

Marco Aurélio Zezzi Arruda

Departamento de Química Analítica - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - CP 6154 - 13083-970 - Campinas-SP

Ricardo Erthal Santelli

Departamento de Geoquímica - Universidade Federal Fluminense - UFF - Outeiro de São João Batista - s/nº - 24020-007 - Niterói - RJ

Recebido em 15/1/97; aceito em 5/5/97

**MECHANISATION IN SAMPLE PREPARATION BY MICROWAVES: THE STATE-OF-THE-ART.** This review presents the latest advances of the mechanisation in sample preparation using microwave oven. The fundamental principles of microwaves field interaction with matter are presented, followed by the basic principles of microwave equipment construction. Hyphenation of microwave oven with flow injection analysis or robotic are discussed as well as some metodological difficulties and solutions by its implementation.

**Keywords:** mechanisation; microwave; flow injection; on-line sample preparation; robotics.

## INTRODUÇÃO

A primeira etapa de uma análise química consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado, visando a sua preparação para progredir nas etapas que formam uma análise química. Idealmente, um procedimento de digestão de uma amostra deve apresentar simplicidade, rapidez, utilizar pequenos volumes de ácidos, permitir a dissolução de grande número de amostras e, finalmente, produzir resultados precisos e exatos. Mesmo amostras líquidas podem necessitar de um preparo prévio para a análise. Assim, a maneira de se decompor uma amostra para a análise depende da sua natureza, do analito que se quer determinar, bem como da sua concentração, do método de análise e, por fim, da precisão e exatidão desejadas. O tratamento da amostra pode envolver uma transformação substancial da espécie química de interesse em uma forma apropriada, para a aplicação do método de determinação escolhido.

Para se quantificar uma espécie química, em geral, se requer mineralização ácida, a qual exige intenso trabalho e tempo (ca. 70-95% do tempo que compreende todo o processo analítico) e estão sujeitas a perdas do analito e/ou contaminações, podendo deteriorar o ambiente, além de possuírem um elevado custo (particularmente quando requer ácidos ultra-puros). Desta forma, o emprego de microondas como fonte de energia para a mineralização de amostras, apresenta-se hoje como uma alternativa aos procedimentos convencionais já que reduz o tempo de preparo de amostras e os problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis e contaminação. Devido a isso, esta técnica de preparo de amostras vem sendo empregada em uma grande variedade de amostras<sup>1-5</sup>, desde a sua primeira aplicação por Abu-Samra et al.<sup>6</sup>.

É interessante observar que, dentre as operações analíticas, a etapa de preparo das amostras é a mais crítica. Em geral, é nesta etapa que se cometem mais erros, que se gasta mais tempo e é aquela que apresenta maior custo.

O objetivo desta revisão é apresentar o estado da arte na mecanização aplicada ao preparo de amostras para aplicações analíticas, discutindo suas vantagens e limitações.

## AS MICROONDAS

Defini-se como microonda a faixa do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de onda entre 0,1 a 100 cm.

A energia microondas é uma radiação eletromagnética não-ionizante que provoca movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna (em um forno de microondas caseiro, por exemplo, isso ocorre  $4,9 \cdot 10^9$  vezes por segundo). Devido a esse mecanismo de stress induzido, ocorre o aquecimento, sendo que o mesmo não é produzido por fonte externa de aquecimento, mas sim, pela interação entre as microondas e as moléculas da amostra. Fica claro que, para que haja aquecimento, é necessário a presença de moléculas polares e íons em solução. As microondas possuem frequências que variam de 300 a 300.000 MHz. Quatro delas são utilizadas nas áreas industrial e científica:  $915 \pm 25$ ;  $2450 \pm 13$ ;  $5800 \pm 75$  e  $22125 \pm 125$  MHz. Destas, a frequência de  $2450 \pm 13$  MHz é a mais comum, inclusive, sendo usada nos fornos de microondas caseiros. A energia típica que um sistema de microondas irradia é de 600 - 700 W. Desta forma, em cinco minutos, aproximadamente 43 kcal pode ser fornecida por um forno de microondas para o preparo de uma amostra<sup>7</sup>.

O instrumento típico, usado no aquecimento de amostras para as diversas aplicações analíticas, consiste de seis componentes básicos: o gerador de microondas (chamado de magnetron), o guia de ondas, a cavidade das microondas, o agitador (para espalhar as ondas), um circulador e um exaustor de ar. As microondas são produzidas pelo magnetron, propagadas através do guia de ondas, e inseridas diretamente dentro da cavidade do forno onde o espalhador as distribui em diferentes direções sendo, então, absorvidas pelas moléculas de amostras e solventes<sup>7</sup>.

## O EMPREGO DE FORNOS DE MICROONDAS PARA O PREPARO DE AMOSTRAS

Devido a influência dos dipolos das moléculas na absorção das microondas, é necessário conduzir a digestão das amostras em presença de um ácido ou mistura de ácidos. Devido às características dielétricas dos líquidos, é gerado o aquecimento das amostras podendo-se criar com isto, uma ampla corrente de convecção térmica a qual agitará e destruirá os filmes superficiais, ficando esta nova superfície exposta à solução contendo o(s) ácido(s), o que provocará a dissolução da amostra. As reações são controladas pela temperatura dos ácidos, enquanto que a pressão no frasco digestor é dada pela combinação das pressões parciais do ácido, da água contida no ácido e na amostra e dos gases obtidos no processo de decomposição.

E-mail: zezzi@iqm.unicamp.br

A técnica que emprega o uso das microondas para a digestão de amostras apresenta algumas vantagens sendo uma delas, o controle da potência do forno, o que pode permitir a redução no tempo da digestão. Nos fornos de microondas atuais, a temperatura é medida normalmente com uma sonda de infra-vermelho, acoplado a um computador digital programado para controlar a operação do magnetron. Desde a primeira aplicação das microondas como fonte de energia para a digestão ácida por Abu-Samra et al.<sup>6</sup> em 1975, as aplicações tem crescido exponencialmente. A tabela 1 resume alguns trabalhos publicados neste contexto. Pode-se observar nesta tabela, que os trabalhos mostram a determinação de vários metais (de transição, alcalinos, terras-raras, voláteis e outros de baixa solubilidade) por espectrometria de absorção atômica por chama e emissão por plasma. A maior parte das amostras mineralizadas provém de matrizes biológicas, alimentos, carvão e sedimentos.

Fornos comerciais com potência da ordem de 600-800 W tem sido utilizados na maioria dos trabalhos publicados e contidos nesta tabela, sendo que a massa da amostra empregada abrange um intervalo de 20mg até 10g e a quantidade mais freqüentemente usada está entre 200 e 500 mg. O tempo de digestão está geralmente ao redor de uns poucos minutos, mas alguns autores recomendam tratamentos de até 30 minutos ou mais. Entretanto, parece que pequenos intervalos de tempos são suficientes para assegurar uma recuperação total dos elementos de interesse. Deve-se ressaltar ainda que, em sistemas fechados, os frascos devem ser resfriados antes de sua abertura, sendo esse processo relativamente longo (cerca de 1 hora, pois não é aconselhável efetuar um resfriamento forçado do frasco, já que isto pode provocar uma diminuição do seu tempo de vida útil) responsável pelo aumento do tempo total da digestão.

Perdas de elementos metálicos durante o processo de digestão geralmente não ocorrem<sup>15</sup>. No entanto, para elementos voláteis este problema pode ser crítico. Utilizando-se solução padrão pode-se observar que a maior parte dos elementos não são volatilizados durante a digestão<sup>16-18</sup>. Perdas de 26% para Cr e de 20% para Pb foram encontradas quando soluções

padrões foram tratadas com 10 ml de água régia e 5 ml de HF por 5 minutos a 625 W<sup>16</sup>.

Baixos valores de recuperação para Fe foram obtidos na determinação deste metal em plantas, entretanto, ótimos resultados foram observados quando se analisou fígado bovino. Este fato foi interpretado com base na formação de compostos voláteis nas reações entre esse elemento e outros componentes da amostra digerida ou na retenção deste sobre resíduos insolúveis, quando empregou-se digestão por microondas.

## FORNOS DE MICROONDAS ACOPLADOS A SISTEMAS DE FLUXO

A mineralização assistida por microondas como fonte de energia apresenta-se como uma alternativa efetiva aos procedimentos convencionais de digestão, pois observa-se redução no tempo da mineralização e nos problemas associados a perdas do analito e contaminação da amostra. Apesar destas vantagens, a transferência manual de volumes, adição de reagentes e diluições adicionais continuam sendo fontes de erros e, algumas vezes, ocasionam contaminações e perdas de material. Estes problemas podem ser solucionados ou minimizados com o acoplamento de um sistema de fluxo - FIA a um forno de microondas. A hifenação de fornos de microondas com sistemas de fluxo contínuo pode ser de grande ajuda na mineralização de amostras em linha, de forma a se obter maiores e melhores informações analíticas com menos material, tempo, esforços e recursos econômicos. Além disso, o tempo total da digestão pode ser diminuído de horas para minutos, principalmente pelo fato de não haver necessidade de esfriar o reator de digestão, como ocorre quando se empregam frascos fechados.

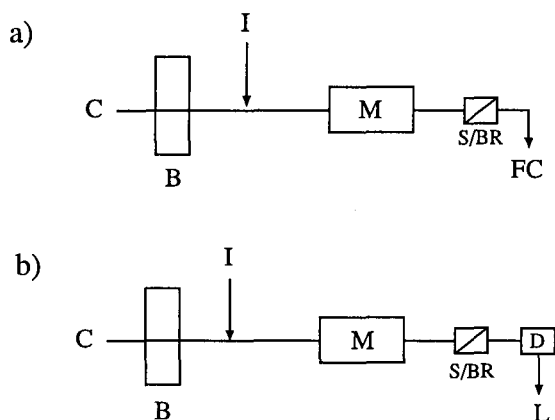
A análise por injeção em fluxo - FIA é um processo que utiliza a introdução da amostra em um fluido carregador não segmentado por gás, produzindo uma região onde se estabelecem gradientes de concentrações. Esta região, chamada de zona da amostra, vai sendo transportada até a detecção, onde se dará a quantificação do analito.

**Tabela 1.** Uso da técnica de microondas em procedimentos em batelada para a digestão de amostras.

| Matriz                             | Analito   | Técnica     | Frasco de digestão                     | Condições de digestão  | Ref. |
|------------------------------------|---|-------------|--|--|------|
| Alimento                           | As  | ETAAS       | Frasco erlenmeyer                      | 0,1-2 g com 4 ml solução de Ni + 15-100 ml HNO <sub>3</sub> e 0,5 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10-30 min.                   | 8    |
| Alimento                           | Cu, Zn  | ETAAS/ FAAS | —                                      | 0,5 g com 10-40 ml HNO <sub>3</sub> e 5-15 ml HClO <sub>4</sub> 107-250 min.   | 9    |
| Biológica                          | Cu, Fe, Zn, Cd, Cr, Pb  | AAS         | Frasco de Teflon pressurizado de 60 ml | 250 mg de amostras com 1,5ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 1,5 ml HNO <sub>3</sub>  | 10   |
| Biológica<br>Carvão,<br>Sedimentos | Al, As, Ba, Be<br>Ca, Co, Cr, Cu<br>Fe, K, Li, Mg<br>Mn, Na, Ni, P, S,<br>Si, Sr, Ti, V, Zn | ICP/AES     | Frasco de Teflon ou de policarbonato   | 200 mg com 5 ml HNO <sub>3</sub> /HCl e 2 ml HF. 3 min. - 625 W, adição de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                        | 11   |
| Cálculo urinário                   | Ca, Mg, P, Al, Cu<br>Fe, K, Li, Mn, Mo,<br>Na, Pb, S, Sr, Zn                                | ICP/AES     | Frasco erlenmeyer de 50 ml             | 250 mg com 2 ml HNO <sub>3</sub> e 1 ml HClO <sub>4</sub> . 3 min. - 650 W   | 12   |
| Peixe                              | Pb, Hg  | HGAAS       | Frasco erlenmeyer de 125 ml            | 5-15 mg com 300 µl HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 13   |
| Plantas                            | Ba, Ca, Mg, Mn<br>P, K, Na, S, Zn   | ICP/AES     | Frasco de Kohiraush de 100 ml          | 0,5 g com 10 ml HNO <sub>3</sub> 30 min - 540 W com 10 ml HNO <sub>3</sub> e 1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 min. a 540 W. | 14   |

Devemos destacar quatro partes principais do processo FIA: introdução da amostra, propulsão dos fluidos, reações e detecção<sup>19</sup>. Evidentemente que, quando acoplado a um forno de microondas, a detecção do analito de interesse deve ser feita posteriormente, com a utilização de alguma técnica (espectrometria atômica, espectrofotometria, etc).

De maneira geral, o forno de microondas é incorporado a um sistema de fluxo sendo que a amostra digerida é coletada em frascos abertos para subsequente análise (Fig. 1a) com o emprego de alguma técnica analítica ou levada diretamente ao detector acoplado em linha com o forno (Fig. 1b). É interessante ressaltar que, para muitas das técnicas de espectrometria atômicas, não é necessário a completa digestão da amostra. Neste caso, o forno de



**Figura 1.** a) Sistema de fluxo acoplado a um forno de microondas para o preparo das amostras em linha com coleta da amostra. C: carregador; I: sistema de injeção da amostra; B: bomba peristáltica; M: forno de microondas; S/BR: separador e/ou banho de resfriamento; FC: frasco de coleta. b) Sistema de fluxo acoplado a um forno de microondas e ao detector. Todos os símbolos iguais ao da Fig. 1a. D: detector; L: descarte.

microondas realiza somente uma extração do analito de interesse para a fase aquosa. Para esta proposta, são utilizados sistemas de fluxo que incluem um digestor de microondas acoplado em linha a espectrômetros de absorção atômica com chama (FAAS), com atomização eletrotérmica (ETAAS) e com espectrometria de emissão atômica com plasma induzido de argônio (ICP-AES) e com espectrofotometria (UV-Vis). Um dos trabalhos pioneiros neste campo foi proposto por Burguera et al.<sup>20</sup>, onde a amostra (soro de sangue) e a mistura de ácidos (100 µl HCl 0,3 mol l<sup>-1</sup> + HNO<sub>3</sub> 0,4 mol l<sup>-1</sup>) eram injetadas simultaneamente em um fluxo carregador e conduzidas para uma bobina de vidro Pyrex localizada dentro do forno de microondas. A taxa de bombeamento e o comprimento da bobina foram os dois parâmetros responsáveis pelo tempo de residência da amostra no forno, enquanto que a formação de bolhas, devido ao aquecimento, foi controlada pela potência do forno e seu tempo de operação. O sistema foi usado em combinação com espectrometria atômica com chama para a determinação de Fe, Cu e Zn.

As amostras sólidas, sob a forma de suspensões, necessitam de um sistema de fluxo mais sofisticado, porque devem ser mineralizadas com ácidos concentrados na presença (ou não) de agentes oxidantes, para destruir rapidamente a matéria orgânica, gerando às vezes, pressão gasosa excessiva. Muitas vezes, é necessário desligar o magnetron por alguns segundos para se evitar alta pressão dentro do reator<sup>21</sup>. As condições de mineralização utilizadas devem possibilitar uma adequada degaseificação das amostras. Com esta finalidade, foram propostas diferentes válvulas de injeção, filtros de descompressão, reguladores de pressão e banhos de esfriamento incorporados aos sistemas de fluxo<sup>22-24</sup>; outras configurações incluem um

separador gás-líquido<sup>25</sup> ou um banho de gelo. Uma alternativa à esses problemas foi proposta por Arruda et al.<sup>26</sup> que utilizaram uma corrente de ar para transportar a amostra e o ácido (HNO<sub>3</sub> 6 mol l<sup>-1</sup>) em direção ao forno de microondas e para coletar o material digerido. Com isto, foram evitados problemas relativos a altas pressões durante a digestão.

A mineralização de amostras realizada de maneira sequencial empregando sistemas de fluxo, necessita de um tempo que pode ser atingido utilizando-se bobinas de digestão (até 20 m)<sup>22</sup> ou retendo a amostra dentro do forno de microondas por um certo tempo (2-5 min)<sup>23,24</sup>. Diversos sistemas de fluxo acoplados a fornos de microondas tem sido aplicados na análise de águas, efluentes, plantas, tecidos biológicos, bebidas, frutas, sopas, materiais de referência animal liofilizados e amostras geológicas<sup>25-50</sup>, sendo que a tabela 2 mostra algumas destas aplicações. Revisões mais recentes<sup>51-53</sup> nos mostram a potencialidade de sistemas de microondas para o preparo de amostras, bem como em aplicações ambientais.

Analisando os trabalhos da tabela 2, pode-se observar que tanto as amostras líquidas, como águas (rio, lago, chuva), efluentes, sangue e urina, quanto as amostras sólidas, convenientemente transformadas em suspensões, podem ser adequadamente tratadas em sistemas contínuos de análise. Em geral, o preparo é relativamente rápido, com taxas de amostragem da ordem de até 60 amostras h<sup>-1</sup>.

O interesse em sistemas de preparo de amostras em linha é tão grande que já existem comercialmente (SpectroPrep da CEM Corporation e AutoPrep-Q5000 da Questron) sistemas híbridos FIA-microondas<sup>54</sup>. Recentemente, foi desenvolvido por Knapp et al.<sup>55</sup> um sistema de preparo de amostras em fluxo (AutoFlow), onde a amostra é injetada na forma de uma suspensão estabilizada, passando através de uma zona de exposição das microondas, onde ocorre a mineralização à temperatura de 250°C e pressão de até 35 bar. Em seguida, a amostra já digerida passa por uma zona de resfriamento (com água gelada) sendo finalmente coletada. Para o controle da pressão é utilizado gás nitrogênio e podem ser empregados ácidos tais como nítrico, clorídrico, fluorídrico e sulfúrico para a digestão. O volume da amostra, em geral, varia entre 1-5 ml e o tempo de irradiação de microondas entre 1-8 min.

O acoplamento de sistemas de fluxo empregando fornos de microondas a um atomizador eletrotérmico, era esperado ser a priori problemático devido a incompatibilidade destes dois procedimentos: fluxo contínuo e introdução discreta de amostras. Entretanto, a sincronização de uma série de operações típicas de ambas técnicas, tornaram possível a determinação de alguns elementos que não apresentavam sensibilidade suficiente em espectrometria com chama: Fe e Zn em tecido adiposo<sup>24</sup>, Co em sangue<sup>31</sup>, com a amostragem sendo realizada in vivo e Pb em material biológico<sup>35</sup>.

## FORNOS DE MICROONDAS ACOPLADOS A ESTAÇÕES ROBOTIZADAS

Tradicionalmente, o preparo de amostras é conduzido em laboratório e requer sala de balanças, capelas com boa exaustão, placas aquecedoras e uma área adequada para o término do preparo da amostra (retomada da amostra, filtrações, entre outras operações analíticas). Com um sistema robotizado acoplado a um forno de microondas, tudo isso pode ser conduzido em uma área restrita a apenas 122 x 244 cm, quando interfaciados com um espectrômetro de absorção atômica para a detecção<sup>7</sup>.

Ainda que esteja em fase inicial de desenvolvimento, o acoplamento da robótica a fornos de microondas (Fig. 2) pode trazer mudanças no conceito, construção e utilização de laboratórios de preparo de amostras. Como exemplo, podemos citar o trabalho de Torres et al.<sup>55</sup>, onde Fe, Cu e Zn foram determinados em solos com uso de espectrometria atômica.

**Tabela 2.** Aplicação de sistemas de fluxo acoplados a fornos de microondas para o preparo de amostras.

| Matriz   | Analito          | Técnica    | Condições de digestão   | Ref. |
|--|------------------|------------|---|------|
| Biológicas   | Cu, Mn, Pb, Zn   | FAAS       | HNO <sub>3</sub> conc. + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (v/v)  | 25   |
| Mariscos   | Se               | ETAAS      | 200 µl amostra + 300 µl HNO <sub>3</sub> 6 mol l <sup>-1</sup> ;<br>4 min. - 600 W; sistema segmentado  | 26   |
| Águas, urina   | Hg total         | CVAAS      | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + HNO <sub>3</sub> + KBrO <sub>3</sub> + KBr<br>10 ml amostra; 75 W; bobina de 10 m.;<br>recuperações de 92-102 %; 24 h <sup>-1</sup> | 27   |
| Águas, efluentes<br>Sedimentos                             | Hg total         | CVAAS      | HCl; água régia, permanganato, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , persulfato;<br>500 µl amostra; bobina 1 m.; 12 h <sup>-1</sup>  | 28   |
| Efluentes líquidos   | P total          | UV-Vis     | HNO <sub>3</sub> ; 2 ml amostra; bobina de 7,2 m.;<br>desborbulhador; 30 h <sup>-1</sup>  | 29   |
| Bebidas, frutas  | Pb               | HGAAS      | HNO <sub>3</sub> ; 10 µl amostra ou suspensão;<br>bobina 1,5 - 5 m.;  | 30   |
| Sangue   | Zn, Cu           | FAAS       | HNO <sub>3</sub> + HCl; 10-30 µl amostra tomada<br>in vivo; bobina 2 m.; 30 h <sup>-1</sup>   | 31   |
| Sangue   | Co               | ETAAS      | HNO <sub>3</sub> ; 2 ml amostra; bobina 5 m;  | 32   |
| Biológicas   | Cu, Mn           | FAAS       | 5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30% v/v) + 5 ml HNO <sub>3</sub> conc.  | 33   |
| Mariscos   | Al               | ETAAS      | 100 µl amostra + 200 µl HNO <sub>3</sub> 3 mol l <sup>-1</sup> ;<br>2 min. - 800 W; sistema segmentado  | 34   |
| Leite  | Cu, Fe           | FAAS       | 3 ml amostra + 1 ml HNO <sub>3</sub> + 1 ml H <sub>2</sub> O.<br>5 min. - 700 W   | 35   |
| Cabelo   | Pb               | ETAAS      | 100 mg amostra + 2 ml de mistura 1:1<br>HNO <sub>3</sub> : HClO <sub>4</sub> ; tempo: 15 min  | 36   |
| Tec. adiposo   | Fe, Zn           | ETAAS      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> 4:1 (v/v)   | 37   |
| Biológica  | TiO <sub>2</sub> | ETAAS      | HCl + HNO <sub>3</sub> ; 2 m de bobina; 10 amostras h <sup>-1</sup>   | 38   |
| Geológicas   | Mg               | FAAS       | amostra em suspensão com HF + HNO <sub>3</sub> ;  | 39   |
| Ambiental  | Hg               | CVAAS      | 400 µl amostras; 4 m bobina; 50 s - 20 W;<br>microondas focalizado  | 40   |
| Terra diatomácea   | Hg               | AFS        | 100 µl amostra; 1 min. - 30 W;<br>microondas focalizado   | 41   |
| Materiais<br>certificados                                  | Pb               | FAAS       | HNO <sub>3</sub> conc.; 8 min digestão  | 42   |
| Águas, urina<br>e materiais<br>certificados                | Bi, Sn, Pb, As   | HG-AAS     | Mistura oxidante: KBr/KBrO <sub>3</sub> /HCl<br>Bobina: 10,2 m; 13-30 amostras h <sup>-1</sup>  | 43   |
| Águas, urina<br>compostos<br>org. e inorg.                 | Hg               | CVAAS      | Mistura oxidante: KMnO <sub>4</sub> / K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .<br>Bobina: 10,2 m; 24 amostras h <sup>-1</sup>                 | 44   |
| Águas  | As               | HPLC-HGAAS | Oxidante: K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (5%)   | 45   |
| Sangue, mat.<br>certificados<br>compostos<br>org. e inorg. | Hg               | CVAAS      | Mist. oxidante: KMnO <sub>4</sub> com KBr/KBrO <sub>3</sub> ;<br>Bobina: 20 m; 45 amostras h <sup>-1</sup>  | 46   |
| Águas  | DQO              | UV-Vis     | Bobina: 10 m; tempo de irradiação:<br>3 min; reagentes: K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 47   |
| Águas  | Uréia e amônia   | UV-Vis     | Mistura: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HgSO <sub>4</sub> ; 5 amostras h <sup>-1</sup>   | 48   |
| Águas  | P                | UV-Vis     | Mistura: HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> ; bobina: 6 m; 7 amostras h <sup>-1</sup>  | 49   |
| Peixes   | Pb               | ETAAS      | 300 µl amostra + 400 µl HNO <sub>3</sub> 6 mol l <sup>-1</sup> ;<br>bobina de 5 m; potência: 350 W; tempo<br>de irradiação: 8 min; sistema segmentado                               | 49   |

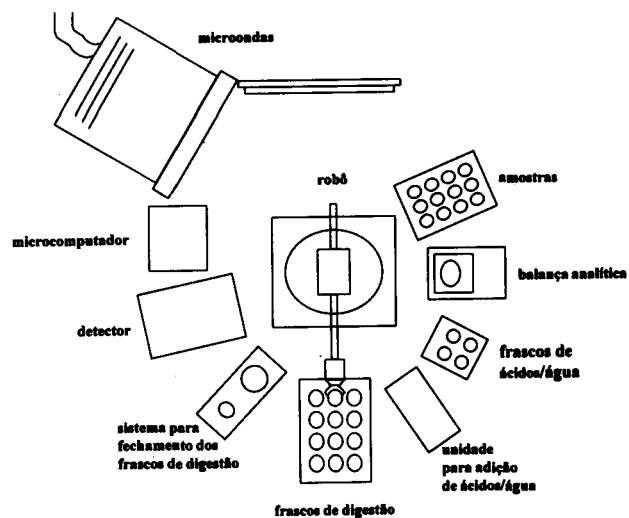


Figura 2. Estação robotizada empregada para o preparo de amostras.

Desta forma, quando empregado forno de microondas, a digestão da amostra passou de 2 h para 3 min e a metodologia foi totalmente automatizada com o uso de uma estação robotizada.

Um outro aspecto a ser citado é que diferentes programas podem ser escritos para cada amostra com o emprego de um mesmo robô, contribuindo assim, para o aumento da produtividade e da segurança no laboratório, além de tornar mais simples o trabalho com diferentes matrizes. Como exemplo a tabela 3, mostra uma seqüência de preparo de amostra executada por um robô.

## CONCLUSÕES

Apesar de requerer atenção especial, o acoplamento em linha utilizando sistema de fluxo e fornos de microondas com distintos detectores é uma realidade. Nos últimos 5 anos, 25 trabalhos foram publicados dentro deste contexto, sendo que

20 destes, empregavam técnicas envolvendo espectrometria atômica (7 - ETAAS; 6 - FAAS; 4 - CVAAS e 3 - HGAAS).

Diversos cuidados devem ser tomados para que a digestão de amostras se realize com sucesso nestes sistemas. Torna-se necessário garantir a homogeneidade da amostra quando se trabalha com suspensões, o que pode ser conseguido através de agitação (mecânica ou por ultra-som) constante da mesma e/ou pela adição de agentes tensoativos. A necessidade de operar o sistema a pressões e temperaturas relativamente elevadas, também merece especial atenção. Tanto as aplicações de sistemas em batelada como em linha para o preparo de amostras, se consolidaram durante esses últimos anos, quer pela sua rapidez ou pela ampla gama de matrizes utilizadas e técnicas aplicadas. Desta forma, se vislumbra um novo status da química analítica, com a possibilidade (cada vez mais real) da automação do processo analítico.

O custo por análise poderá ser drasticamente reduzido na maioria dos casos (dependendo do tipo de amostra), já que somente microvolumes de amostras e reagentes são necessários (sendo isso de extrema importância para amostras, tais como: tecidos de biópsia, fluidos corpóreos, semi-condutores, águas intersticiais de sedimentos, entre outras), gerando desta forma, baixa produção de resíduos, quer seja sólido, líquido ou gasoso e evitando com isso problemas de contaminação ambiental.

Em muitos casos, um forno de microondas caseiro (ca. 80 vezes mais barato que um específico para laboratórios) pode ser perfeitamente utilizado para a digestão de uma grande variedade de amostras. Entretanto, um estudo sobre a homogeneidade da distribuição das microondas deve ser realizado quando um forno de microondas for acoplado a um sistema de fluxo, visando o melhor posicionamento da bobina de digestão dentro do mesmo.

A aplicação de interfaces é cada vez mais freqüente nos trabalhos de mecanização/automação, facilitando a "comunicação" de todos os componentes com o microcomputador e permitindo uma exata sincronização das operações em sistemas mais complexos. Desta forma, abre-se um novo campo de investigação e amplia-se, ainda mais, o emprego da digestão com microondas. A aplicação da robótica, em conjunto com etapas de preparo de

Tabela 3. Possível seqüência para a dissolução de amostras, executada em uma estação robotizada<sup>7</sup>.

| Operação                                | Função ou definição                     | Exemplo  |
|---|---|--|
| 1. Balança                              | Tarar a balança e executar a pesagem    | Colocação do frasco na balança   |
| 2. Pesagem                              | Transferir a amostra                    | Esperar estabilizar a balança, registrar a massa e o número da amostra   |
| 3. Adição de ácidos                     | Transferir o volume programado de ácido | Mover o frasco para a unidade de transferência de volumes                |
| 4. Fechamento do frasco                 | Fechar o frasco de digestão             | Mover o frasco até a unidade de fechamento dos mesmos                    |
| 5. Microondas                           | Dissolver a amostra                     | Levar a amostra até o microondas e ligá-lo                               |
| 6. Abertura do frasco                   | Abrir o frasco de digestão              | Mover o frasco do microondas até a unidade de abertura dos mesmos        |
| 7. Adição de água                       | Transferir o volume de água programado  | Mover o frasco até a unidade de transferência de volumes                 |
| 8. Fechamento parcial dos frascos       | Recolocar a tampa nos frascos           | Retornar a tampa nos frascos de digestão para evitar volatilizar o ácido |
| 9. Retorno do frasco à posição original | Final do ciclo                          | Amostra pronta para análise  |

amostras, já é uma realidade e possibilita um único robô executar, praticamente, todas as tarefas do processo analítico.

Com a mecanização ou a automação no preparo de amostras abre-se, também, a possibilidade de se estudar os mecanismos de atuação das microondas, bem como o acompanhamento quantitativo de reações in situ, com a formação de uma visão mais holística do processo. Outras aplicações, tais como polimerização, síntese, destilação induzida por microondas, extrações, entre outras, e acopladas a fornos de microondas, já são uma realidade. Entretanto, parece ser que, ainda, não foram automatizadas e, desta forma, um outro grande campo para a investigação se vislumbra.

Por fim, com a miniaturização de todo o processo analítico, dentro em breve, as etapas de coleta, preparo de amostra, e obtenção/tratamento dos resultados poderão ser feitas in loco, transferindo o laboratório analítico para cada local onde houver um problema a ser estudado.

## AGRADECIMENTOS

Os autores R. E. S. e M. A. Z. A são gratos ao Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de pesquisa concedida e o autor M.A.Z.A é grato à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - projetos nos 95/5782-7 e 96/6845-5) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. Kingston, H. M.; Jassie, L. B.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2534.
2. Kimber, G. M.; Kokot, S.; *Trends Anal. Chem.* **1990**, *9*, 203.
3. Kuss, H. -M.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *343*, 788.
4. Heltai, G.; Percsich, K.; *Talanta* **1994**, *41*, 1067.
5. López, J. C.; Reija, C.; Montavo, R.; Cervera, M. L.; de la Guardia, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 651.
6. Abu-Samra, A.; Morris, J. S.; Koirtiyohann, S. R.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1475.
7. Kingston, H. M.; Jassie, L. B.; *Introduction to Microwave Sample Preparation - Theory and Practice*, ACS Professional Reference Book, Washington, 1988.
8. Tsukada, S.; Demura, R.; Yamamoto, I.; *Eisei Kagaku* **1985**, *31*, 37.
9. Puschner, H.; *Heating with microwaves*, Springer-Verlag, N. York, 1966.
10. Aysola, P.; Anderson, P.; Langford, C. M.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1582.
11. Nadkardi, R. A.; *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2233.
12. Alexander, M.; Wandt, E.; Pougnet, M. A. B.; *Analyst* **1986**, *111*, 1249.
13. Barret, P.; Davidowski Jr. L. J.; Penaro, K. W.; Capeland, T. R.; *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1021.
14. Whire Jr., R. T.; Douthit, G. E.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1985**, *68*, 766.
15. de la Guardia, M.; Salvador, A.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; *J. Flow Injection Anal.* **1985**, *5*, 121.
16. Demura, R.; Tsukada, S.; Yamamoto, I.; *Bunseki Kagaku* **1985**, *31*, 405.
17. Nadkardi, R. A.; *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2233.
18. Blust, R.; Van der Linden, A.; Declair, W.; *At. Spectrosc.* **1985**, *6*, 163.
19. Reis, B. F.; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 51.
20. Burguera, M.; Burguera, J. L.; Alarcón, O. M.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *179*, 351.
21. Arruda, M. A.Z.; Fostier, A. H.; Krug, F. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 39.
22. Haswell, S. J.; Barclay, D.; *Analyst* **1992**, *117*, 117.
23. Karanassios, V.; Li, F. H.; Liu, B.; Salin, E. D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 457.
24. Gluodenis, Jr., T. J.; Tyson, J. F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 697.
25. Burguera, M.; Burguera, J. L.; *Lab. Robotics and Autom.(LRA)* **1993**, *5*, 277.
26. Arruda, M. A. Z.; Gallego, M.; Valcárcel, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, *11*, 169.
27. Welz, B.; Tsalev, D. L.; Sperling, M.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *261*, 91.
28. Hanna, C. P.; *McIntosh, S. A., At. Spectrosc.* **1995**, *Mai/Junho*, 106.
29. Williams, K. E.; Haswell, S. J.; Barclay, D. A.; Preston, G.; *Analyst* **1993**, *118*, 245.
30. Cabrera, C.; Madrid, Y.; Camara, C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 1423.
31. Burguera, J. L.; Burguera, M.; Brunetto, M. R.; *At. Spectrosc.* **1993**, *14*, 90.
32. Burguera M., Burguera, J. L.; Rondón, C.; Rivas, C.; Carrero, P.; Gallignani, M.; Brunetto, M. R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 343.
33. Carbonell, V.; Morales-Rubio, A.; Salvador, A.; de la Guardia, M.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 1085.
34. Arruda, M. A. Z.; Gallego, M.; Valcárcel, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 501.
35. Burguera, M.; Burguera, J. L.; Garaboto, A. M. F.; Alarcón, O. M.; *Quím. Anal.* **1987**, *6*, 427.
36. Burguera, J. L.; Burguera, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 235.
37. Burguera, J. L.; Burguera, M.; Carrero, P.; Rivas, C.; Gallignani, M.; Brunetto, M. R.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *308*, 349.
38. de la Guardia, M.; Carbonell, V.; Morales-Rubio, A.; Salvador, A.; *Talanta* **1993**, *40*, 1609.
39. Almeida, M. D.; Leandro, K. C.; Costa, C. V.; Santelli, R. E.; de la Guardia, M.; *J. Anal. At. Spectrom.*, submetido.
40. Morales-Rubio, A.; Mena, M. L.; McLeod, C. W.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *308*, 364.
41. Bryce, D. W.; Izquierdo, A.; Luque de Castro, M. D.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *324*, 69.
42. Carbonell, V.; de la Guardia, M.; Salvador, A.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *238*, 417.
43. Tsalev, D. L.; Sperling, M.; Welz, B.; *Analyst* **1992**, *117*, 1729.
44. Tsalev, D. L.; Sperling, M.; Welz, B.; *Analyst* **1992**, *117*, 1735.
45. López-González, M. A.; Gómez, M. M.; Cámara, C.; Palacios, M. A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 291.
46. Guo, T.; Baasner, J.; *Talanta* **1993**, *40*, 1927.
47. Balconi, M. L.; Borgarello, M.; Ferrasoli, R.; Realini, F.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *261*, 295.
48. Schmitt, A.; Buttle, L.; Uglow, R.; Williams, K.; Haswell, S.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *284*, 249.
49. Benson, R. L.; Mckelvie, I. D.; Hart, B. T.; Hamilton, I. C.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *291*, 249.
50. Arruda M. A. Z. ; Fostier, A. E.; Krug, F. J.; *J. Braz. Chim. Soc.*, no prelo.
51. Burguera, M.; Burguera, J. L.; *Quím. Anal.* **1996**, *15*, 112.
52. Zlotorzynski, A.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1995**, *25*, 43.
53. Sturgeon, R. E.; Willie, S. N.; Methven, B. A.; Lam, J. W. H.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 981.
54. de la Guardia, M.; Salvador, A.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; *J. Flow Injection Anal.* **1988**, *5*, 121.
55. Knapp, G.; comunicação pessoal
56. Torres, P.; Ballesteros, E.; Luque de Castro, M. D.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *308*, 371.