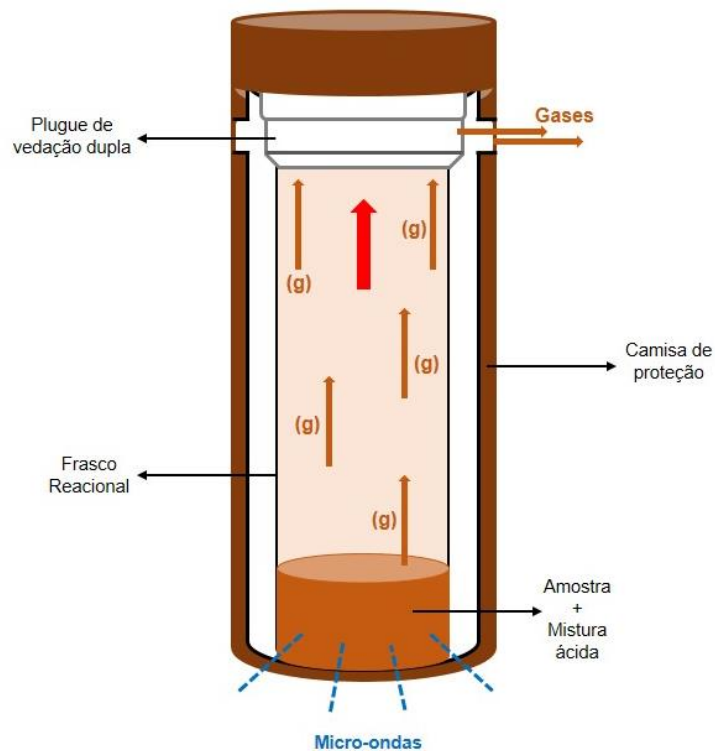
O quartzo é um material bastante conveniente, pois é isolante, suporta temperaturas e pressões maiores dependendo da espessura da parede (podem ser realizadas digestões com 80 atm de pressão e temperaturas de mais de 300 °C), garantindo uma maior eficiência nas digestões das amostras e possui um altíssimo nível de pureza, minimizando assim qualquer tipo de contaminação. Dessa forma ele é bastante empregado nos frascos de alguns fornos de radiação MO. A Prolabo em colaboração com a Anton Paar produziram o forno Superdigest, com aquecimento por radiação MO focalizada com maior pressão e, assim, desenvolveram os frascos fechados de quartzo visando possibilitar uma preparação mais rápida e confiável de amostras para análises de elementos traço. Os recipientes possuem volume de 80 mL e são revestidos com cilindros de plástico. Entretanto, por ser um material frágil, alguns tipos de amostras, principalmente aquelas contendo elevados teores de sílica, tais como solos e plantas, podem danificar as paredes do frasco. Outra limitação bastante significativa da aplicação do quartzo é o elevado custo.

Por outro lado, visando contornar as limitações anteriormente apresentadas, o mesmo produtor do PTFE, a DuPont Co., desenvolveu o Perfluoroalcoxi (PFA ou Teflon PFA,) que consiste em um copolímero de hexafluoropropileno e perfluoroéteres. O PFA possui uma maior resistência mecânica e química comparado ao PTFE [12]. Possui temperatura de fusão na faixa de 300-310 °C, portanto, para garantir sua estabilidade térmica, as condições de temperaturas empregadas nas digestões não devem exceder 260 °C. A CEM adotou o Teflon-PFA na composição de seus frascos mais recentes, justamente para combinar inércia, resistências química e mecânica. Os frascos foram desenvolvidos com paredes duplas revestidas para permitir digestões ácidas em temperaturas de 200 °C e pressões de 13,5 atm. A Questron ao produzir o forno de micro-ondas Q-WAVE disponibilizou frascos de digestão com 3 compartimentos, sendo uma parede externa composta de um material denso transparente à radiação MO, uma parede intermediária feita de PTFE e um compartimento interno de Teflon-PFA. Esses recipientes suportam temperaturas de 200 °C e pressões de 15 atm [2]. Mais recentemente, foi desenvolvido e patenteado o polímero TFM[®] (Tetrafluorometoxil), que consiste em um polímero PTFE quimicamente modificado. Sua temperatura de fusão se encontra na faixa de 320-340 °C e suporta temperaturas operacionais de até 300 °C, por isso é indicado para aplicações em sistemas de digestão MO mais modernos, com temperaturas e

pressões mais elevadas (de até 110 atm). A Milestone introduziu os frascos de digestão feitos de TFM[®] no forno MLS-1200, sendo possível sob condições controladas utilizar ácidos ou misturas ácidas com pontos de ebulição mais altos, como o ácido sulfúrico. Além da Milestone, a fabricante Berghof também comercializou os frascos de digestão feitos de TFM-PTFE de alta qualidade nos sistemas de digestão MO SpeedWave four e SpeedWave XPERT. Tal composição garante que a vida útil do frasco seja prolongada. No sistema SpeedWave XPERT, estão disponíveis 4 tipos diferentes de rotores: o TS-85X, com frascos de 85 mL de volume e capacidade de 32 ou 16 frascos no rotor; o DAP-60X, com frascos de 60 mL de volume, capacidade de 12 frascos; o DAP-100X, com frascos de 100 mL de volume e capacidade de 12 frascos no rotor; o DAK-100X, com frascos de 100 mL de volume e capacidade de 8 frascos. A grande variedade de rotores disponíveis para esse sistema de digestão possibilita que uma grande variedade de tipos de amostras sejam digeridas, tais como amostras ambientais, alimentícias, cosméticas, farmacológicas, tecnológicas, geológicas e ambientais.

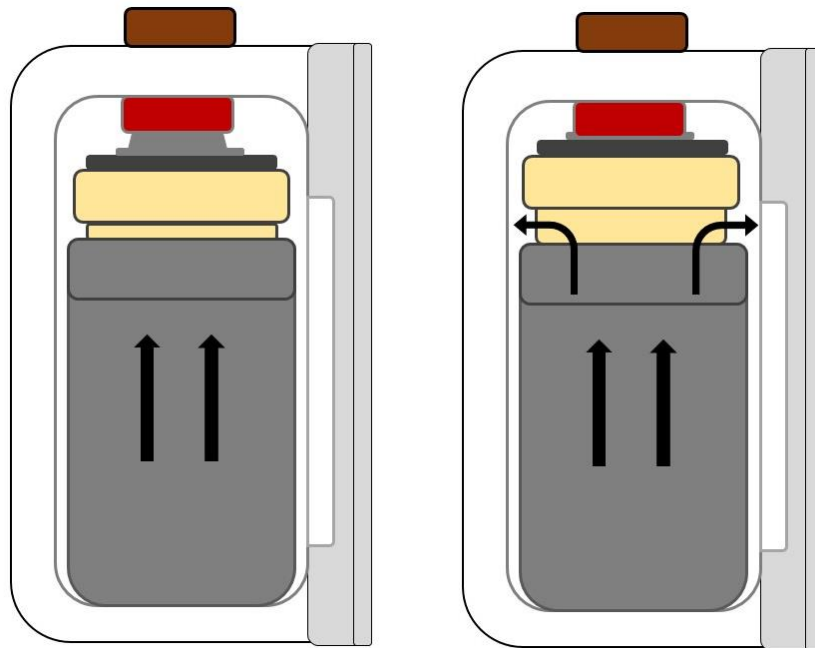
Outro aspecto importante dos frascos de digestão é a possibilidade ou não de alívio de pressão, quando a mesma ultrapassa o limite máximo pré-estabelecido pelo fabricante durante o ciclo de aquecimento. O alívio de pressão garante uma maior segurança na operação do sistema e evita a ocorrência de explosões. Foram desenvolvidos recipientes com válvulas que se abrem no momento em que a pressão excede o valor pré-estabelecido, dessa forma não é necessário que o ciclo de aquecimento seja completamente interrompido. A CEM patenteou uma tecnologia de plugue de vedação dupla (Dual Seal Vent Plug Technology) que permite condições de temperaturas e pressões mais brandas. A vedação dupla controla os subprodutos gerados da digestão, principalmente o CO₂, ventilando os gases para fora do frasco, mantendo total integridade da amostra e seus analitos, até mesmo aqueles de alta volatilidade [13]. Após o sucesso da sua aplicabilidade, a CEM adotou essa tecnologia para todos os frascos que foram desenvolvidos até atualmente. Os frascos possuem um design em que todos os gases sejam direcionados e circulados por meio de uma abertura, como é representado na Figura 6.

Figura 6 - Esquema de representação da tecnologia “Dual Seal Vent Plug” desenvolvida e patenteada pela CEM Corporation [13].



Além da tecnologia “Dual Seal Vent Plug”, também foram desenvolvidas outras técnicas e designs que possibilitam o alívio de pressão excedente dos frascos de digestão. A Milestone criou um sistema de alívio, ventilação e vedação para alguns de seus frascos de digestão comercializados (Vent and Reseal Technology). Caso houver excesso de pressão no sistema reacional, uma mola de pressão se flexionará para que a tampa se abra ligeiramente, liberando o excesso de gás. A tampa se sela novamente quando o alívio de pressão é feito e o ciclo de digestão da amostra prossegue sem a ocorrência de perdas. Na Figura 7, é representado um esquema de como é o funcionamento da tecnologia Vent and Reseal, à esquerda se observa a tampa fechada e à direita, a mola se flexiona para abrir a tampa e aliviar a pressão.

Figura 7 - Esquema de representação da tecnologia “Vent and Reseal” desenvolvida e patenteada pela Milestone s.r.l. [14].



Tal tecnologia desenvolvida de sistema de alívio, ventilação e vedação, pode ser encontrada nos frascos dos modelos de sistemas de digestão EthosOne, EthosUP e EthosEASY comercializados pela Milestone.

A radiação MO não interage significativamente com a fase vapor, sendo apenas absorvida pelas soluções contendo íons e dipolos. Quando ocorre o aquecimento da solução ácida com a amostra, os vapores gerados são resfriados nas paredes do frasco de digestão que também são transparentes à radiação, particularmente nas etapas iniciais do programa de aquecimento. Esse mecanismo possibilita que as reações ocorram sob maiores temperaturas, porém em pressões menores, comparado ao aquecimento convencional. A Meditest projetou o sistema de digestão por MO Digmed que possui um mecanismo de resfriamento interno e o design dos frascos foi desenvolvido com base nessa estratégia. Consiste em um carrossel giratório com 6 frascos de PTFE e um espiral de resfriamento de água é inserido em um espaço fechado através das tampas dos frascos. Durante o ciclo de aquecimento, o refluxo do ácido condensado e também dos vapores se renovam em fase líquida sobre a amostra, resultando em uma pressão de vapor de até 5 atm, que se mantém moderada durante toda a operação [2]. A Anton Paar também adotou o sistema de refrigeração de ar para os frascos de digestão em alguns de seus fornos MO, como o

frasco PMD, que em sua estrutura possui uma entrada de ar de refrigeração e dutos na parte inferior do corpo externo do recipiente para a passagem do ar. A circulação de ar forçada que refrigera as paredes do recipiente, além de ser vantajosa para o final da digestão visando o resfriamento mais rápido do frasco, favorece também o gradiente de temperatura entre a base e a parte superior do frasco [6, 15]. O gradiente de temperatura é um aspecto importante, pois é através dele que os vapores gerados a partir do aquecimento pela radiação MO, são condensados e retornados para a solução líquida, garantindo maior eficiência da digestão. Bizzi et al. [15] avaliaram condições que melhoram a eficiência da digestão utilizando ácido nítrico diluído e o resfriamento simultâneo dos frascos. Esses efeitos estão diretamente ligados com a redução da pressão parcial do ácido no frasco (pois há o aumento da taxa de condensação) e com o gradiente de temperatura entre as fases líquidas e gasosas onde o ácido nítrico se regenera. Esse processo de regeneração ácida pode ser ainda potencializado usando uma atmosfera rica em O₂ [16-17]. Esse aspecto pode estar ligado ao design do frasco. Um estudo do gradiente de temperatura foi proposto por Garitta et al. [4] onde foram submetidas as mesmas condições reacionais para amostras certificadas de fígado bovino e farinha de arroz usando frascos de digestão com designs diferentes. Foi observado que ao utilizar o frasco do rotor MAXI-44, comercializado pela Milestone no forno micro-ondas EthosUP a ocorrência do processo de regeneração de ácido nítrico foi mais efetiva, devido à altura maior do frasco, que possibilita um maior gradiente de temperatura em comparação com o frasco do rotor SK-15 (também desenvolvido pela Milestone), que apesar de possuir o mesmo volume do frasco do rotor MAXI-44 de 100 mL, possui um design com um maior diâmetro e menor altura (Figura 8), não favorecendo o gradiente de temperatura. Além disso, ambos os frascos possuem composições iguais (TFM®).

Figura 8 - Frascos reacionais dos rotores MAXI-44 (a) com 26,3 cm de altura e do rotor SK-15 (b) com 13 cm de altura.



Uma das maiores desvantagens do preparo de amostras em frascos fechados é a limitação para decompor massas elevadas de amostras comparativamente aos frascos abertos [3]. A possibilidade de preparo de amostras com massas maiores permite que limites de detecção mais baixos sejam atingidos em análise elementar. Além disso, massas maiores garantem uma melhor representatividade do material selecionado para análise. A CEM projetou frascos de digestão com essa finalidade: capacidade de lidar com maiores massas de amostras sob condições de temperatura e pressão maiores. Os frascos IPrep são capazes de digerir amostras orgânicas com o dobro de massa do que os frascos fechados típicos de digestão de amostras por MO. O rotor IPrep comporta 12 frascos, possui a tecnologia patenteada “Dual Seal Vent Plug” para controle da ventilação de subprodutos gasosos e excesso de pressão e é facilmente montado com 3 componentes, sendo um revestimento, a vedação do plugue e um disco de carga. O rotor se encaixa nos fornos MARS e IWave, também desenvolvidos pela mesma companhia.

Para a tecnologia SRC desenvolvida pela Milestone, os frascos do UltraWAVE, apesar de serem submetidos a altas temperaturas e pressões (300 °C e 200 atm, respectivamente) não necessitam de um design complexo para montagem e

desmontagem, alívio de pressão e gradiente de temperatura, já que durante seu mecanismo de aquecimento, é passado um fluxo de gás nitrogênio que atua fisicamente para “vedar” os frascos, não ocorrendo contaminação cruzada ou a ebulição das soluções contidas dentro dos frascos. Os racks disponíveis para o UltraWAVE possuem configurações de 4, 5, 8, 15, 19, 22 e 26 posições [9]. Os frascos podem ser de TFM, quartzo ou vidro descartável e todos são equipados com tampas soltas de TFM, garantindo a equalização da pressão. Como não possuem uma robustez para a montagem, os frascos do UltraWAVE proporcionam facilidade e praticidade na execução de todo o preparo de amostras, reduzindo o tempo de manuseio e, conseqüentemente, o custo da análise.

Na Tabela 2 são mostrados uma relação e alguns exemplos da evolução dos rotores dos fornos MO, relacionando a composição do material dos frascos, seus volumes, capacidade do rotor e se há ou não sistemas de alívio de pressão.

Fabricante	Modelo	Material	Volume (mL)	Capacidade do rotor	Sistema de alívio de pressão
CEM	MDS-81D	PTFE	*	12	Não
CEM	MDS-2000/2100	PTFE	*	12	Não
Questron Corp.	Q Wave-100	PTFE + PFA	*	12	Não
Anton Paar/Portlabo	Superdigest	Quartzo	*	4	Sim
Anton Paar	Multiwave	Quartzo	*	8	Sim
Meditest	Digmed	Teflon	*	8	Sim
Berghof	MWS-1	TFM	10, 20, 30 ou 80	8	Sim
Berghof	Speedwave XPERT- TS-85X	TFM-PTFE	85	32/16	Sim
Berghof	Speedwave XPERT- DAP- 60X	TFM-PTFE	60	12	Sim
Berghof	Speedwave XPERT- DAP- 100X	TFM-PTFE	100	12	Sim
Berghof	Speedwave XPERT- DAK- 100X	TFM-PTFE	100	8	Sim
Milestone	MLS-1200	TFM	*	6/10	Sim
Milestone	ETHOS-UP MAXI 44	TFM	100	44	Sim
Milestone	ETHOS-UP SK- 15	TFM	100	15	Sim
Milestone	UltraWAVE	TFM ou Quartzo	*	4, 5, 8, 15, 19, 22 ou 26	Sim

Tabela 2. Relação das características dos frascos e rotores nos sistemas fechados de digestão MO.
(* Informações não encontradas.)

5.0. CONCLUSÃO

O trabalho proposto avaliou o desenvolvimento da digestão de amostras assistida por radiação MO, destacando os princípios e a evolução dos frascos reacionais fechados, pois a eficiência de digestão está diretamente relacionada à escolha do frasco adequado. Os principais parâmetros estudados foram desenho do frasco, composição do material, resistência química, pressão e temperatura máximas que podem ser alcançadas e segurança do sistema. Atualmente, têm-se o TFM, PFA e o quartzo como os principais materiais que podem ser aplicados nos frascos de digestão de amostras por radiação MO, pois são transparentes à radiação, são inertes e apresentam resistências química e térmica. Também foram apresentados os desenhos dos frascos fechados disponíveis e comercializados atualmente no mercado. O formato do frasco pode influenciar diretamente a eficiência de digestão, ao passo que a magnitude do gradiente de temperatura e a disponibilidade de oxigênio presentes no frasco podem regenerar o ácido (principalmente quando utilizado ácidos oxidantes como o HNO_3) otimizando o processo de digestão. Melhores resultados em relação ao gradiente de temperatura foram obtidos quando se têm frascos com alturas maiores, conforme observado nos frascos do rotor MAXI-44 fabricados pela Milestone (Figura 8). Outro parâmetro importante dos frascos de digestão é a capacidade de alívio de pressão. Observou-se que os frascos desenvolvidos nos primeiros sistemas de digestão MO careciam de um sistema de segurança avançado, o que limitava o emprego de temperaturas e pressões mais altas. Fabricantes como a CEM Corporation e a Milestone, por exemplo, desenvolveram e patentearam, respectivamente, tecnologias de plugue de vedação dupla (Dual Seal Vent Plug Technology) e sistema de alívio, ventilação e vedação (Vent and Reseal Technology).

Apesar do grande avanço obtido nos últimos anos no preparo de amostras, tanto nos sistemas de digestão MO, quanto nos frascos reacionais, novas estratégias para aumentar a eficiência das digestões e novos desenhos dos frascos devem

prosseguir em pesquisa e desenvolvimento para que os sistemas sejam cada vez mais atrativos em segurança, economia e eficiência. Um ponto importante que nos parece uma tendência é o desenvolvimento de frascos reacionais simples que possibilitem operação manual sem a necessidade de nenhuma ferramenta adicional para fechamento ou abertura. O desenvolvimento de sensores de pressão e temperatura seguirá sendo importante. Além da robustez, esses sensores devem proporcionar medidas desses parâmetros em tempo real para efetivo controle do processo de digestão e segurança operacional. Assim, simplicidade e facilidade de uso são aspectos importantes na contínua evolução dessa tecnologia. Outro parâmetro chave que ainda carece de uma pesquisa mais profunda são os materiais de composição dos frascos. Apesar dos atuais materiais utilizados possuírem propriedades benéficas para o uso em fornos de radiação MO, um desenvolvimento de um novo material que possua uma resistência mecânica maior e que suporte temperaturas mais elevadas seria uma alternativa para que as digestões de amostras sejam mais eficientes e atinjam temperaturas ainda mais elevadas para que sejam completamente digeridas.

6.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MATUSIEWICZ, H. **Sample Decomposition Techniques in Inorganic Trace Elemental Analysis**. In: I Baranowska, Ed., **Handbook of Trace Analysis. Fundamentals and Applications**. Springer, Capítulo 5, 2015.
- [2] MATUSIEWICZ, H. **Development of high-pressure closed-vessel systems for microwave-assisted sample digestion**. In: H. M. (Skip) Kingston, S. J. Haswell, Ed., **Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation, and Applications**. ACS, Capítulo 4, 1997.
- [3] MATUSIEWICZ, H. **Systems for Microwave-Assisted Wet Digestion**. In: E. M. M. Flores, Ed., **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. Elsevier, Capítulo 3, 2014.
- [4] GARITTA, J. A., FIALHO, L. L., OLIVEIRA, G. S., MARIA, R. M., PIROLA, C., FERREIRA, A. G., NÓBREGA, J. A. **Microwave-Assisted Acid Digestion: Evaluation of Reaction Vessel Design and Performance**. *J. Braz. Chem. Soc.*; v. 32, n. 4, p. 702-711, 2021.

[5] MIRANDA, K. PEREIRA-FILHO, E. R.; GOMES NETO, J. A.; **A new closed-vessel conductively heated digestion system: fostering plant analysis by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy.** *J. Anal. At. Spectrom.* v. 29, p. 825-831, 2014.

[6] KRUG, F. J., ROCHA, F. R. P., MORAES, D. P., **Preparo de Amostras Assistido por Radiação Micro-ondas - Recipientes para decomposição.** Capítulo 10, 2. ed., EDITORES? **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar.** SBQ, 2016.

[7] ABU-SAMRA, A., MORRIS, J. S., KOIRTYOHANN, S. R. **Wet ashing of some biological samples in a microwave oven.** *Anal. Chem.*, v. 47, n. 8, p. 1475-1477, 1975.

[8] LAUTENSCHLÄGER, W.; NÓBREGA, J. A.; BIZZI, C. A.; CARNAROGLIO, D.; COLNAGHI, G.; **Sample Preparation for Elemental Analysis: from Evolution to Revolution: The Invention, the Technology, and the Benefits of the Single Reaction Chamber (SRC).** 1. ed.; Milestone: Sorisole, Italy, 2020.

[9] Milestone Srl. *UltraWAVE: The Game Changer in Microwave Digestion.* Disponível em: <https://www.milestonesrl.com/products/microwave-digestion/ultrawave>>. Acesso em: 26 jan. 2022.

[10] BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E.; **Aquecimento em Forno de Microondas/Desenvolvimento de Alguns Conceitos Fundamentais.** *Quim. Nova*, v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001

[11] HALERBROCK, R. Dielétricos. *In: Mundo Educação.* Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/dieletricos.htm>>. Acesso em: 30 jan. 2022.

[12] FRANSCISCO. Difference Between PFA and PTFE. *In: Difference between Similar Terms and Objects.* 8 set. 2017. Disponível em: <http://www.differencebetween.net/science/chemistry-science/difference-between-pfa-and-ptfe/>>. Acesso em: 30 jan. 2022.

[13] CEM Corporation. High-Pressure Microwave Digestion Vessels for Elemental Analysis | iPrep. Youtube, 21 jun. 2017. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=rXxlBz23kV8> >. Acesso em: 30 jan. 2022.

[14] Milestone Inc. The Most Advanced Closed Vessel Microwave Digestion System | The ETHOS EZ. Youtube, 11 fev. 2022. Disponível em <https://www.youtube.com/watch?v=m40foFMgntA&t=180s>> Acesso em: 11 fev. 2022.

[15] BIZZI, C. A., NÓBREGA, 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 with diluted nitric acid and oxygen pressure.** *Anal. Chim. Acta*, v. 837, p. 16-22, 2014.

[16] BIZZI, C. A., FLORES, E. M. M., BARIN, J. S., GARCIA, E. E., NÓBREGA, J. A., **Understanding the process of microwave-assisted digestion combining diluted**

nitric acid and oxygen as auxiliary reagent. *Microchem. J.*, v. 99, n. 2, p. 193-196, 2011.

[17] BIZZI, C. A., BARIN, J. S., OLIVEIRA, J. S. S., CRAVOTTO, G., FLORES, E. M. M. **Microwave-Assisted Oxidation of Organic Matter Using Diluted HNO₃ under O₂ Pressure: Rationalization of the Temperature Gradient Effect for Acid Regeneration.** *J. Braz. Chem. Soc.* v. 9, p. 1673, 2017.

[18] MATUSIEWICZ, H., STURGEON, R. E. **Present status of microwave sample dissolution and decomposition for elemental analysis.** *Prog. Anal. Spectrosc.* v. 12, p. 21, 1989.