



**UFSM**

**Dissertação de Mestrado**

**DECOMPOSIÇÃO DE ELASTÔMEROS POR COMBUSTÃO  
INICIADA POR MICROONDAS EM SISTEMA FECHADO**

---

**Diogo Pompéu de Moraes**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2006**

**DECOMPOSIÇÃO DE ELASTÔMEROS POR COMBUSTÃO  
INICIADA POR MICROONDAS EM SISTEMA FECHADO**

---

**por**

**Diogo Pompéu de Moraes**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, **Área de Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2006**

Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**DECOMPOSIÇÃO DE ELASTÔMEROS POR COMBUSTÃO  
INICIADA POR MICROONDAS EM SISTEMA FECHADO**

elaborada por

**DIOGO POMPÉU DE MORAES**

Como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Mestre em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Dr. Érico Marlon de Moraes Flores – Orientador (UFSM)

---

Dr. Ricardo Erthal Santelli (UFF)

---

Dr. Valderi Luiz Dressler (UFSM)

Santa Maria, 28 de Julho 2006

**Este trabalho é dedicado a minha família, em especial aos meus pais Mário e Lenir, que sempre me apoiaram nas horas difíceis e confiaram em meu potencial, ao meu irmão Leonardo e a minha namorada Paola pelas horas de trabalho também dedicadas a este trabalho, além do estímulo e carinho que sempre me foi dado.**

*“Desista agora, você não vai conseguir.”  
Se você ignorar este conselho, terá meio caminho andado.*

(David Zucker)

## AGRADECIMENTOS

---

---

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria pela possibilidade de execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Érico M. M. Flores**, pelo exemplo profissional, apoio, confiança e pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, além da orientação e da amizade construída ao longo dos anos de convívio.

Ao Prof. Dr. **Valderi L. Dressler**, por sua co-orientação, pelas valiosas sugestões, pelo apoio e contribuição durante a execução deste trabalho, pelo exemplo profissional, pela amizade e pela participação como banca examinadora.

Ao Prof. Dr. **Ricardo Erthal Santelli**, pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho e pela participação como banca examinadora.

Ao Prof. Dr. **José Neri Gottfried Paniz**, pela amizade, pelo incentivo e auxílio no decorrer deste trabalho e pela participação como banca examinadora do exame de qualificação.

À M.Sc. **Márcia Foster Mesko**, pela amizade e auxílio no decorrer deste trabalho, além das valiosas sugestões como banca examinadora do exame de qualificação.

Ao Químico **André Mautone**, pelo auxílio no decorrer deste trabalho e pela doação do material industrial (elastômeros) utilizado ao longo deste trabalho.

A todos os integrantes do Setor de Química Industrial e Ambiental do Departamento de Química da UFSM, pelo convívio, amizade e colaboração e, em especial, ao **Juliano Smanioto Barin, Cristiano Kasdorf Giesbrecht e a Paola de Azevedo Mello**, pela colaboração prestada, principalmente, na fase final da elaboração deste trabalho.

# SUMÁRIO

---

---

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<i>ix</i>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<i>xi</i>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<i>xiii</i>
<b>RESUMO</b> .....	<i>xv</i>
<b>ABSTRACT</b> .....	<i>xvi</i>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	3
<b>2.1. Procedimentos de decomposição de amostras</b> .....	5
<b>2.2. Fusão</b> .....	6
<b>2.3. Decomposição por via úmida</b> .....	8
2.3.1. Decomposição por via úmida em sistemas fechados .....	8
2.3.1.1. Sistema fechado com aquecimento convencional.....	8
2.3.1.2. Sistema fechado com aquecimento por radiação microondas .....	10
<b>2.4. Aspectos gerais do processo de combustão</b> .....	11
2.4.1. Emissão de radiação luminosa .....	11
2.4.2. Formação de fuligem .....	12

<b>2.5. Combustão</b> .....	12
2.5.1. Combustão em sistemas abertos .....	13
2.5.1.1. Decomposição por via seca .....	13
2.5.1.2. Decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado.....	14
2.5.1.3. Decomposição de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio.....	15
2.5.2. Combustão em sistemas fechados .....	17
2.5.2.1. Frasco de combustão de Schöniger .....	17
2.5.2.2. Bomba de combustão.....	19
<b>2.6. Combustão em sistema dinâmico</b> .....	21
2.6.1. Trace-O-Mat.....	21
<b>2.7. Combustão iniciada por microondas em sistema fechado</b> .....	23
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	30
<b>3.1. Instrumentação</b> .....	30
<b>3.2. Reagentes</b> .....	33
<b>3.3. Descontaminação dos materiais diversos</b> .....	34
<b>3.4. Amostras</b> .....	34
<b>3.5. Calibração do forno de microondas</b> .....	35
<b>3.6. Procedimentos de decomposição de amostras</b> .....	36
3.6.1. Decomposição por via úmida assistida por microondas .....	36
3.6.2. Decomposição por combustão iniciada por microondas .....	37
3.6.3. Decomposição por via seca em mufla .....	39
<b>3.7. Determinação do tempo de combustão</b> .....	39
<b>3.8. Determinação do teor de carbono residual</b> .....	41

<b>4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	42
<b>4.1. Calibração do forno de microondas</b> .....	42
<b>4.2. Caracterização das amostras de elastômeros</b> .....	42
<b>4.3. Otimização da combustão iniciada por microondas em sistema         fechado</b> .....	44
4.3.1. Suporte de quartzo utilizado no sistema de combustão iniciada por microondas.....	44
4.3.2. Determinação dos contaminantes no papel utilizado durante o procedimento de combustão .....	45
4.3.3. Volume do iniciador de combustão .....	46
4.3.4. Determinação da pressão máxima atingida durante o processo de combustão para diferentes massas de amostras .....	47
4.3.5. Determinação da pressão máxima atingida durante o processo de combustão para diferentes pressões iniciais.....	47
4.3.6. Determinação do tempo de ignição.....	48
<b>4.4. Decomposição de elastômeros por via úmida em sistema         fechado assistida por microondas</b> .....	49
<b>4.5. Decomposição de elastômeros por combustão iniciada por         microondas</b> .....	51
<b>4.6. Determinação de Al, Fe, Mn, Sr e Zn em elastômeros</b> .....	57
<b>4.7. Determinação do carbono residual</b> .....	58
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	60
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	62

## LISTA DE FIGURAS

---

- Figura 1.** Bomba de combustão de aço empregada para o procedimento de decomposição de amostras (adaptado da ref. 56) .....20
- Figura 2.** Sistema dinâmico de combustão Trace-O-Mat (cortesia da ref. 5, adaptado da ref. 37) .....23
- Figura 3.** Sistema de decomposição por combustão iniciada por microondas em sistema fechado (cortesia da ref. 5) .....25
- Figura 4.** Suporte de quartzo empregado no procedimento de combustão iniciada por microondas associado a um equipamento comercial utilizando frascos de quartzo (adaptado da ref. 17) .....26
- Figura 5.** Frasco de quartzo e suporte empregados no procedimento de combustão iniciada por microondas (cortesia da ref. 42) .....27
- Figura 6.** a) suporte de quartzo comercial; b) sistema comercial de para preenchimento dos frascos de quartzo com oxigênio (adaptado da ref. 2) .....29
- Figura 7.** Forno de microondas (a) e rotor com os frascos de quartzo (b) utilizados nos procedimentos de decomposição por via úmida e combustão iniciada por microondas .....31
- Figura 8.** Suporte de quartzo empregado no procedimento de combustão iniciada por microondas (cortesia da ref. 42) .....31
- Figura 9.** Foto da amostra de elastômeros antes do processo de moagem (a); e amostra preparada para o procedimento de combustão iniciada por microondas (b) .....35

- Figura 10.** a) Momento do preenchimento do frasco com oxigênio; b) ponteira de PTFE utilizada para efetuar a pressurização..... 38
- Figura 11.** Combustão de 150 mg de elastômero (EPDM), com as alterações descritas acima ..... 40
- Figura 12.** Espectro de infravermelho apresentado os estiramentos principais do elastômero EPDM ..... 43
- Figura 13.** Espectro de infravermelho apresentado os estiramentos principais do elastômero NBR..... 44
- Figura 14.** Variação das pressões máximas atingidas pelo sistema durante a combustão em função da massa de amostra do elastômero NBR. (n=3)..... 47
- Figura 15.** Fotos do resíduo da decomposição dos elastômeros por via úmida assistida por microondas. a) decomposição com 300 mg de amostra; b) decomposição com 150 mg de amostra; c) decomposição com 100 mg de amostra..... 51
- Figura 16.** Fotos do resíduo da amostra NBR. a) resíduo no suporte de quartzo; b) resíduo removido do suporte de quartzo, anteriormente à solubilização; c) resíduo solubilizado. .... 55

## LISTA DE TABELAS

---

---

- Tabela 1.** Condições de operação do equipamento de ICP OES para as determinações de Al, C, Fe, Mn, Sr e Zn ..... 33
- Tabela 2.** Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras de elastômeros ..... 36
- Tabela 3.** Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do papel usado no procedimento de combustão iniciada por microondas..... 37
- Tabela 4.** Programas de aquecimento utilizados no procedimento MIC para a decomposição dos elastômeros ..... 38
- Tabela 5.** Constituição elementar (CHN) para as amostras de elastômeros EPDM e NBR ..... 42
- Tabela 6.** Concentrações em  $\mu\text{g g}^{-1}$  dos contaminantes presentes no papel empregado no procedimento de combustão iniciada por microondas, sem prévia descontaminação (n=3)..... 46
- Tabela 7.** Pressões máximas atingidas durante o processo de combustão com a variação da pressão inicial (n=3)..... 48
- Tabela 8.** Recuperações de Al, Fe, Mn, Sr e Zn após MIC, para os elastômeros NBR e EPDM, com e sem a etapa adicional de refluxo, usando  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HNO}_3$  concentrado como solução absorvedora. Determinações feitas por ICP OES, respectivamente (n=6)..... 53

<b>Tabela 9.</b> Concentração de Mn e Zn em $\mu\text{g g}^{-1}$ determinada nos elastômeros, empregando procedimento de decomposição ASTM (F AAS) e decomposição por combustão iniciada por microondas (ICP OES) (n=6).....	56
<b>Tabela 10.</b> Concentrações médias, em $\mu\text{g g}^{-1}$ , para Al, Fe, Mn, Sr e Zn nos elastômeros submetidos a metodologia ASTM e a decomposição iniciada por microondas, após determinação por F AAS (Mn e Zn) e ICP OES (Al, Fe e Sr) (n=6) .....	57
<b>Tabela 11.</b> Teores de carbono residual empregando diferentes procedimentos de decomposição dos elastômeros. Determinações feitas por ICP OES (n=3) .....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

---

1. ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*.
2. BITC queimador para amostras sólidas e/ou líquidas contendo sólidos dissolvidos do sistema de combustão de Wickbold, adaptado de *Bureau International du Technique Chlorine*.
3. CPA, sistema de decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado, do inglês *Cool Plasma Asher*.
4. EPDM, do inglês *Ethylene-Propylene-Diene Monomer*.
5. F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*.
6. GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*.
7. HPA, sistema de decomposição em alta temperatura e pressão, do inglês *High Pressure Asher*.
8. ICP-OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*.
9. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.
10. LD, limite de detecção, do inglês *Limit of Detection*.
11. LQ, limite de quantificação, do inglês *Limit of Quantification*.
12. LTA, sistema de decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado, do inglês *Low Temperature Ashing*.
13. m/v, massa por volume.
14. MIC, combustão iniciada por microondas, do inglês *Microwave-Induced Combustion*.
15. NBR, do inglês *Nitrile-Butadiene Rubber*.

16. PA, para análise.
17. PTFE, politetrafluoretileno, do inglês *Polytetrafluoroethylene*.
18. PFA, perfluoralcóxi, do inglês *Perfluoroalkoxy Polymer Resin*.
19. PVC, poli(cloreto de vinila), do inglês *Polyvinyl Chloride*.
20. RCC, teor de carbono residual, do inglês *Residual Carbon Content*.
21. Trace-O-Mat, nome comercial do sistema de decomposição em sistema dinâmico.
22. TISAB, tampão de ajuste da força iônica total, do inglês *Total Ionic Strength Adjustment Buffer*.
23. v/v, volume por volume.
24. CRM, material de referência certificado, do inglês *Certificate Reference Material*.

## RESUMO

---

---

Neste trabalho foi proposto um procedimento para a decomposição de elastômeros (Etileno-propileno-dieno monômero e borracha do tipo nitrílica) em sistema fechado por combustão iniciada por microondas. Após a decomposição das amostras foram determinados Al, Fe, Mn, Sr e Zn por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Para Mn e Zn, a metodologia proposta foi comparada com a metodologia oficial ASTM D 4004-06<sup>4</sup> para a decomposição de elastômeros e posterior determinação por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS).

Os resultados obtidos foram concordantes com a metodologia oficial para a determinação de Mn e Zn. Adicionalmente, ensaios de recuperação foram empregados para Al, Fe, Mn, Sr e Zn para avaliação do método proposto. Além disso, foram estudados dois tipos de solução absorvedora ( $H_2O$  e  $HNO_3$  diluído e concentrado), além da variação do emprego do tempo de aquecimento com microondas (1 min ou 5 min). Entretanto, para se obter recuperações quantitativas para todos os elementos, em ambas as amostras, é necessário que se utilize  $HNO_3$  4 molar ou concentrado como solução absorvedora e uma etapa adicional de refluxo ao procedimento de combustão. Cabe destacar que outras condições podem ser utilizadas, como por exemplo,  $HNO_3$  concentrado sem a etapa adicional de refluxo, entretanto nestas condições as recuperações podem ser quantitativas para todos os elementos com exceção de ferro. Cabe salientar que, o procedimento proposto foi comparado com o procedimento da norma ASTM, onde os valores encontrados para Zn e Mn nas amostras foram concordantes pelas duas técnicas. O teor de carbono residual é baixo e comparável aos do sistema de decomposição por via seca em mufla. Desta forma é possível propor este procedimento para a decomposição de elastômeros do tipo EPDM e NBR, sendo adequado para a posterior determinação de Al, Fe, Mn, Sr e Zn.

## ABSTRACT

---

---

A rapid digestion procedure for further determination of inorganic elements in carbon black-containing elastomers has been developed using sample combustion in closed quartz vessels with oxygen pressure. Microwave radiation was used for the ignition step. Samples containing high levels of carbon black (up to 30%) were digested using the proposed procedure: nitrile-butadiene rubber (NBR) and ethylene-propylene-diene monomer (EPDM). A quartz device was used simultaneously as a sample holder and for the protection of vessel cap. Sample was pressed as pellet and placed together a small piece of low-ash content paper in the holder. Ammonium nitrate solution (50  $\mu\text{l}$  of 50% m/v) was added to the paper as aid for ignition. The influence of the absorption solution (nitric acid or water) and the necessity of an additional reflux step were evaluated. Determination of Al, Fe, Mn, Sr and Zn was performed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. A reference method (ASTM D 4004-06<sup>4</sup>) based on conventional dry ashing followed by flame atomic absorption spectrometry determination was used for results comparison (Mn and Zn). Results were also compared to those obtained by using wet acid digestion in closed systems. As no certified reference elastomers were available analyte spikes were made for NBR and EPDM digests. Concentrated and diluted (4 mol  $\text{l}^{-1}$ ) nitric acid, with 5 min for reflux step after the combustion process, gave better recoveries for all analytes (from 97 to 101%). For Al and Mn recoveries were below 90% for both open and closed vessels using  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mixture. For dry ashing quantitative recoveries were found only for Zn (for Al recovery was 14%). Residual carbon content was below 0.5% for the proposed procedure. With the proposed procedure further determination of Al, Mn, Sr and Zn is feasible with only the combustion step but for Fe a reflux with diluted  $\text{HNO}_3$  was necessary. Then, using the proposed procedure complete sample digestion is obtained in less time than other procedures and no need of concentrated acids was considered necessary.

*Keywords:* microwave-induced combustion, carbon black-containing elastomers, sample digestion, trace metals determination, ICP OES.

# 1. INTRODUÇÃO

---

---

Os polímeros sintéticos possuem considerável importância comercial e estão presentes, quase que integralmente, na sociedade moderna devido as suas diversas aplicações. Uma classe importante dos polímeros, os elastômeros sintéticos, destacam-se por apresentarem propriedades elásticas especiais. Estes materiais são produzidos de forma a apresentar características adequadas quanto à resistência química, térmica e mecânica, de acordo com as propriedades desejadas. Essas características dependem do tipo de elastômero empregado, da sua formulação, do processo de produção e, essencialmente, da presença de aditivos químicos utilizados durante seu processamento.

Sob estes aspectos, torna-se necessário o controle de qualidade de aditivos em elastômeros, visto que a concentração de compostos inorgânicos influi em suas propriedades, além de exercer relação direta com o critério de custo/benefício do processo de fabricação. Ademais, o controle desses elementos, por vezes, pode ser também exigido por órgãos reguladores, já que vários destes elementos possuem efeitos tóxicos e podem causar graves problemas de saúde. No entanto, a determinação de metais em concentrações muito baixas e em amostras com matrizes complexas, como o caso de diversos elastômeros, tem tornado a etapa de preparo de amostras um ponto decisivo na seqüência analítica. Em muitos casos, se o procedimento de preparo de amostras for mal empregado ou a amostra manipulada de forma inadequada erros de diversas magnitudes podem ocorrer comprometendo assim, o resultado final obtido.

Como a grande maioria das técnicas instrumentais de análise utilizadas requer uma etapa prévia de decomposição e/ou dissolução do analito de interesse, é necessário o desenvolvimento de procedimentos de decomposição que sejam adequados à evolução dos métodos instrumentais de análise, permitindo assim, resultados precisos e exatos, bem como melhorar os limites de detecção do método.

Recentemente, uma nova técnica de decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC) em sistema fechado foi aplicada para a decomposição de

amostras biológicas, produtos farmacêuticos, entre outras. Resultados satisfatórios foram obtidos com a aplicação desta técnica de decomposição, sendo que, a solução final obtida foi utilizada para a determinação de metais por espectrometria de absorção atômica com chama e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.<sup>17,41</sup> Desta forma, neste trabalho foi investigada a aplicação da combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de elastômeros. Cabe ressaltar, que a metodologia proposta compreende as principais tendências atuais para decomposição de amostras, as quais estão relacionadas à rapidez, menor quantidade de reagentes usados, segurança, melhor eficiência de decomposição e adequabilidade à técnica de determinação.<sup>3</sup>

Com o propósito de aplicar o procedimento proposto, dois elastômeros foram estudados: EPDM (Etileno-propileno-dieno monômero) e NBR (Borracha do tipo nitrílica). Após a decomposição foi feita a determinação de Al, Fe, Mn, Sr e Zn por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Estes elementos foram selecionados em vista de sua importância na constituição de elastômeros, além de, Mn e Zn constarem na norma ASTM D 4004-06<sup>4</sup> (método oficial para a decomposição deste tipo de material). A determinação de carbono foi selecionada com a finalidade de avaliação da eficiência da decomposição.

---

<sup>17</sup> Flores, E.M.M., Barin, J.S., Paniz, J.N.G., Medeiros, J.A., Knapp, G., *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529

<sup>41</sup> Mesko, M.F., Moraes, D.P., Barin, J.S., Dressler, V.L., Knapp, G., Flores, E.M.M., *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188

<sup>3</sup> Arruda, M.A.Z., Santelli, R.E., *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643

<sup>4</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 4004-06, 2006

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

---

---

Neste capítulo serão descritos alguns procedimentos de decomposição de amostras de interesse tecnológico/industrial, para posterior determinação de diversos elementos. As características principais de tais procedimentos serão sucintamente discutidas, sendo que, as técnicas de combustão serão abordadas mais extensivamente, visando a sua aplicabilidade para a decomposição de elastômeros em sistema fechado. Apesar, do amplo emprego dos procedimentos de decomposição em fluxo e por via úmida em sistemas abertos, estes não serão abordados ao longo desta revisão, principalmente, por não estarem diretamente relacionados com o enfoque deste trabalho. Contudo mais informações sobre estes procedimentos podem ser encontradas em diversos trabalhos na literatura.<sup>11,12,15,16,18,47,50,54,59</sup>

Neste trabalho, os procedimentos de decomposição de amostras foram separados de acordo com a classificação apresentada por Knapp.<sup>36</sup> Neste caso, a combustão iniciada por microondas foi inserida na classificação dos sistemas fechados de decomposição por combustão, conforme mostrado a seguir.

---

<sup>11</sup> Coelho, L.M., Pereira, E.R., Arruda, M.A.Z., *Química Analítica (Barcelona)* 20 (2002) 243-249

<sup>12</sup> Costa, A.C.S., Krug, F.J., in: Krug, F.J. (Ed.), Apostila "Métodos de Preparo de Amostras" VI Workshop Sobre Preparo de Amostras, 25 a 28 de Abril de 2006, Santa Maria, RS, 141-144

<sup>15</sup> Fang, Z.-L., *Flow Injection Atomic Spectrometry*, Wiley, Chichester (1995)

<sup>16</sup> Fang, Z.-L., *Flow Injection Separation and Preconcentration*, VCH Publishers, Weinheim (1993)

<sup>18</sup> Flores, E.M.M., Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 1997)

<sup>47</sup> Nóbrega, J.A., Trevizan, L.C., Araújo, G.C.L., Nogueira, A.R.A., *Spectrochim. Acta B* 57 (2002) 1855-1876

<sup>50</sup> Pereira, E.R., Arruda, M.A.Z., *Analyst* 124 (1999) 1873-1877

<sup>54</sup> Ruzicka, J., Hansen, E.H., *Flow Injection Analysis*, 2<sup>nd</sup>, Wiley, New York, (1988)

<sup>59</sup> Tuckerman, M.M., Hodecker, J.H., Southworth, B.C., Fleischer, K.D., *Anal. Chim. Acta* 21 (1959) 463-467

<sup>36</sup> Knapp, G., *Mikrochim. Acta [Wien] II* (1991) 445-455

## **Classificação dos procedimentos de decomposição de amostras (adaptação de Knapp<sup>36</sup>)**

### **Fusão**

#### **Decomposição por via úmida**

- Em sistemas abertos
  - Com aquecimento convencional
  - Aquecimento com radiação microondas
- Em sistemas fechados
  - Com aquecimento convencional
  - Aquecimento com radiação microondas
- Em sistemas em fluxo
  - Com aquecimento convencional
  - Aquecimento com radiação microondas

### **Combustão**

- Em sistemas abertos
  - Decomposição por via seca em sistema aberto
  - Decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado (Cool Plasma Asher<sup>®</sup>)
  - Combustão de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio
- Em sistema dinâmico
  - Trace-O-Mat
- Em sistemas fechados
  - Frasco de combustão de Schöniger
  - Bomba de combustão
  - Combustão iniciada por microondas

---

<sup>36</sup> Knapp, G., *Mikrochim. Acta [Wien] II* (1991) 445-455

## 2.1. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS

Nos últimos anos, a demanda referente à determinação de diversos elementos químicos em baixas concentrações, nos mais variados tipos de amostras (biológicas, geológicas, ambientais, industriais, botânicas, farmacêuticas, etc.), vem aumentando devido ao crescente aumento do rigor necessário para o controle de qualidade dos produtos industrializados. A maior disponibilidade de instrumentação analítica adequada tem facilitado tal controle permitindo a determinação, em baixas concentrações, de forma rápida e segura. Entretanto, estes equipamentos requerem, normalmente, a dissolução da amostra previamente à análise.<sup>34(a)</sup> Desta forma, torna-se necessária a utilização de um procedimento de decomposição adequado, onde os analitos de interesse devem ser completamente solubilizados, permanecendo em solução de forma adequada em relação à técnica analítica escolhida para a determinação.<sup>38</sup>

Os procedimentos de decomposição empregados geralmente dependem da natureza da amostra, do analito a ser determinado, da concentração em que este se encontra, da técnica de detecção e, também, da precisão e exatidão desejadas.<sup>3</sup> Assim, fica evidente que a decomposição de amostras tornou-se uma complexa etapa inserida no contexto da análise inorgânica devido, principalmente, aos erros sistemáticos que podem estar intrínsecos neste processo. Sob este aspecto, podem estar associados à etapa de decomposição a ocorrência de perdas de analitos e a contaminação promovida pelas impurezas presentes nos reagentes utilizados ou lixiviadas a partir das paredes do frasco de decomposição. Além disso, outros fatores (p. ex., dissolução incompleta, alto teor de carbono residual, formação de compostos insolúveis, etc.) estão relacionados a possíveis interferências causadas na posterior etapa de determinação.<sup>61</sup>

Um dos procedimentos de decomposição mais empregados na análise química é a decomposição por via úmida com aquecimento convencional em sistema aberto. Este sistema emprega, normalmente, ácidos inorgânicos concentrados com os frascos aquecidos em blocos ou chapas de aquecimento. Porém, este procedimento é limitado por vários fatores, tais como longo tempo de

<sup>34(a)</sup> Kingston, H.M., Walter, P.J., *The Art and Science of Microwave Sample Preparation for Trace and Ultratrace Elemental Analysis*, in: Montaser, A. (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, New York, (2006); 34-35

<sup>38</sup> Lamble, K.J., Hill, S.J., *Analyst* 123 (1998) 103R-133R

<sup>3</sup> Arruda, M.A.Z., Santelli, R.E., *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643

<sup>61</sup> White, R.T., Lawrence, C.W., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 78 (1995) 99-109

decomposição, potencial perda de elementos voláteis, contaminação da amostra por excessiva quantidade de reagentes, contaminação por partículas contidas no ar e tempo prolongado de contato com o frasco de decomposição. Contudo, estas limitações podem implicar em resultados não confiáveis, uma vez que a solução resultante pode apresentar concentração ácida e teor de carbono residual elevados. Além dos modos de aquecimento convencionais a radiação microondas pode, também, ser empregada neste sistema e, assim, tornar o procedimento de decomposição mais rápido.

Atualmente, os procedimentos que utilizam frascos fechados e aquecimento por radiação microondas são, preferencialmente, utilizados. Devido à utilização de frascos fechados, a possibilidade de contaminação e perdas por volatilização são reduzidas durante a decomposição. Também se pode observar que menores quantidades de reagentes são necessárias e, além disso, a temperatura atingida na decomposição é maior em comparação aos sistemas abertos. Assim, a taxa de reação e a eficiência para a decomposição ácida aumentam. Além disso, o tempo de decomposição é reduzido, pois a radiação microondas é mais eficiente no processo de aquecimento.<sup>34(b)</sup> Desta maneira, a escolha do procedimento de decomposição nem sempre é uma tarefa fácil e, muitas vezes, para a obtenção de resultados satisfatórios requer atenção e experiência do analista. Como consequência, o procedimento de decomposição é, freqüentemente, considerado como uma das etapas mais importantes na seqüência analítica, principalmente, pela sua influência no branco analítico e, desta forma, comprometer o limite de detecção na análise inorgânica.<sup>33</sup>

## 2.2. FUSÃO

Diversos materiais não são dissolvidos com ácidos minerais concentrados à quente, mesmo em condições drásticas de temperatura e pressão. Desta forma, a técnica de decomposição por fusão é uma alternativa viável para matrizes de difícil decomposição, como p. ex., cimento, silicatos, óxidos, etc. A fusão é um procedimento de decomposição que, a elevadas temperaturas, conduz a profundas mudanças na estrutura da amostra. Estas mudanças são promovidas,

<sup>34(b)</sup> Kingston, H.M., Walter, P.J., *The Art and Science of Microwave Sample Preparation for Trace and Ultratrace Elemental Analysis*, in: Montaser, A. (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, New York, (2006); 35-40

<sup>33</sup> Kingston, H.M., Jassie, L.B., *Anal. Chem.* 58 (1986) 2534-2541

principalmente, pela ação dos eletrólitos fundidos.<sup>58(b)</sup> Há pelo menos duas razões principais para explicar o sucesso dos procedimentos fusão:

- ✓ as temperaturas mais elevadas (p. ex., 1200 °C), aumentam a reatividade e a solubilidade dos compostos;
- ✓ o eletrólito fundido age como uma base ou um ácido de Lewis sendo, também, um eficiente solvente.<sup>12</sup>

As técnicas de fusão podem ser separadas em dois grupos, conforme a escolha do fundente. O grupo denominado ácido-base é composto por fundentes alcalinos (p. ex., carbonatos, boratos, hidróxidos, etc.) e ácidos (p. ex., ácido bórico, disulfatos, etc.). Já o grupo denominado redox envolve a utilização de fundentes oxidantes (fusão alcalina + peróxidos) e redutores (fusão alcalina + redutores).<sup>58(b)</sup>

A eficiência da decomposição por fusão, normalmente, depende do tamanho das partículas da amostra, pois, quanto menor o tamanho da partícula, maior o contato e, mais homogênea será a mistura com o fundente. Além disso, maior será a superfície de contato da amostra com o fundente. Apesar de a técnica ser relativamente barata e necessitar de pouca atenção do operador, esta não é recomendada para a decomposição em análise de traços. Isto é, devido a retenção de elementos na superfície dos cadinhos, a volatilização de determinadas espécies, a contaminação promovida pelo contato com o meio externo e a possibilidade de contaminação devido ao uso de grande quantidade de fundentes.<sup>58(c)</sup>

Embora o emprego de técnicas de fusão possuam algumas limitações, estas ainda são recomendados em normas técnicas oficiais, como por exemplo, decomposição de elastômeros para a posterior determinações de Cu, Mn, Pb e Zn por espectrometria de absorção atômica com chama, conforme a norma ASTM D 4004-06 (*Annual Book of ASTM Standards, 2006*).<sup>4</sup> Embora, os resultados de decomposição sejam satisfatórios esta norma destaca que o procedimento pode não ser preciso para a determinação destes elementos em concentrações menores do que 1 µg g<sup>-1</sup>.

---

<sup>58(b)</sup> Sulcek, Z., Povondra, P., *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, CCR, Florida (1989); 167

<sup>12</sup> Costa, A.C.S., Krug, F.J., in: Krug, F.J. (Ed.), *Apostila "Métodos de Preparo de Amostras" VI Workshop Sobre Preparo de Amostras*, 25 a 28 de Abril de 2006, Santa Maria, RS, 141-144

<sup>58(c)</sup> Sulcek, Z., Povondra, P., *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, CCR, Florida (1989); 168-173

<sup>4</sup> *Annual Book of ASTM Standards, D 4004-06, 2006*

## 2.3. DECOMPOSIÇÃO POR VIA ÚMIDA

Para a maioria das amostras, a decomposição é um pré-requisito necessário na rotina de análise. Geralmente, ácidos minerais são empregados nesta etapa. Assim, a combinação apropriada de ácidos, aliada aos sistemas de aquecimento, tem sido favoravelmente usada para a decomposição de diversos materiais.<sup>30</sup> A decomposição por via úmida é, particularmente, útil para a determinação de baixas concentrações de elementos em vários tipos de matrizes, pois muitos elementos são convertidos a seus respectivos sais, que permanecem em solução, facilitando a etapa de determinação. A utilização de sistemas fechados tornou-se uma tendência com o passar dos anos, pois além da menor probabilidade de contaminação, estes sistemas trabalham em elevadas temperaturas e pressões levando assim, um aumento da eficiência da decomposição.

A seguir, serão abordados procedimentos de decomposição por via úmida com aquecimento convencional e radiação microondas em sistemas fechados.

### 2.3.1. Decomposição por via úmida em sistemas fechados

#### 2.3.1.1. Sistema fechado com aquecimento convencional

O pioneiro na utilização de sistemas fechados com aquecimento convencional foi Carius, que utilizou ampolas seladas de vidro contendo ácido nítrico para a decomposição de materiais orgânicos. As ampolas eram colocadas no interior de tubos de aço, onde eram aquecidas a temperaturas entre 250 °C a 300 °C durante várias horas.<sup>1</sup> No entanto, este procedimento não era seguro, pois explosões podem ocorrer. Além disso, os aparatos utilizados não eram apropriados para tais experimentos. Contudo, as amostras eram totalmente digeridas, visto que as elevadas temperaturas promovem um aumento da velocidade de reação do ataque ácido e, desta forma, a completa oxidação geralmente é alcançada. Cabe ressaltar ainda, que o uso de ampolas fechadas evitava a perda de elementos voláteis.

Diversos sistemas fechados para a decomposição de amostras foram desenvolvidos com o advento de materiais poliméricos, como p. ex., politetrafluoretileno - PTFE. Este tipo de material foi implantado com sucesso nestes

---

<sup>30</sup> Jarvis, I., Sample Preparation for ICP-MS, in: Jarvis, K.E., Gray, A.L., Houk, R.S. (Ed.), Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie, New York, (2006) 172-173

<sup>1</sup> Anderson, R., John Wiley & Sons, New York (1987) 112-113

sistemas devido, principalmente, a elevada resistência química e térmica.<sup>58(a)</sup> A utilização de sistemas fechados para a decomposição leva a um aumento no ponto de ebulição dos ácidos inorgânicos normalmente empregados, aumentando, desta forma, a velocidade da reação. Assim, a quantidade de ácidos necessária e o risco de contaminação são reduzidos. A eficiência de decomposição, relacionada ao teor de carbono residual na solução digerida final, depende da temperatura e do tempo suficiente para que a reação de oxidação seja completa. Sob este aspecto, para a oxidação completa da matéria orgânica em sistemas fechados, utilizando ácido nítrico, é necessária uma temperatura de, aproximadamente, 300 °C.<sup>60,57,65,66,67</sup>

Com base nestas premissas, foi desenvolvido por Knapp<sup>35</sup> um sistema para a decomposição em altas pressões e temperaturas (HPA, do inglês “*High Pressure Asher*”). Neste sistema a pressão resultante no interior de um frasco de quartzo a 300 °C é equilibrada com nitrogênio por uma pressão externa maior do que 100 bar. O frasco de digestão de quartzo é fechado por uma tampa de quartzo sobre um anel de vedação de silicone, podendo ser aquecido a uma temperatura de até 320 °C e suportar pressões superiores a 100 bar.

O sistema de decomposição em altas temperaturas e elevadas pressões tem sido utilizado para o preparo de amostras e posterior determinação de Pt, Pd, Ru e Ir em amostras ambientais,<sup>45</sup> S em óleos<sup>49</sup> e Cr, Ni, Mn, V, Cu, P e S em aço e ligas de cobre.<sup>9</sup> O sistema é relativamente seguro pois, a pressão interna do frasco de decomposição é sempre menor do que a pressão externa da câmara onde o frasco está posicionado evitando assim, projeção da amostra ou rompimento do frasco de decomposição. O sistema possui uma alta eficiência de decomposição, já que, 100 mg de carbono podem ser decompostas com apenas 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado.

---

<sup>58(a)</sup> Sulcek, Z., Povondra, P., *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, CCR, Florida (1989), 115

<sup>60</sup> Wasilewska, M., Goessler, W., Zishka, M., Maichin, B., Knapp, G., *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1121-1125

<sup>57</sup> Sturgeon, R. E., Matusiewicz, H., *Fresenius J. Anal. Chem.* 349 (1994) 428-433

<sup>65</sup> Würfels, M., Jackwerth, E., Stoepler, M., *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 1-16

<sup>66</sup> Würfels, M., Jackwerth, E., Stoepler, M., *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 17-30

<sup>67</sup> Würfels, M., Jackwerth, E., Stoepler, M., *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 31-41

<sup>35</sup> Knapp, G., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 213-219

<sup>45</sup> Muller, M., Heumann, K.G., *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 109-115

<sup>49</sup> Ostermann, M., Berglund, M., Taylor, P.D.P., *J. Anal. Atom. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372

<sup>9</sup> Borszeki, J., Halmos, P., Gegus, E., Karpati, P., *Talanta* 41 (1994) 1089-1093

### 2.3.1.2. Sistema fechado com aquecimento por radiação microondas

Na decomposição em sistema fechado com aquecimento por radiação microondas, a amostra é colocada em um recipiente que necessita ser transparente às microondas, quimicamente inerte, resistente ao ataque ácido, capaz de suportar altas temperaturas e pressões.

Primeiramente, foram utilizados fornos de microondas domésticos para a decomposição de amostras. Estes fornos apresentam a desvantagem de controlar a potência irradiada através de diferentes pulsos do magnetron. Ou seja, vários ciclos do tipo “liga-desliga”, além de não possuírem nenhum sistema de segurança como, por exemplo: exaustão, controle da temperatura e controle da pressão.

A grande vantagem da decomposição assistida com microondas em sistema fechado é a alta eficiência de aquecimento que pode ser obtida. O aquecimento causa um aumento na pressão devido à evaporação dos ácidos empregados e aos gases produzidos durante a decomposição da amostra. Este aumento de pressão proporciona um aumento do ponto de ebulição dos ácidos utilizados aumentando, assim, a eficiência de decomposição como já descrito anteriormente.

Mingorance *et al.*,<sup>44</sup> verificaram a aplicação de quatro procedimentos de decomposição de amostras biológicas para a determinação de P, B (por ICP OES), Fe, Cu, Mn, Zn, Cd e Pb (por F AAS e GF AAS). Os procedimentos envolveram a decomposição da amostra por via úmida com HNO<sub>3</sub>, ou combinação com HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou HClO<sub>4</sub>. Os sistemas com aquecimento por microondas testados foram: Moulinex 430 (665 W, 30 L), Parr (até 80 atm) e Milestone MLS-1200 MEGA (até 100 atm). No caso da determinação de Fe, verificaram que a presença de SiO<sub>2</sub> causava uma diminuição do teor encontrado para este elemento. Porém, o tratamento com HF em chapa de aquecimento, após a decomposição em microondas, superava este problema. Bons resultados foram obtidos para a decomposição de amostras contendo gordura (leite) com a mistura HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>.

Atualmente, a decomposição em sistema fechado assistida por microondas é, freqüentemente, empregada para a decomposição dos mais variados tipos de amostras, como solos, águas, sedimentos, amostras biológicas, óleos lubrificantes, entre outras. Além disso, os equipamentos possuem diversos itens de segurança tais como, exaustão, controladores de pressão e temperatura, cavidades e portas projetadas para efetuarem o alívio do deslocamento de ar caso ocorra uma

<sup>44</sup> Mingorance, M. D., Pérez-Vasquez, M. L., Lachica, M., *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 853-858

explosão. Contudo, o custo destes equipamentos são altos e, muitas vezes, os sensores utilizados (sondas internas) para o monitoramento de pressão e temperatura são fontes de contaminação para a amostra.<sup>55,48</sup>

## 2.4. ASPECTOS GERAIS DO PROCESSO DE COMBUSTÃO

A combustão é uma reação química que, normalmente, envolve dois componentes, um chamado de combustível e outro de oxidante. Um sistema simples de combustão pode ser aquele que ocorre com materiais pré-misturados em forma gasosa, sendo aquecido lentamente em um sistema fechado. O processo de combustão pode tornar-se explosivo quando a taxa de liberação de energia da reação excede a taxa de perda de energia a partir das paredes do recipiente. Assim, a reação é acelerada ocorrendo a explosão. Com relação à velocidade de queima, os diferentes tipos de chamas, compostas normalmente por uma combinação particular de gases combustível-oxidante-inerte depende, principalmente, das proporções de mistura, temperatura inicial, pressão total e umidade, além da turbulência.<sup>7(a)</sup>

### 2.4.1. Emissão de radiação luminosa

Praticamente todos os fenômenos de combustão são acompanhados pela emissão de radiação luminosa e, embora a maioria das informações disponíveis tenham sido obtidas de estudos sobre chamas, as características observadas são similares a outros sistemas. Se uma chama estiver em equilíbrio termodinâmico completo, os gases aquecidos emitem uma radiação contínua de acordo com a sua temperatura.

A emissão de luz pode ser observada devido às transições eletrônicas que ocorrem entre átomos, íons e radicais. Estas transições podem ocorrer porque o nível de energia envolvido durante o processo de combustão é elevado, além de que, as transições são favorecidas por não serem quantizadas. No entanto, a maioria das espécies gasosas presentes nos processos de combustão possui um nível de energia discreto. Este fato, associado à ausência de transições eletrônicas de alguns dos produtos estáveis da combustão de hidrocarbonetos (p. ex., H<sub>2</sub>O,

<sup>55</sup> Smith, F.E., Arsenault, E.A., *Talanta* 43 (1996) 1207-1268

<sup>48</sup> Oliveira, E., *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 174-182

<sup>7(a)</sup> Barnard, J.A., Bradley, J.N., *Flame and Combustion*, 2<sup>nd</sup> ed., Chapman and Hall New York (1985), 2-3

CO<sub>2</sub>, CO e O<sub>2</sub>) é responsável pela baixa intensidade da radiação nas regiões do ultravioleta e visível. Algumas espécies intermediárias podem sofrer transições termodinamicamente mais favoráveis (p. ex., OH, CH, CN, C<sub>2</sub>, HCO, NH e NH<sub>2</sub>), onde se percebe um espectro discreto destes intermediários.<sup>7(b)</sup>

#### 2.4.2. Formação de fuligem

Apesar da oxidação de compostos orgânicos levar, normalmente, à formação de monóxido e dióxido de carbono, chamadas ricas em combustíveis tendem a produzir carbono no estado sólido, comumente denominado de fuligem. Geralmente, a fuligem é um produto da combustão incompleta. No entanto, a formação de partículas sólidas, as quais podem ser depositadas em superfícies frias podem ser minimizadas ou até evitadas, desde que o mecanismo de formação da fuligem seja bem conhecido. Nestas partículas, o teor de hidrogênio fica em torno de 1% em peso ou 12% em relação ao número de átomos presentes, correspondendo, aproximadamente, a forma empírica C<sub>8</sub>H.<sup>7(c)</sup>

### 2.5. COMBUSTÃO

Atualmente, existem muitas técnicas que promovem a oxidação de compostos orgânicos para a subsequente determinação de metais e não metais. Estas técnicas, geralmente, envolvem o uso da digestão da amostra por via úmida ou seca. No entanto, há diferentes modos para a digestão de amostras orgânicas envolvendo técnicas de combustão, que são mais eficientes para a conversão do carbono e hidrogênio da matriz nos correspondentes produtos de oxidação. Isto pode ser visto como uma vantagem, pois no caso do oxigênio, este gás, apresenta, geralmente, menor contaminação se comparado a ácidos minerais inorgânicos. Neste procedimento, a matéria orgânica é decomposta por uma combinação de processos envolvendo, principalmente, pirólise, oxidação ou uma combinação destes dois processos. A decomposição de amostras orgânicas através da combustão ocorre em excesso de oxigênio, onde, os produtos gasosos gerados, após o processo de combustão em sistemas fechados, são absorvidos em uma solução adequada à natureza dos analitos de interesse. Para os procedimentos de combustão em sistemas abertos, geralmente, o resíduo sólido é solubilizado em ácido inorgânico.

<sup>7(b)</sup> Barnard, J.A., Bradley, J.N., *Flame and Combustion*, 2<sup>nd</sup> ed., Chapman and Hall New York (1985), 163

<sup>7(c)</sup> Barnard, J.A., Bradley, J.N., *Flame and Combustion*, 2<sup>nd</sup> ed., Chapman and Hall New York (1985), 172-173

## 2.5.1. Combustão em sistemas abertos

### 2.5.1.1. Decomposição por via seca

Este procedimento é bastante simples, no qual a amostra é decomposta por combustão (reação entre a matéria orgânica e o oxigênio) e/ou pirólise (decomposição a baixa temperatura na ausência de oxigênio) em uma mufla com temperatura em torno de 450 a 550 °C. São correntemente empregados cadinhos de vidro, quartzo, porcelana, platina, zircônio ou carbono vítreo como recipientes para a amostra. O uso de uma grande quantidade de amostra (em geral 0,5 a 2 g) minimiza eventuais problemas devido à heterogeneidade da amostra. Além disso, para a determinação de elementos em menores concentrações uma pequena diluição da amostra pode ser efetuada, já que, o resíduo gerado após a decomposição pode ser solubilizado em um pequeno volume de ácido, normalmente diluído.<sup>32</sup> Os teores de carbono residual encontrados são, normalmente, baixos evidenciando a eficiência de decomposição do procedimento.<sup>28</sup> Em razão destas vantagens o procedimento por via seca é atualmente indicado para a decomposição de amostras de elastômeros para posterior determinação de Cu, Mn, Pb e Zn por espectrometria de absorção atômica com chama, conforme a norma ASTM D 4004-06.<sup>4</sup>

Com a finalidade de demonstrar a eficiência da decomposição por via seca Ming Y. *et al.*<sup>43</sup> fizeram a comparação entre a decomposição por via seca e a decomposição por via úmida com aquecimento por microondas de cabelo humano para posterior determinação de elementos terras raras. Os resultados encontrados foram concordantes com os valores certificados que os materiais de referência empregados apresentavam, além disso, a comparação entre os dois procedimentos de decomposição foi satisfatória.

Entretanto, a decomposição por via seca em sistema aberto apresenta como desvantagens perdas dos analitos por volatilização. Algumas espécies de mercúrio são voláteis, o mesmo pode acontecer com vários composto de As, Ge, Sb, Sn e Se. Além disso, espécies de Cd, Co, Pb e Zn podem volatilizar como cloretos ou brometos em temperaturas elevadas.<sup>29</sup> Para minimizar este problema é recomendada a adição de nitratos ou sulfatos a amostra. Na presença destes

<sup>32</sup> Jorhem, L., *Mikrochim. Acta* 119 (1995) 211-218

<sup>28</sup> Hoenig, M., Baeten, H., Vanhentenrijk, S., Vassileva, E., Quevauviller, Ph., *Anal. Chim. Acta.* 358 (1998) 85-94

<sup>4</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 4004-06, 2006

<sup>43</sup> Ming, Y., Bing, L., *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998) 1447-1454

<sup>29</sup> Iyengar, G.V., Subramanian, K.S., Woittiez, J.R.W., CRC Press, Boca Raton, New York (1997) 105, 114-115

compostos os analitos são retidos ao invés de formarem espécies voláteis. Porém, se ácido nítrico e/ou ácido sulfúrico ou nitratos e sulfatos forem adicionados ao sistema ocorre o aumento da possibilidade de contaminação. Além disso, perdas, também, podem ocorrer pela retenção do analito na superfície do recipiente utilizado para a decomposição. Existe, também, a possibilidade da ocorrência da formação de silicatos gerados a partir da reação entre óxidos de alguns elementos e a parede de vidro ou quartzo do cadinho de decomposição utilizado. Cadinhos de platina podem formar ligas com metais nobres fazendo com que estes fiquem retidos na sua parede, posteriormente ao processo de decomposição. Outro problema que também pode ser destacado está relacionado ao programa de aquecimento onde, uma vez selecionada uma taxa de aquecimento maior que  $50\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ , perdas devido à ignição ou projeção da amostra são relatadas na literatura.<sup>32</sup> Raramente, o tempo total necessário para uma completa decomposição é menor que 6 h dificultando, assim, o emprego rotineiro deste procedimento em laboratórios. Cabe salientar que o procedimento de decomposição por via seca em sistema aberto é sempre suscetível a contaminação pelo o ar atmosférico.

Atualmente, estão disponíveis comercialmente muflas com sistema de aquecimento por radiação microondas, permitindo um maior controle da taxa de aquecimento. Além disso, estes equipamentos são fabricados atualmente com materiais “mais limpos” que diminuem o risco de contaminação se comparado aos materiais utilizados nos sistemas tradicionais.

#### **2.5.1.2. Decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado**

A decomposição de amostras orgânicas neste sistema é executada através do poder de oxidação de um plasma contendo radicais oxigênio e oxigênio excitado à baixa temperatura. Este plasma é produzido em um sistema fechado à baixa pressão por aplicação de um campo elétrico com uma alta frequência (geralmente este campo é do tipo indutivamente acoplado) ou por uso da radiação microondas.<sup>22</sup> A amostra é colocada no interior do sistema sob ação das espécies oxidantes, sendo que, o ozônio e as espécies de oxigênio não reativas são removidas do sistema por meio de uma bomba de vácuo. Para evitar a volatilização dos analitos o sistema é arrefecido com água e, normalmente, a temperatura não excede  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Uma interessante particularidade do sistema é que a reação de decomposição

<sup>32</sup> Jorhem, L., *Mikrochim. Acta* 119 (1995) 211-218

<sup>22</sup> Gleit, C.E., Holland, W.D., *Anal. Chem.* 34 (1962) 1454-1457

ocorre entre a amostra sólida e o gás de formação do plasma. Desta maneira, a área superficial da amostra torna-se um parâmetro relevante associada eficiência da decomposição, ou seja, quanto menor o tamanho de partícula maior o contato com as espécies oxidantes aumentando assim, a eficiência de decomposição.<sup>22</sup>

Este procedimento denominado “*Low Temperature Ashing*” (LTA) apresenta como vantagens o uso de pequena quantidade de reagentes e, conseqüentemente, baixa possibilidade de contaminação. Além disso, um pequeno fator de diluição pode ser alcançado, pois 2 g de amostra podem ser solubilizados em 1 ou 2 mL de ácido.<sup>61</sup> O sistema é adequado para amostras de difícil decomposição como, por exemplo, grafite, tecidos biológicos e resinas.<sup>22</sup> Em relação aos aspectos de segurança, o sistema é seguro, principalmente por não ser pressurizado e trabalhar à baixa temperatura. Contudo, o sistema é relativamente caro e possui uma baixa frequência analítica.

Outro sistema de decomposição de amostras à baixa temperatura com oxigênio excitado, foi desenvolvido por Knapp *et al.*<sup>52</sup> é denominado CPA (do inglês “*Cool Plasma Asher*”), sendo constituído de quartzo e contendo uma barra magnética para a agitação da amostra. A agitação promove a renovação da camada do sólido em decomposição sob ação das espécies oxidantes geradas no plasma, aumentando a eficiência de decomposição. Este sistema também possui um modo de arrefecimento baseado na circulação de água por um condensador, evitando assim, eventuais perdas por volatilização. Diferentemente do LTA, este sistema permite uma etapa adicional de refluxo. Desta forma, alguns elementos que, porventura, tenham ficado adsorvidos nas paredes do frasco podem ser solubilizados em meio ácido. Este procedimento tem sido aplicado com sucesso para a decomposição de vários tipos de amostras (amostras botânicas e biológicas) para posterior determinação de vários analitos (Se, Al, Sb, Hg, entre outros).<sup>27,63</sup>

### 2.5.1.3. Combustão de Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio

O método de decomposição de Wickbold foi proposto em 1952 como um “novo método rápido para a determinação de halogênios em materiais orgânicos”.<sup>62</sup>

<sup>22</sup> Gleit, C.E., Holland, W.D., *Anal. Chem.* 34 (1962) 1454-1457

<sup>61</sup> White, R.T., Lawrence, C.W., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 78 (1995) 99-109

<sup>52</sup> Raptis, S.E., Knapp, G., Schalk, A.P., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983) 482-487

<sup>27</sup> Hill, A.D., Patterson, K.Y., Veillon, C., Morris, E.R., *Anal. Chem.* 58 (1986) 2340-2342

<sup>63</sup> Williams, E.V., *Analyst* 107 (1982) 1006-1013

<sup>62</sup> Wickbold, R., *Angew. Chem.* 64 (1952) 133-135

O sistema de combustão usa uma chama de oxigênio-hidrogênio para a decomposição das amostras a elevadas temperaturas (2000 °C). Líquidos e gases são introduzidos diretamente na chama e, no caso de amostras sólidas e/ou amostras líquidas que contenham partículas sólidas, uma etapa adicional de pirólise é necessária. Esta etapa de pirólise é efetuada em uma pré-câmara com aquecimento eletrotérmico controlado com a finalidade de evitar a formação de fuligem. A vazão dos gases de formação da chama e a vazão da amostra podem ser otimizadas para uma melhor eficiência de decomposição. Outros parâmetros que influenciam na eficiência de decomposição são a quantidade de amostra e, conseqüentemente, a potência aplicada pelo gerador de radiofrequência na formação do plasma.

O sistema de combustão de Wickbold pode ser dividido em três partes principais:<sup>14</sup>

- ✓ **Queimador:** amostras líquidas e gasosas são introduzidas diretamente na chama. Amostras sólidas são primeiramente pirolisadas em uma unidade de pré-combustão e, posteriormente, carreadas até a chama;
- ✓ **Câmara de combustão com sistema de arrefecimento com água:** produtos da combustão são condensados em uma superfície de quartzo;
- ✓ **Tubo de absorção:** produtos gasosos e líquidos condensados da combustão são absorvidos em uma solução adequada.

Atualmente, dois tipos de queimadores são comercialmente disponíveis: o queimador de sucção para as amostras líquidas (*Heraeus Quarzglas GmbH*) e o queimador especial BITC (*Bureau International du Technique Chlorine*) para as amostras sólidas ou líquidas que contenham sólidos em suspensão. Líquidos inflamáveis podem ser diretamente introduzidos na chama. No entanto, líquidos não inflamáveis e soluções com elevada viscosidade necessitam de uma etapa prévia de diluição com acetona ou metanol.<sup>14</sup>

O sistema de decomposição de Wickbold permite a decomposição de uma grande quantidade de amostras orgânicas gasosas, líquidas ou sólidas com boa eficiência. Contudo, o sistema é relativamente caro e necessita de supervisão contínua de operação. A operação pode se tornar difícil para a decomposição de algumas amostras devido à possibilidade de entupimento do capilar de queima,

---

<sup>14</sup> Erber, D., Roth, J., Cammann, K., *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 585-590

devido volatilização de partículas sólidas. Rowe e Wickbold<sup>53</sup> determinaram cloreto orgânico em amostras de polímeros de polibuteno. A amostra foi inicialmente diluída em isoctano e decomposta por combustão em chama de oxigênio-hidrogênio no sistema de Wickbold. A determinação de cloreto foi feita por espectrofotometria e os resultados obtidos foram comparados com a concentração conhecida de cloreto em amostras de 1-cloro-butano e 1-cloro-naftaleno. Cabe ressaltar, que recuperações quantitativas foram alcançadas, destacando a eficiência do procedimento.

## 2.5.2. Combustão em sistemas fechados

### 2.5.2.1. Frasco de combustão de Schöniger

O método do frasco de oxigênio foi inicialmente proposto por Hempel em 1892<sup>26</sup> para a combustão de materiais orgânicos e posterior determinação de enxofre em carvão.<sup>40</sup> Este sistema surgiu como uma simplificação da bomba de Berthelot. Posteriormente, Schöniger adaptou o procedimento para ser aplicado em microescala com exatidão equivalente aos lentos procedimentos clássicos de microanálise. Neste procedimento a amostra é, geralmente, envolvida por um papel filtro que é colocado em um suporte de platina, para ocorrência da ignição. A técnica consiste, basicamente, em queimar a amostra em um frasco fechado na presença de oxigênio, onde os gases gerados durante a combustão sejam, posteriormente, retidos em uma solução absorvedora adequada. Um frasco de vidro com oxigênio a pressão atmosférica pode ser empregado, porém uma das limitações do sistema é a reduzida quantidade de amostra que pode ser queimada (cerca de 50 mg). Após a ignição, o frasco é rapidamente invertido para que a solução absorvedora faça a vedação do sistema colaborando, assim, para que nenhuma fração dos gases emitidos pela combustão da amostra seja perdida. Dependendo do analito e da amostra, após alguns minutos, o frasco é agitado manualmente para que ocorra a lavagem das paredes. Posteriormente, a solução absorvedora é recolhida para análise.<sup>40(c)</sup>

A ignição pode ser de modo manual, com auxílio de uma lâmpada de infravermelho ou por meio de um contato elétrico. Estas duas últimas formas de

<sup>53</sup> Rowe, R.D., *Anal. Chem.* 37 (1965) 368-370

<sup>26</sup> Hempel, W. Z., *Ang. Chem.* 13 (1892) 393-394

<sup>40</sup> MacDonald, A.M.G., The oxygen flask method, in: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons, New York (1965); (a) 76, (b) 77, (c) 80, (d) 80-81

<sup>40(c)</sup> MacDonald, A.M.G., The oxygen flask method, in: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons, New York (1965); 80

ignição são mais vantajosas do ponto de vista da maior segurança proporcionada ao operador, pois o frasco de decomposição é fixado em um suporte atrás de um anteparo de acrílico, anteriormente, à ignição.

A necessidade da utilização de um frasco de grande volume, também, é uma desvantagem, pois aumenta superfície de contato com os analitos, favorecendo assim, o processo de adsorção na parede do frasco. Um exemplo deste efeito é que para a queima de 50 mg de amostra é necessário um frasco de volume igual ou superior a 500 mL.<sup>40(d)</sup> Existe, também, a possibilidade dos analitos formarem ligas metálicas com a platina que é usada como suporte para a amostra.<sup>25</sup>

Além do sistema de ignição, outras modificações foram, também, implementadas ao sistema com a finalidade de aperfeiçoar o método de decomposição. Frascos de polietileno foram empregados para posterior determinação de silício, bem como quartzo<sup>10</sup> e policarbonato<sup>39</sup> para determinação de fluoreto, visando minimizar a interação do analito com o frasco de decomposição. A utilização de cápsulas de metilcelulose ou policarbonato, ao invés de papel, demonstrou a aplicabilidade do sistema para a decomposição de amostras líquidas ou higroscópicas.<sup>31</sup> A utilização de um suporte de sílica para a amostra, em substituição ao de platina, foi empregada para a determinação de bismuto, pois o baixa recuperação deste elemento foi associada a provável formação de uma liga estável com a platina.<sup>25</sup> Outros elementos como antimônio,<sup>8</sup> selênio,<sup>19</sup> arsênio<sup>21,60</sup> e germânio,<sup>13</sup> também podem ser retidos no suporte por formarem ligas com a platina, levando a resultados insatisfatórios.

Este sistema também possui aplicação para determinação de cloreto em polímeros. Haslam *et al.*<sup>24</sup> determinaram cloreto em PVC, após decomposição por combustão em frasco fechado. Uma solução absorvedora de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> em 35% de bissulfito de sódio foi escolhida. Os autores ressaltaram que recuperações quantitativas eram obtidas, após 10 minutos decorridos do processo

<sup>40(d)</sup> MacDonald, A.M.G., The oxygen flask method, in: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons, New York (1965) 80-81

<sup>25</sup> Hassan, H.N.A., Hassouna, M.E.M., Gawargious, Y.A., *Talanta* 35 (1988) 311-313

<sup>10</sup> Burroughs, J.E., Kator, W.G., Attia, A.I., *Anal. Chem.* 40 (1968) 657-658

<sup>39</sup> Light, T.S., Mannion, R.F., *Anal. Chem.* 41 (1969) 107-111

<sup>31</sup> Johnson, C.A., Vickers, C., *J. Pharm. Pharmacol.* (1959) 218T-222T

<sup>25</sup> Hassan, H.N.A., Hassouna, M.E.M., Gawargious, Y.A., *Talanta* 35 (1988) 311-313

<sup>8</sup> Bishara, S.W., Gawargious, Y.A., Faltaoos, B.N., *Anal. Chem.* 46 (1974) 1103-1105

<sup>19</sup> Forbes, S., Bound G.P., West, T.S., *Talanta* 26 (1979) 473-477

<sup>21</sup> Gawargious, Y.A., Boulos, L.S., Faltaoos, B.N., *Talanta* 23 (1976) 513-516

<sup>60</sup> Wasilewska, M., Goessler, W., Zishka, M., Maichin, B., Knapp, G., *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1121-1125

<sup>13</sup> Debal, E., Kolosky, M., Peynot, S., Revault, M., *Talanta* 26 (1979) 75-79

<sup>24</sup> Haslam, J., Hamilton, J.B., Squirrel, D.C.M., *J. Appl. Chem.* 10 (1960) 97-100

de combustão. Além disso, os oxiácidos de cloreto eram reduzidos a íons cloreto em contato com a solução absorvedora. Posteriormente, a concentração de cloreto foi determinada por titulação potenciométrica.

Uma das principais vantagens do sistema de decomposição de Schöniger é, geralmente, a rapidez com que a amostra é decomposta aliado ao baixo teor de carbono residual e baixo custo. Contudo, o sistema necessita de supervisão contínua do operador e apresenta ainda várias fontes de contaminação, como já descritas anteriormente. Uma outra limitação é referente à pequena capacidade de processamento, pois só uma amostra pode ser decomposta por vez.<sup>40(a)</sup>

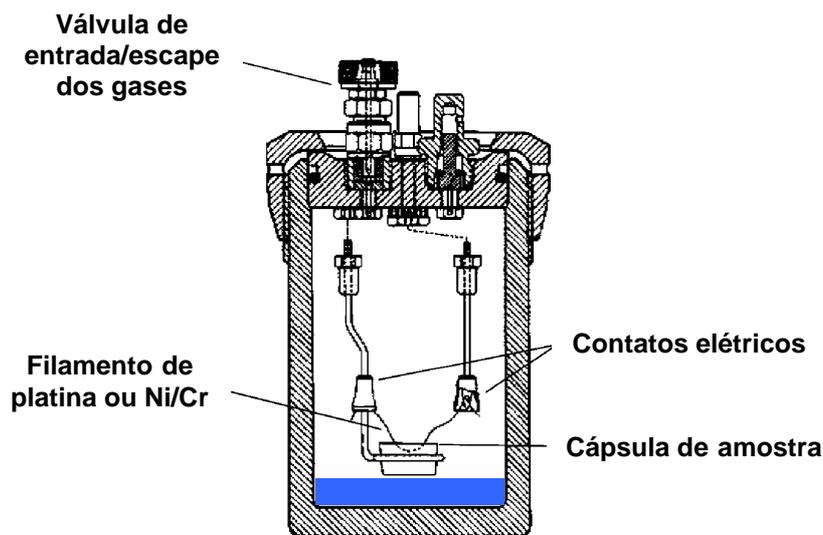
#### **2.5.2.2. Bomba de combustão**

Neste sistema, similar à bomba calorimétrica, a amostra, na forma de comprimido e em contato com dois eletrodos de platina, é introduzida no interior de um recipiente de aço (inox) como pode ser observado na Figura 1. Uma solução absorvedora adequada é colocada no fundo do frasco, com o objetivo de absorver os gases contendo o(s) analito(s) após o processo de combustão. Após a bomba ser fechada, o interior do frasco é preenchido com oxigênio a uma pressão média de 25 atm. A combustão da amostra ocorre através do contato elétrico entre a amostra e os dois eletrodos que conduzem uma determinada corrente elétrica. Após à ocorrência da combustão da amostra, o frasco de aço pode ser transferido para um recipiente com água para acelerar o processo de arrefecimento. Após esta etapa, o frasco é aberto e a solução absorvedora é removida para posterior determinação dos analitos desejados.<sup>59(e)</sup>

---

<sup>40(a)</sup> MacDonald, A.M.G., *The oxygen flask method*, in: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons, New York (1965) 76

<sup>59(e)</sup> Sulcek, Z., Povondra, P., *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, CCR, Florida (1989), 282-283



**Figura 1.** Bomba de combustão de aço empregada para o procedimento de decomposição de amostras (adaptado da ref. 56).

Para assegurar que o processo de combustão ocorra em sua totalidade, algumas amostras necessitam de um auxiliar de combustão como p. ex., parafina misturada com etanol.<sup>56</sup> A necessidade de um auxiliar de combustão depende da matriz da amostra, textura (granulada, sólida, etc.) como, também, da porção combustível e de seu poder calorífico.<sup>56</sup> Porém, para amostras porosas ou com elevado conteúdo inorgânico, não é recomendada a mistura com auxiliares de combustão, pois a combustão pode ocorrer instantaneamente e de maneira explosiva projetando partículas da amostra não decomposta.<sup>46</sup>

O emprego da bomba de combustão para a decomposição de amostras foi avaliada por Souza *et al.*<sup>56</sup> para a decomposição de amostras de material referência certificado (CRM) de leite em pó e de tecidos bovino e de peixe para a posterior determinação de Ca, Cu, K, Mn, Na, P, S, e Zn por ICP OES. Para maioria dos elementos determinados os valores encontrados foram concordantes com os certificados com um nível de confiança de 95%.

Fung Y.S. *et al.*<sup>20</sup> determinaram Br, Cl, F, I, P e S em combustível após decomposição em bomba de combustão. As amostras foram colocadas em câpsula de aço específica para amostras líquidas, porém os autores ressaltaram a

<sup>56</sup> Souza, G.B., Carrilho, E.N.V.M., Oliveira, C.V., Nogueira, A.R.A., Nóbrega, J.A., *Spectrochim. Acta Part B* (2002) 2195-2201

<sup>46</sup> Nadkarni, R.A., Pond, D.M., *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266

<sup>20</sup> Fung, Y.S., Dao, K.L., *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355

necessidade da mistura de 0,5 g de querosene ou 1-dodecanol para 0,5 g de amostra como agente de diluição e auxiliar de combustão. A solução absorvedora escolhida foi carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ )  $25\text{ g L}^{-1}$  com adição de 5 gotas de  $H_2O_2$  30%. A separação e quantificação dos elementos foram feitas por cromatografia de íons acoplada a um detector espectrofotométrico. Os resultados foram comparados com outras técnicas de determinação e demonstraram uma satisfatória concordância.

Neste sistema uma maior quantidade de amostra (cerca de 0,5 g) pode ser empregada, aliada a uma boa eficiência de decomposição. Contudo, o sistema precisa de supervisão constante do operador e, para alguns elementos, o risco de contaminação pode ser associado, principalmente, com o tipo de material utilizado no revestimento da bomba. Além disso, as paredes do frasco, geralmente de aço (inox), também podem reter determinados analitos pela formação de ligas metálicas. Essa adsorção dos analitos é significativa, principalmente, pelo fato da bomba não permitir uma etapa de refluxo. Toda etapa de decomposição envolve cerca de 20 minutos, porém o sistema permite a decomposição de uma amostra por vez.<sup>5</sup>

## 2.6. COMBUSTÃO EM SISTEMA DINÂMICO

### 2.6.1. Trace-O-Mat

Este sistema foi desenvolvido, principalmente, para a determinação de elementos em baixa concentração. A amostra é decomposta por combustão em sistema fechado na presença de um fluxo contínuo de oxigênio. O sistema é totalmente construído em quartzo e a superfície em contato com a amostra é consideravelmente pequena, evitando a adsorção dos analitos.<sup>58(d)</sup> O sistema, mostrado na Figura 2, foi inicialmente desenvolvido por Knapp *et al.*<sup>37</sup> para permitir a combustão de até 1 g de amostra. A amostra sólida é previamente prensada na forma de disco com cerca de 7 mm de diâmetro com o auxílio de uma prensa manual. Posteriormente, a amostra é colocada sob um disco de papel filtro em um suporte de quartzo no interior da câmara de combustão. Oxigênio é continuamente introduzido ( $80\text{ a }100\text{ L h}^{-1}$ ) no interior da câmara de combustão, tangencialmente à amostra colocada no suporte de quartzo. A ignição é acionada quando o foco de

<sup>5</sup> Barin, J.S., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2003

<sup>58(d)</sup> Sulcek, Z., Povondra, P., *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, CCR, Florida (1989), 278-279

<sup>37</sup> Knapp, G., Raptis, S.E., Kaiser, G., Tölg, G., Schramel, P., Schreiber, B., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 308 (1981) 97-103

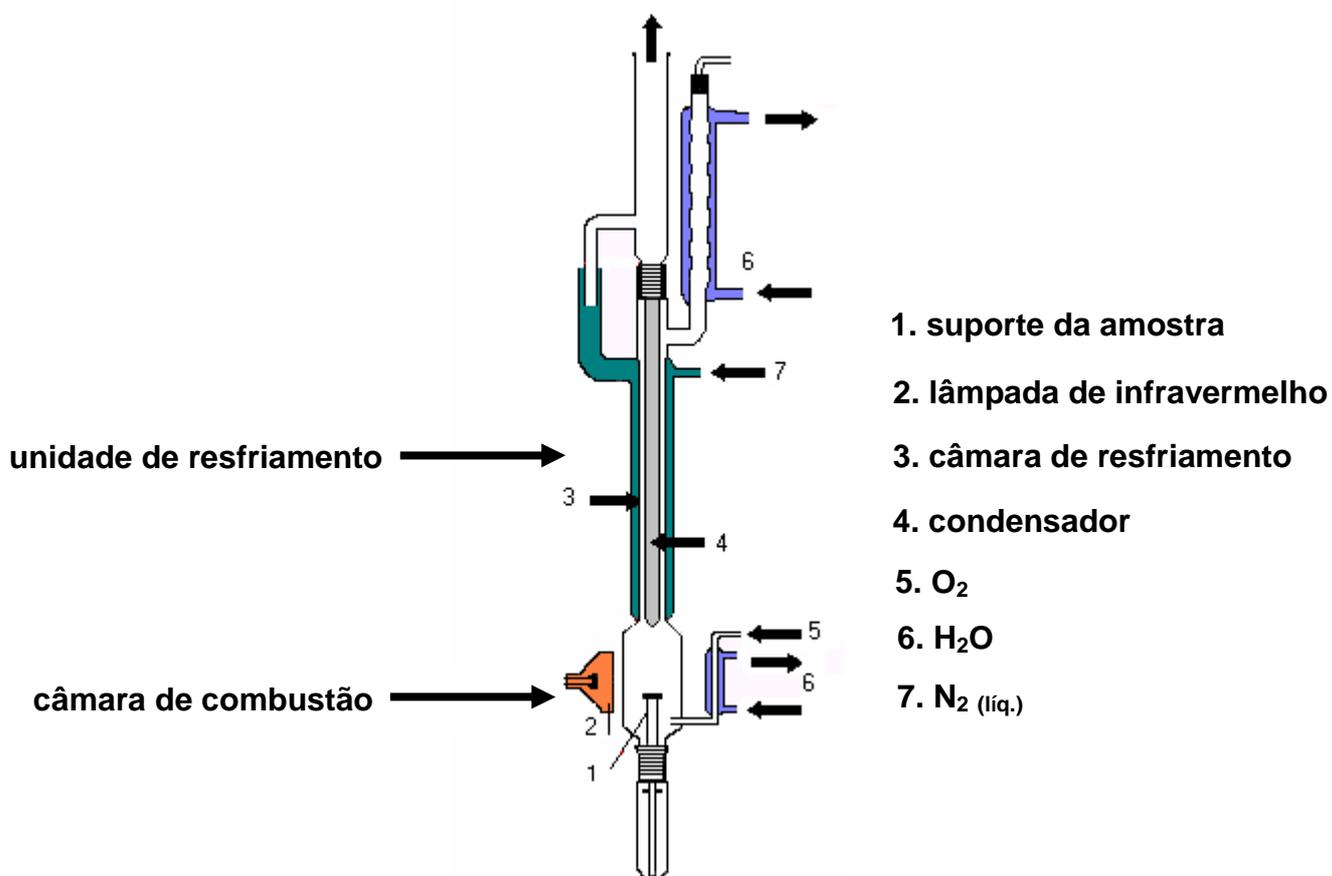
uma lâmpada de infravermelho incide na superfície do papel resultando na combustão da amostra. A câmara de combustão é conectada a um tubo preenchido com nitrogênio líquido de modo que, no momento da combustão, este tubo atue como condensador. As espécies voláteis geradas após a combustão são condensadas neste tubo, ficando retidas na câmara de combustão. Após a combustão o tubo condensador é preenchido com água ao invés de nitrogênio líquido e uma etapa de refluxo pode ser aplicada, usando um ácido apropriado, geralmente, 2 mL de ácido nítrico concentrado.

Contudo, esta técnica se limita à decomposição de amostras orgânicas não voláteis, pois a evaporação da amostra pode ocorrer anteriormente ao processo de combustão. Desta forma, a queima instantânea da fração na fase vapor pode acontecer de maneira explosiva, proporcionando riscos ao operador. A gasolina, por exemplo, é uma amostra que não pode ser decomposta neste sistema.

Nesta técnica, os analitos liberados durante o procedimento de combustão podem difundir para a superfície do suporte de quartzo e não serem dissolvidos durante a etapa de refluxo. Desta forma, além de quartzo outros materiais, também, foram avaliados para composição do suporte da amostra como: Pt, Ti e Ta, a fim de evitar a sua retenção na superfície. Contudo, foi observado que os valores obtidos para a recuperação de As, B, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Se e Zn foi de 5 a 30% menor que o valor certificado, devido à formação de ligações irreversíveis com a base metálica do suporte da amostra. No entanto, as perdas destes elementos podem ser reduzidas quando uma menor superfície de quartzo é utilizada como suporte para a amostra, pois além da menor área de contato o efeito indesejável de formação de cinzas também é minimizado.<sup>37</sup>

---

<sup>37</sup> Knapp, G., Raptis, S.E., Kaiser, G., Tölg, G., Schramel, P., Schreiber, B., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 308 (1981) 97-103



**Figura 2.** Sistema dinâmico de combustão Trace-O-Mat (cortesia da ref. 5, adaptado da ref. 37).

## 2.7. COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS EM SISTEMA FECHADO

Atualmente, o uso do aquecimento com radiação microondas para a decomposição de amostras é uma ferramenta importante em laboratórios de química analítica, como anteriormente já mencionado. Recentemente, um procedimento de decomposição iniciada por microondas em sistema fechado foi proposto por Barin<sup>5</sup> para a determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos. Este sistema combina as principais características dos procedimentos clássicos de combustão (como o frasco de combustão de Schöniger e bomba de combustão) com os sistemas fechados aquecidos por microondas. Além disso, o sistema permite a decomposição de uma maior quantidade de amostra, quando comparado ao frasco

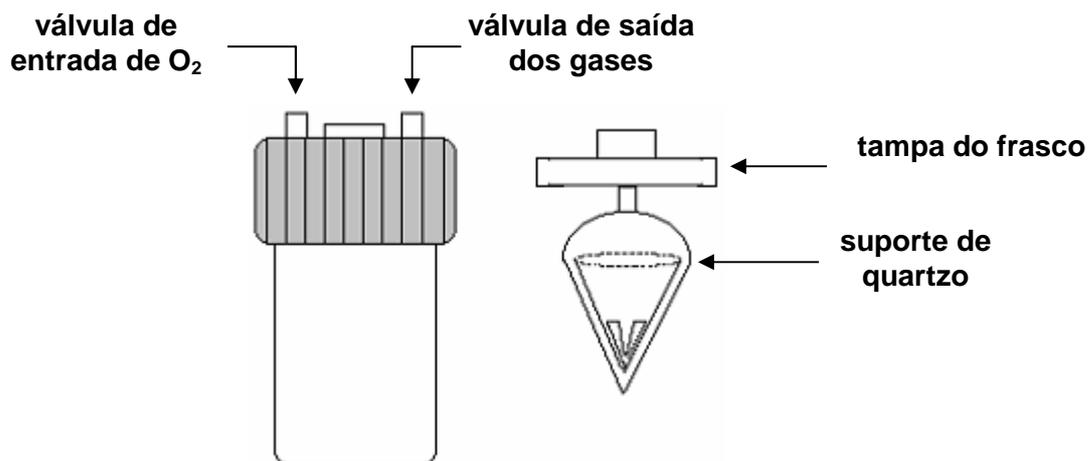
<sup>5</sup> Barin, J.S., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2003

de combustão de Schöniger e, oferece a possibilidade do emprego de uma etapa de refluxo, posteriormente, ao processo de combustão. O autor ressaltou, também, a necessidade de efetuar modificações no sistema comercial utilizado. Desta forma, foi feita uma adaptação em um forno de microondas comercial (*Prolabo*<sup>®</sup> mod. 7195), no qual um suporte de quartzo foi fixado na parte superior do frasco de decomposição (perfluoralcói, PFA). Este acessório de quartzo foi desenvolvido para servir como suporte para a amostra e, ainda, proteger a tampa do frasco do contato com as chamas durante a combustão (Figura 3)<sup>5</sup>. Para a combustão, de estearato de magnésio, cerca de 150 mg, eram envolvidas em cápsulas feitas com papel de cigarro gomado e, após, eram adicionados 50 µL do iniciador de combustão ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol L<sup>-1</sup>) na cápsula contendo a amostra. No frasco de decomposição foram adicionados 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado para que os produtos gasosos da combustão fossem absorvidos. Após esta etapa, o frasco foi fechado com a tampa adaptada e, finalmente, pressurizado a 5 atm com oxigênio e colocado no interior da cavidade do forno de microondas sendo submetido a ação das microondas durante 40 segundos a uma potência de 800 W. O autor determinou Fe, aplicando, somente, a etapa de combustão. Para Mn e Zn, uma etapa de refluxo foi necessária para garantir uma melhor recuperação destes elementos. No entanto, concordâncias superiores a 95% foram obtidas para todos os elementos após uma etapa de adicional de aquecimento (refluxo) seguida do processo de combustão. Todas as determinações foram feitas por espectrometria de absorção atômica com chama. Os baixos teores de carbono residual na solução demonstram a eficiência do sistema de decomposição.

O mecanismo de ignição ocorre a partir da combustão do papel. Contudo, algumas suposições são feitas na tentativa de elucidar o fenômeno ocorrido. A solução de nitrato de amônio absorve a radiação microondas, porém como o frasco está pressurizado acredita-se que a temperatura atingida para a evaporação da água seja muito próxima da temperatura de oxidação do papel pelo nitrato de amônio. Esta reação de oxidação é muito exotérmica e, além disso, o sistema está preenchido com oxigênio, que interage rapidamente com o papel a ser oxidado resultando na ignição.<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup> Barin, J.S., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2003



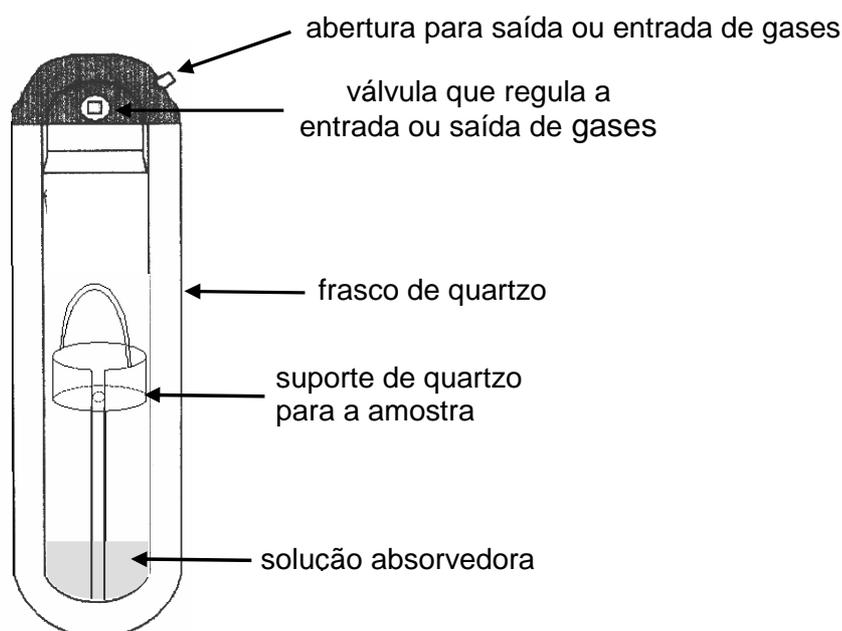
**Figura 3.** Sistema de decomposição por combustão iniciada por microondas em sistema fechado (cortesia da ref. 5).

Flores *et al.*<sup>17</sup> determinaram Cd e Cu por espectrometria de absorção atômica com chama em amostras de fígado bovino, rim de porco e leite desnatado, após, combustão iniciada por microondas em sistema fechado. O procedimento de decomposição proposto pelos autores foi feito em um forno de microondas comercial (*Multiwave 3000<sup>®</sup> microwave sample preparation system*, Anton Paar) equipado com frascos de quartzo que suportam pressões e temperaturas elevadas e permitem a pressurização com oxigênio. Este sistema é fundamentado no mesmo mecanismo proposto inicialmente por Barin<sup>5</sup>. Contudo, utiliza um equipamento mais apropriado para tal experimento, pois os frascos de quartzo, além de, permitirem a operação a pressões de 80 bar, permitem uma etapa de pressurização por meio da utilização da mesma abertura usada para o alívio da pressão dos frascos, posteriormente, ao processo de decomposição. Além disso, o equipamento monitora em tempo real a pressão e a temperatura alcançada durante o programa de aquecimento. No entanto, para que a combustão das amostras fosse possível, foi necessário o desenvolvimento de um acessório de quartzo para servir de suporte para a amostra (Figura 4). As amostras sólidas foram envolvidas numa espécie de cápsula de papel e colocadas na base do suporte, após, a adição do iniciador de combustão (50  $\mu$ L de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Foram adicionados 6 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado como solução absorvedora dos gases gerados durante o processo de combustão. Após, a inserção do suporte junto com a amostra no interior do frasco de decomposição, o sistema foi

<sup>5</sup> Barin, J.S., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2003

<sup>17</sup> Flores, E.M.M., Barin, J.S., Paniz, J.N.G., Medeiros, J.A., Knapp, G., *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529

pressurizado com oxigênio a 10 bar durante 2 minutos. O programa selecionado é composto de três etapas que são descritas respectivamente: 1400 W por 20 segundos; 0 W por 2 minutos e 1400 W por 8 minutos. Sendo que, esta última etapa de refluxo é opcional, contudo, se empregada, existe a necessidade da etapa de arrefecimento do sistema. Os autores destacaram que os teores de carbono residual na solução foram de 1,3% para o procedimento de combustão sem a etapa de refluxo e de 0,4% com a aplicação da etapa de refluxo. Os resultados obtidos para a determinação de Cd e Cu foram concordantes com os valores certificados, além disso, a decomposição das amostras pode ser feita em cerca de minutos. Cabe ressaltar, que o procedimento de combustão pode ser efetuado com pouca modificação do sistema comercial. Além disso, oito amostras podem ser decompostas simultaneamente em pouco tempo e de forma segura.



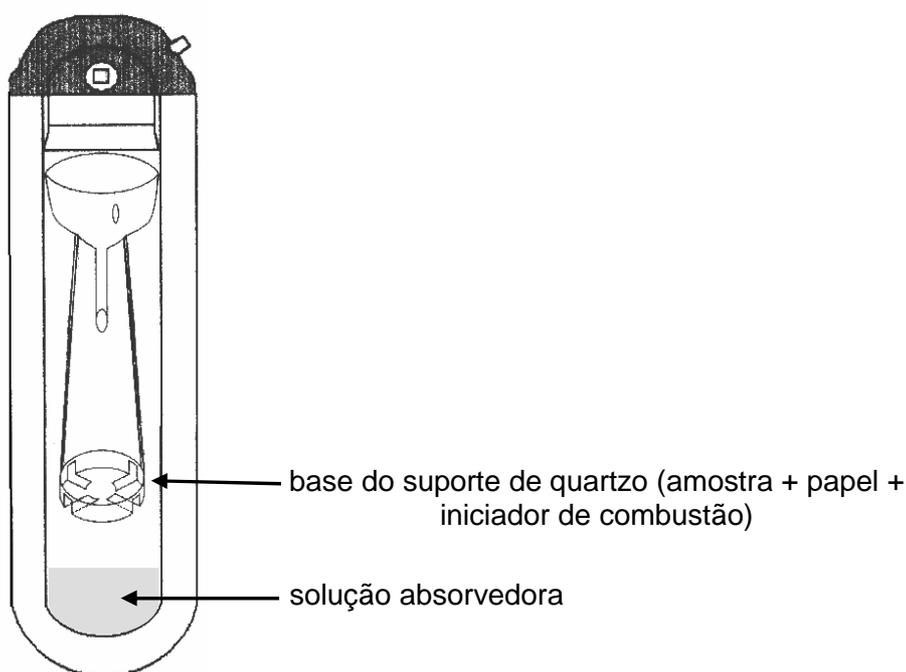
**Figura 4.** Suporte de quartzo empregado no procedimento de combustão iniciada por microondas associado a um equipamento comercial utilizando frascos de quartzo (adaptado de Flores<sup>17</sup>).

Estudos relacionando a eficiência de queima com o modelo de suporte utilizado foram feitos por Mesko<sup>42</sup> para a determinação de Cu e Zn em amostras biológicas por espectrometria de absorção atômica com chama. No procedimento de

<sup>17</sup> Flores, E.M.M., Barin, J.S., Paniz, J.N.G., Medeiros, J.A., Knapp, G., *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529

<sup>42</sup> Mesko, M.F., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004

decomposição foi empregado um forno de microondas comercial (*Multiwave 3000<sup>®</sup> microwave sample preparation system*, Anton Paar) equipado com frascos de quartzo. O suporte empregado neste trabalho foi desenvolvido em laboratório e está ilustrado na Figura 5. Este suporte possui uma alça que é utilizada para a sua inserção no interior dos frascos de digestão, bem como, sua retirada após o processo de combustão.



**Figura 5.** Frasco de quartzo e suporte empregados na combustão iniciada por microondas (cortesia da ref. 42).

O suporte de quartzo fica suspenso na parte superior do frasco de digestão com a função de servir como suporte para a amostra que será submetida à combustão. O suporte apresenta algumas vantagens como, por exemplo: proteção da tampa de PTFE, já que chamas podem atingir facilmente a tampa causando deformações em sua estrutura. Além disso, proporciona efetiva lavagem de sua base na etapa de refluxo, caso esta seja necessária e as ranhuras em sua base facilitam o contato da amostra com o oxigênio presente no interior do frasco. As vantagens já descritas, aliadas ao menor contato da chama com a superfície do

<sup>42</sup> Mesko, M.F., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004

quartzo proporcionam uma menor formação de fuligem durante o processo de combustão. A formação de fuligem não é desejada, pois a decomposição incompleta da amostra pode causar a retenção de analitos e, assim, comprometer os resultados obtidos, além de, causar possíveis interferências na etapa de determinação.

Recentemente, Mesko *et al.*<sup>41</sup> empregaram diferentes soluções absorvedoras juntamente com a avaliação do emprego da etapa de refluxo, após o processo de combustão para a determinação de Cu e Zn em amostras biológicas por espectrometria de absorção atômica com chama. Os autores salientaram que as recuperações obtidas para a determinação de Zn foram superiores a 95% com o emprego de H<sub>2</sub>O como solução absorvedora, sem a aplicação da etapa de refluxo. Este resultado demonstra que, para determinados elementos, a etapa de refluxo não é necessária e, por vezes, o emprego de água como solução absorvedora pode ser empregado. No entanto, os resultados obtidos para a determinação de Cu sem o emprego da etapa de refluxo e utilizando água como solução absorvedora não foram satisfatórios. Desta forma, para a determinação de Cu foi necessária a utilização da etapa de refluxo em meio ácido, possivelmente, devido à baixa solubilidade dos possíveis óxidos de cobre formados após a combustão.

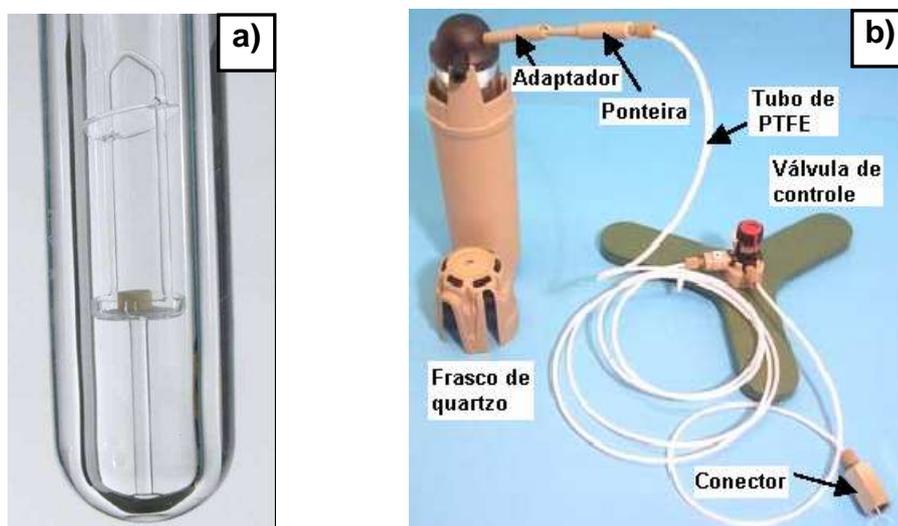
Atualmente, estão disponíveis comercialmente o suporte de quartzo (Figura 6-a) e o sistema de pressurização (Figura 6-b), ambos empregados no sistema de combustão iniciada por microondas. Além disso, o fabricante disponibiliza em sua página na internet vários exemplos de aplicações (“*Application Notes*”) do sistema.<sup>2</sup> Segundo o fabricante, a aplicabilidade do sistema é avaliada para a decomposição de carvão com baixo teor de cinza para a determinação de flúor por potenciometria com eletrodo íon seletivo. Na base do suporte são adicionados um disco de papel, até 400 mg de amostra na forma de pastilha e o iniciador de combustão (50 µL de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>). O fabricante recomenda a utilização de TISAB (tampão de ajuste da força iônica total, do inglês “*total ionic strength adjustment buffer*”) como solução absorvedora, pois recuperações quantitativas podem ser obtidas com o uso desta solução associada a uma etapa de repouso, posteriormente à combustão, para a melhor absorção dos gases. O programa selecionado é constituído de quatro etapas: 1 min/1400 W (combustão), 5 min/1000 W (refluxo), 20 min/0 W (arrefecimento), 30 min/0 W (tempo de absorção dos gases). A etapa de absorção dos gases é necessária, pois durante a combustão ocorre a formação de espécies

<sup>41</sup> Mesko, M.F., Moraes, D.P., Barin, J.S., Dressler, V.L., Knapp, G., Flores, E.M.M., *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188

<sup>2</sup> Anton Paar, [http:// www.anton-paar.com/](http://www.anton-paar.com/)

voláteis que necessitam de um tempo de repouso e arrefecimento para serem absorvidas pela solução absorvedora. Os resultados obtidos foram concordantes com os valores certificados e, além disso, o teor de carbono residual na solução foi inferior à 0,2%.<sup>2,6(b)</sup>

Desta forma, o procedimento de combustão iniciada por microondas demonstra-se vantajoso para a decomposição de amostras orgânicas, pois é uma técnica relativamente simples, rápida, eficiente e, principalmente, segura. Além disso, o procedimento pode ser aplicado para diversos tipos de amostras, sendo necessário adequar a solução absorvedora usada com os analitos desejados.<sup>6(b)</sup> Contudo, o sistema possui como limitação a determinação de amostras líquidas e o alto custo do equipamento.



**Figura 6.** a) Suporte de quartzo comercial; b) sistema para pressurização dos frascos com oxigênio (adaptado da ref. 2)

<sup>2</sup> Anton Paar, [http:// www.anton-paar.com/](http://www.anton-paar.com/)

<sup>6(b)</sup> Barin, J.S., Flores, E.M.M., Knapp, G., Trends in sample preparation using combustion techniques, in: Arruda, M.A.Z. (Ed.), Trends in sample preparation, Nova Science, New York, (2006); (a) 92-93, (b) 106-107

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

---

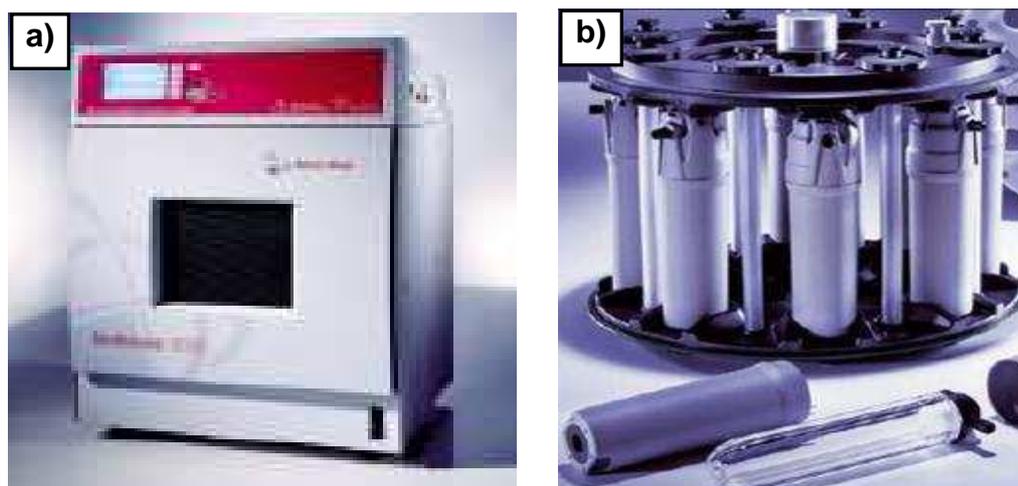
---

### 3.1. INSTRUMENTAÇÃO

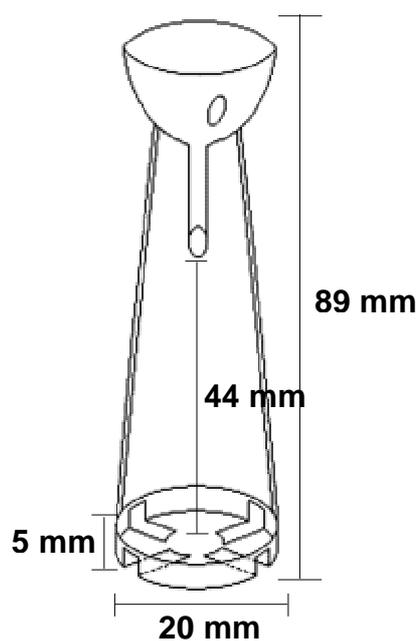
A decomposição dos elastômeros por via seca foi feita em mufla Heraeus (mod. MR 170 E, Hanau, Alemanha), conforme o item 2.5.1.1. *Revisão da Literatura*.

Para a decomposição das amostras de elastômeros por combustão e, também, por via úmida foi empregado um forno de microondas *Multiwave 3000<sup>®</sup>* (*Microwave Sample Preparation System*, Anton Paar, Graz, Áustria) equipado com oito frascos de quartzo com capacidade para 80 mL com temperatura e pressão máximas de trabalho de 280 °C e 80 bar, respectivamente. O sistema possui sensores capazes de efetuar a medida da temperatura e da pressão em tempo real, assim como, controladores de tempo e da potência irradiada durante todo processo de decomposição. A Figura 7 mostra o forno de microondas e o rotor com os frascos empregados.

A decomposição através da combustão iniciada por microondas (MIC) foi efetuada colocando-se um suporte de quartzo no interior do frasco de decomposição. Neste suporte a amostra sólida, na forma de pastilha é posicionada para a posterior combustão. O suporte empregado neste trabalho, diferentemente do suporte disponível comercialmente, foi desenvolvido em laboratório e está ilustrado na Figura 8. Mais detalhes deste suporte são dados no item 2.7. *Revisão da Literatura*.



**Figura 7.** Forno de microondas (a) e rotor com os frascos de quartzo (b) utilizados nos procedimentos de decomposição por via úmida e combustão iniciada por microondas.



**Figura 8.** Suporte de quartzo empregado na combustão iniciada por microondas (cortesia da ref. 42).

<sup>42</sup> Mesko, M.F., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004

Outros equipamentos também foram utilizados como: balança digital, com resolução de 0,0001 g e capacidade de 220 g, Shimadzu (mod. AY 220, Kyoto, Japão), estufa convencional com circulação de ar Nova Técnica (mod. 400/2ND, São Paulo, Brasil).

Moedor criogênico Spex Certi Prep (mod. 6750, Metuchen, EUA) foi usado para moagem dos elastômeros. O ciclo de moagem adotado foi composto por duas etapas: *i*) pré-congelamento por 90 segundos e *ii*) moagem por 2 minutos, sendo que, este procedimento foi repetido por duas vezes.

As determinações de Mn e Zn, conforme a norma ASTM foram feitas em espectrômetro de absorção atômica Analytik Jena (mod. Vario 6, Jena, Alemanha), equipado com queimador convencional para chama ar-acetileno (acetileno comercial, mín. de 99,5% White Martins). Lâmpadas de cátodo ôco foram empregadas como fonte de radiação e uma lâmpada de deutério foi utilizada para a correção de fundo. Os comprimentos de onda selecionados foram de 279,5 nm e 213,9 nm para Mn e Zn, respectivamente.

As determinações de Al, C, Fe, Mn, Sr e Zn foram feitas em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Alemanha), equipado com sistema de nebulização pneumático tipo “*cross-flow*”, câmara de nebulização de duplo passo e tocha com injetor de quartzo com 2,5 mm de diâmetro interno. Os comprimentos de onda selecionados, mostrados na Tabela 1, os quais correspondem às principais (mais sensíveis) linhas de emissão de Al, C, Fe, Mn, Sr e Zn, respectivamente.

**Tabela 1.** Condições de operação do ICP OES para as determinações de Al, C, Fe, Mn, Sr e Zn.

Potência do gerador de rádio frequência	1400 W
Vazão de argônio principal	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão de argônio auxiliar	1 L min <sup>-1</sup>
Vazão de argônio do nebulizador	1 L min <sup>-1</sup>
Linha espectral	$\lambda$ (nm)
Al	167,078
C	193,091
Fe	259,940
Mn	257,611
Sr	407,771
Zn	213,856

Para a preparação das pastilhas das amostras utilizou-se uma prensa de aço marca Specac (Hydraulic Press 15 Ton, Orpington, Inglaterra), que consiste em um punção de aço de 13 mm de espessura que encaixa em um corpo de aço com um orifício central de 13 mm de diâmetro, no qual a amostra sólida previamente moída é inserida. A amostra foi prensada por meio de um mecanismo hidráulico com acompanhamento da medição da pressão de compressão, sendo que, para a formação da pastilha foi necessário aplicar uma pressão de 8 toneladas para garantir que não houvesse deformação da pastilha durante a manipulação.

### 3.2. REAGENTES

A água utilizada foi previamente destilada e desionizada em coluna de troca iônica convencional e, posteriormente, purificada em sistema Milli-Q<sup>®</sup> (Ultrapure Water Purification System, Millipore, Bedford, USA), apresentando resistividade final de 18,2 M $\Omega$  cm. Os ácidos, nítrico concentrado P.A. (Art. nº 100452.1000, 65%, 1,4 kg L<sup>-1</sup>, Merck, Darmstadt, Alemanha) e clorídrico concentrado P.A. (Art. nº 100318.250, 37%, 1,19 kg L<sup>-1</sup>, Merck, Darmstadt, Alemanha) foram destilados abaixo de seu ponto de ebulição em sistema de destilação de quartzo (Milestone, mod. duoPur 2.01E, Sorisole, Itália). Ácido sulfúrico concentrado P.A. (98%, 1,84 kg L<sup>-1</sup>, Synth, Diadema, Brasil) e peróxido de hidrogênio (30% P.A. Synth, Diadema, Brasil)

também foram utilizados. Nitrato de amônio de grau P.A. (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi utilizado para preparar a solução usada na etapa de ignição da amostra. As soluções de nitrato de amônio  $6 \text{ mol L}^{-1}$  foram preparadas através da dissolução do sal em água purificada.

As soluções de calibração de Al, Fe, Mn, Sr e Zn foram preparadas a partir da solução de referência comercial Spex Certi Prep CLMS-2 (Metuchen, EUA). As soluções de calibração para as determinações de carbono residual foram feitas a partir de ácido cítrico de grau PA (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), sendo preparadas a partir da dissolução do sólido em água purificada.

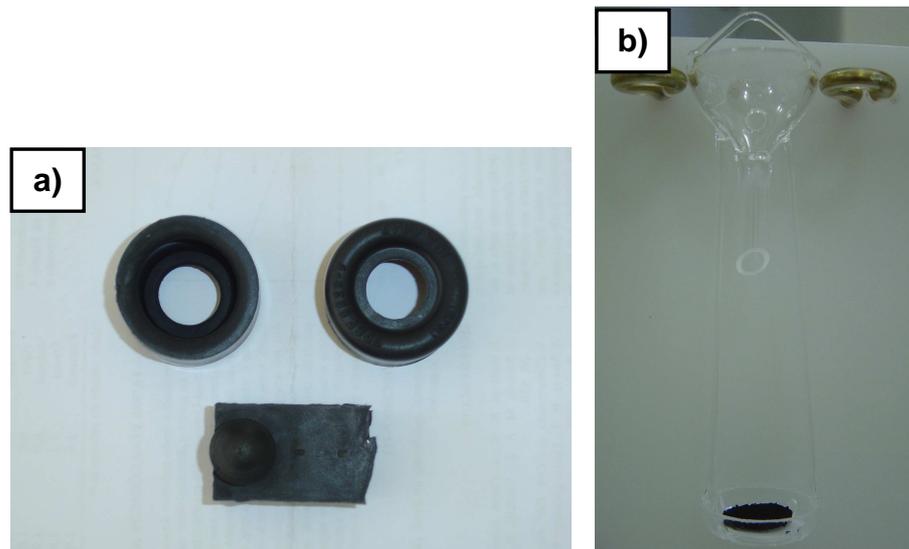
Oxigênio, com de pureza 99,9991% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado no procedimento de combustão assistido por microondas sob pressão de 25 bar.

### **3.3. DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS DIVERSOS**

Toda a vidraria e materiais comuns de laboratório foram lavados e descontaminados por imersão em  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) por, pelo menos, 24 horas e enxaguados com água purificada imediatamente antes do uso. Os papéis filtro (Black Ribbon Ashless, Schleicher & Schuell GmbH, Dassel, Alemanha), utilizados na base do suporte para adição de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , foram descontaminados por imersão em  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) sendo, posteriormente, lavados com água purificada e secos em capela de fluxo laminar com filtro classe 100.

### **3.4. AMOSTRAS**

No presente trabalho, as amostras de elastômeros NBR e EPDM foram fornecidas pela indústria Caribor Tecnologia da Borracha Ltda. (Caribor, Joinville, Brasil), fornecedora de elastômeros sintéticos para indústrias automobilísticas. As amostras passaram por uma etapa de moagem em moedor criogênico anteriormente ao processo de decomposição. A Figura 9 ilustra a amostra de elastômero antes do processo de moagem e, respectivamente, a mesma amostra na forma de pastilha já na base do suporte de quartzo.



**Figura 9.** Foto da amostra de elastômeros antes do processo de moagem (a); e amostra preparada para o procedimento de combustão iniciada por microondas (b).

Ensaio de recuperação dos analitos foram aplicados a fim de avaliar a eficiência da decomposição. O uso de material de referência certificado seria mais indicado, para tal finalidade, porém devido à falta de um material certificado comercial para metais em amostras de elastômeros, ensaios de recuperação foram empregados como forma de validação do procedimento.

### 3.5. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS

A calibração do forno de microondas foi necessária para assegurar que a potência real irradiada seja a mais próxima possível da potência selecionada no equipamento. A calibração foi feita conforme recomendação do fabricante. Assim, um béquer de 1000 mL com água foi colocado no centro da cavidade do forno e sua temperatura inicial determinada. Após, a seleção da função *power calibration* no painel de controle do forno, um programa de aquecimento é simulado a uma potência de 1000 W durante 60 segundos. Após, o término do programa a temperatura é novamente medida e os dados obtidos são processados pelo próprio equipamento para efetuar calibração. Neste caso, o *software* estima a potência real irradiada e faz, automaticamente, as correções necessárias.

### 3.6. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS

#### 3.6.1. Decomposição por via úmida assistida por microondas

Para comparação com o procedimento por MIC, as amostras foram também decompostas por via úmida em forno de microondas de acordo com o procedimento recomendado pelo fabricante para a decomposição de elastômeros.

Desta forma, cerca de 300 mg de amostra de elastômero, foram transferidas para o frasco de quartzo do forno de microondas, adicionando-se, posteriormente, 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 1 mL de HCl concentrado e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O sistema, após o fechamento, foi colocado no interior da cavidade do forno de microondas, sendo submetido ao programa de aquecimento mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras de elastômeros.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min.)	Tempo (min.)	Exaustão
1	1400	15	25	Fan 1
2	0	0	20	Fan 2

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s<sup>-1</sup>, temperatura máx.: 280 °C e pressão máx.: 80 bar

Após o arrefecimento, a solução resultante foi aferida à 50 mL com água e, posteriormente, analisada por ICP OES.

Para a avaliação da possível contaminação do papel utilizado no procedimento de combustão, foi feita a decomposição deste papel com 6 mL de ácido nítrico concentrado e submetido ao programa de aquecimento mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição do papel usado no procedimento de combustão iniciada com microondas.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min.)	Tempo (min.)	Exaustão
1	1400	0	10	Fan 1
2	0	0	20	Fan 2

Taxa de aumento de pressão:  $0,8 \text{ bar s}^{-1}$ , temperatura máx.:  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  e pressão máx.:  $80 \text{ bar}$

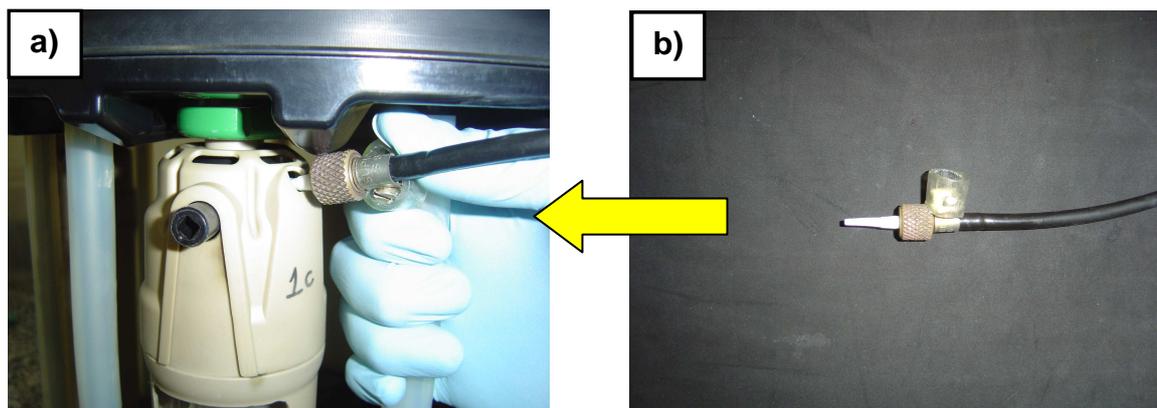
### 3.6.2. Decomposição por combustão iniciada por microondas

O procedimento para combustão em sistema fechado iniciada por microondas utilizado neste trabalho, difere do sistema comercial apenas pela utilização do suporte para a amostra.

As amostras foram previamente moídas até que apresentassem diâmetro de partícula inferior a  $0,84 \text{ mm}$  e foram, posteriormente, prensadas, sendo que esta etapa foi realizada sempre aplicando uma pressão de 8 toneladas, para que as amostras se mantivessem na forma de pastilha. Um disco de papel filtro foi colocado no suporte e, sobre este, foi colocada a pastilha da amostra com massas de aproximadamente  $150 \text{ mg}$ . Subseqüentemente, foi feita a adição de  $50 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $6 \text{ mol L}^{-1}$ . Foi estudado o uso de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HNO}_3$  diluído e concentrado como soluções absorvedoras. O volume escolhido de solução absorvedora ( $6 \text{ mL}$ ) corresponde ao volume mínimo recomendado pelo fabricante do forno para o tipo de frasco utilizado. Posteriormente, o suporte com a amostra foi inserido no interior do frasco de quartzo, já contendo a solução absorvedora, com auxílio de uma haste. Imediatamente após o fechamento do frasco de quartzo com a tampa de PTFE, este era encaixado e preso no rotor. Desta forma, o frasco é mantido fixo durante a etapa de pressurização com oxigênio. Como não foram feitas modificações no sistema de controle de pressão original do rotor, foi possível monitorar a variação de pressão durante todo o processo de decomposição (pressão inicial, combustão e refluxo).

A etapa de pressurização foi efetuada através de uma ponteira de PTFE, adaptada para facilitar o encaixe no orifício utilizado para efetuar-se o alívio de pressão, conforme mostra a Figura 10. Para garantir a entrada de oxigênio durante a etapa de pressurização é necessário que a válvula que controla o escapamento dos gases esteja aberta para que, assim, o frasco possa ser preenchido com oxigênio. Na etapa de preenchimento do frasco com oxigênio são necessários dois minutos

para que seja estabelecido um equilíbrio entre a pressão interna do frasco e a pressão desejada de pressurização. Após este tempo, a válvula é fechada e a ponteira removida. A pressão de trabalho adotada foi de 25 bar. A seguir, o rotor era levado à cavidade do forno de microondas e submetido ao programa selecionado. Na Tabela 4 são mostrados os programas utilizados.



**Figura 10.** a) Momento do preenchimento do frasco com oxigênio; b) ponteira de PTFE utilizada para efetuar a pressurização.

**Tabela 4.** Programas de aquecimento utilizados no procedimento MIC para a decomposição de elastômeros.

Procedimento	Potência (W)	Tempo (min.)	Arrefecimento (min.)
Combustão	1400	1	0
Combustão + Refluxo	1400	5	20

Taxa de aumento de pressão:  $3 \text{ bar s}^{-1}$ , temperatura máx.:  $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e pressão máx.: 80 bar

Após a combustão a pressão interna dos frascos era completamente aliviada e posteriormente a válvula de escape dos gases era novamente fechada e os frascos eram agitados manualmente com movimentos circulares para que ocorresse, assim, a lavagem das paredes do frasco e do suporte. Além disso, uma pré-lavagem já tinha sido feita pelo refluxo da solução absorvedora durante o programa de aquecimento. Os frascos de quartzo foram lavados com água para garantir a

transferência quantitativa e a solução resultante foi aferida ao volume final de 50 mL em frascos de polipropileno.

Com a finalidade de facilitar o início da combustão (ignição), o *software* original foi modificado, permitindo, assim, uma maior velocidade de aumento da pressão sem haver interrupção de irradiação, instantaneamente, ao momento da combustão. Esta taxa pode ser alterada de acordo com a necessidade do procedimento de decomposição. O *software* utilizado v1.27-SYNT permite uma taxa de velocidade de aumento de pressão de 0,1 a 3 bar s<sup>-1</sup>. O uso da taxa em 3 bar s<sup>-1</sup> facilita o processo de combustão, pois o sistema de segurança do equipamento permite assim um maior aumento de pressão em um curto espaço de tempo.

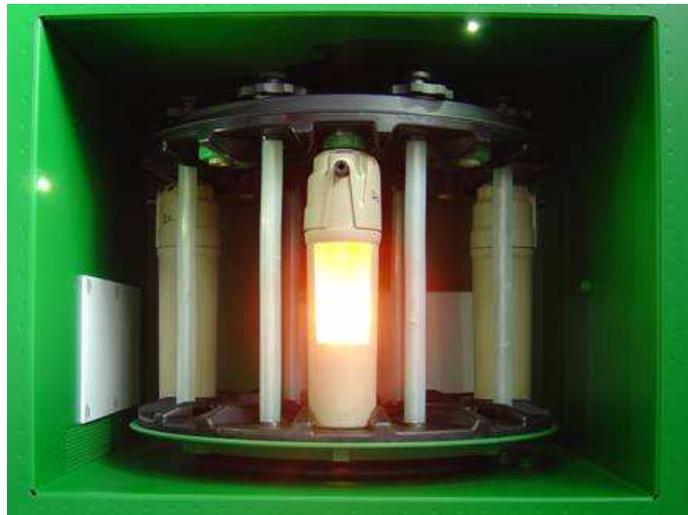
### 3.6.3. Decomposição por via seca em mufla

Para comparação do procedimento de combustão iniciada por microondas e, com a finalidade de aplicação de uma metodologia oficial, foram feitas as decomposições das amostras por via seca com a utilização de um forno mufla. Este procedimento de decomposição foi feito conforme norma técnica ASTM D 4004-06. Cerca de, 1 g de amostra foi pesada e colocada em um cadinho de platina. Posteriormente, o cadinho foi inserido no interior de um forno tipo mufla, sendo aquecido por 1 hora a 250 °C. Após, esse período inicial de aquecimento, a temperatura foi elevada até 550 °C e mantida por 2 horas. O material residual foi dissolvido em HCl 6 mol L<sup>-1</sup> e a solução final obtida foi aferida a 25 mL. Posteriormente, esta solução foi analisada por F AAS. Porém, conforme a norma este procedimento pode não ser adequado para as determinações de Pb e Zn em concentrações menores do que 1 µg g<sup>-1</sup>.

## 3.7. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE COMBUSTÃO

O início da combustão pode ser verificado através do aumento brusco da pressão durante o momento da combustão. Porém, para uma melhor visualização do processo, uma alteração na capa de proteção do frasco foi feita. Além disso, o *software* do equipamento foi modificado, de forma que, não fosse necessário utilizar todos os aparatos de segurança. Essas modificações permitem a visualização direta do processo de combustão. Desta maneira, o rotor fica parado no interior da cavidade e os sistemas ópticos de verificação da presença da capa de proteção ou

do posicionamento dos frascos diante do sensor de infravermelho não permanecem ativos. Isto só foi possível através da seleção do programa de checagem da potência real irradiada (*power check*). Assim, em substituição ao béquer utilizado para a checagem da potência, foi colocado o rotor contendo os quatro frascos de quartzo, sendo um deles com um corte frontal na capa plástica de proteção (Figura 11). Este frasco, no qual foi colocada a amostra a ser decomposta, foi posicionado em frente à porta do forno para que pudesse ser visualizada a combustão (seu início, desenvolvimento e término) através da abertura presente na porta do forno. Nesta etapa a potência máxima irradiada foi de 1400 W, porém, apenas durante o tempo necessário para a ignição da amostra.



**Figura 11.** Combustão de 150 mg de elastômero (EPDM), com as alterações descritas acima.

### 3.8. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO RESIDUAL

A determinação do teor de carbono orgânico residual na solução foi feita em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e o procedimento foi executado conforme descrito por Nóbrega *et al.*<sup>23</sup> As determinações foram efetuadas usando as linhas de emissão do carbono em 193,027 nm e 247,857 nm. As soluções de calibração foram preparadas a partir da dissolução de ácido cítrico em água. Foi necessária a adição de ítrio como padrão interno a uma concentração de 1 mg L<sup>-1</sup> com a finalidade de minimizar interferências de transporte no momento da nebulização, principalmente, pela utilização de ácido sulfúrico em alguns procedimentos de decomposição.

---

<sup>23</sup> Gouveia, S.T., Silva, F.V., Costa, L.M., Nogueira, A.R.A., Nóbrega, J.A., *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

---

### 4.1. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS

Para a determinação da potência real irradiada pelo forno de microondas foi feita, inicialmente, a calibração, calculando-se a potência com base no aquecimento de uma massa conhecida de água colocada no interior da cavidade do forno (ver item 3.6 *Materiais e Métodos*). A potência real de 955 W, correspondendo a 95,5% da potência selecionada utilizada para a calibração (1000 W). O próprio equipamento faz as correções necessárias, de modo que, a potência selecionada seja a mais próxima da potência real.

### 4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ELASTÔMEROS

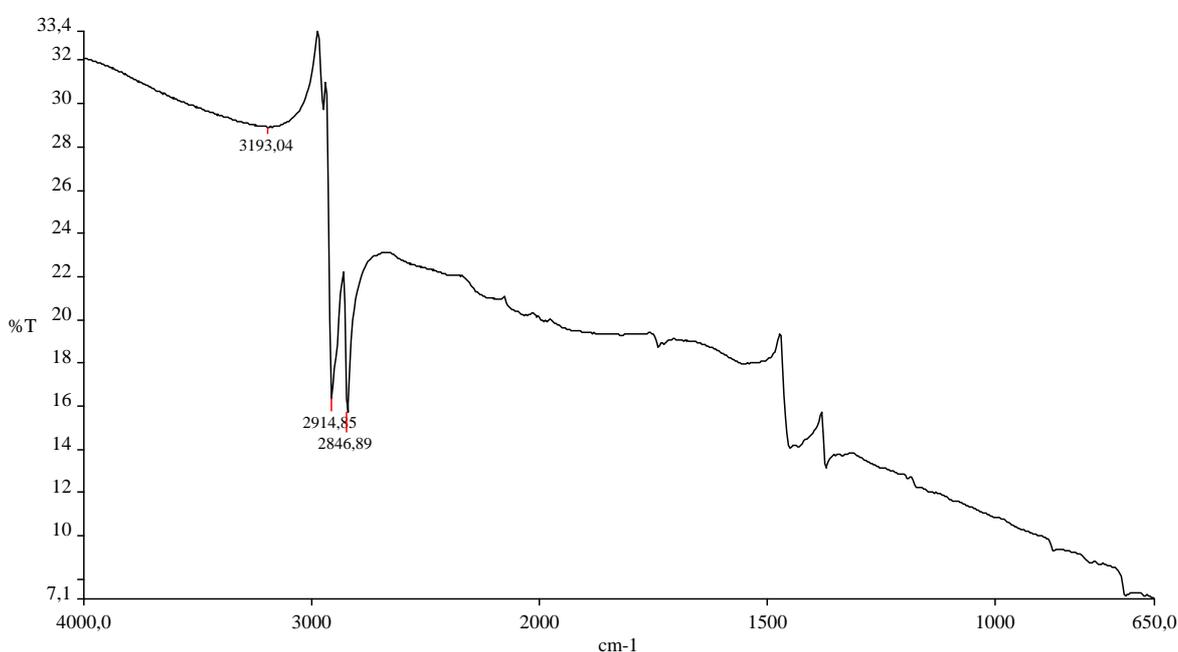
A análise elementar para a determinação (CHN), juntamente, com análise por espectrometria de infravermelho, foram feitas com a finalidade de caracterizar e identificar os constituintes principais das amostras de elastômeros utilizadas. Os teores de carbono encontrados nas amostras, através da análise elementar foram utilizados, posteriormente, na correlação entre a massa de amostra e a massa de carbono na etapa de determinação de carbono residual. Os resultados da análise elementar para as duas amostras utilizadas neste trabalho são mostrados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Constituição elementar (CHN) para as amostras de elastômeros EPDM e NBR.

Amostra	C %	H%	N%
EPDM	86,63	9,47	0,55
NBR	70,87	5,97	4,42

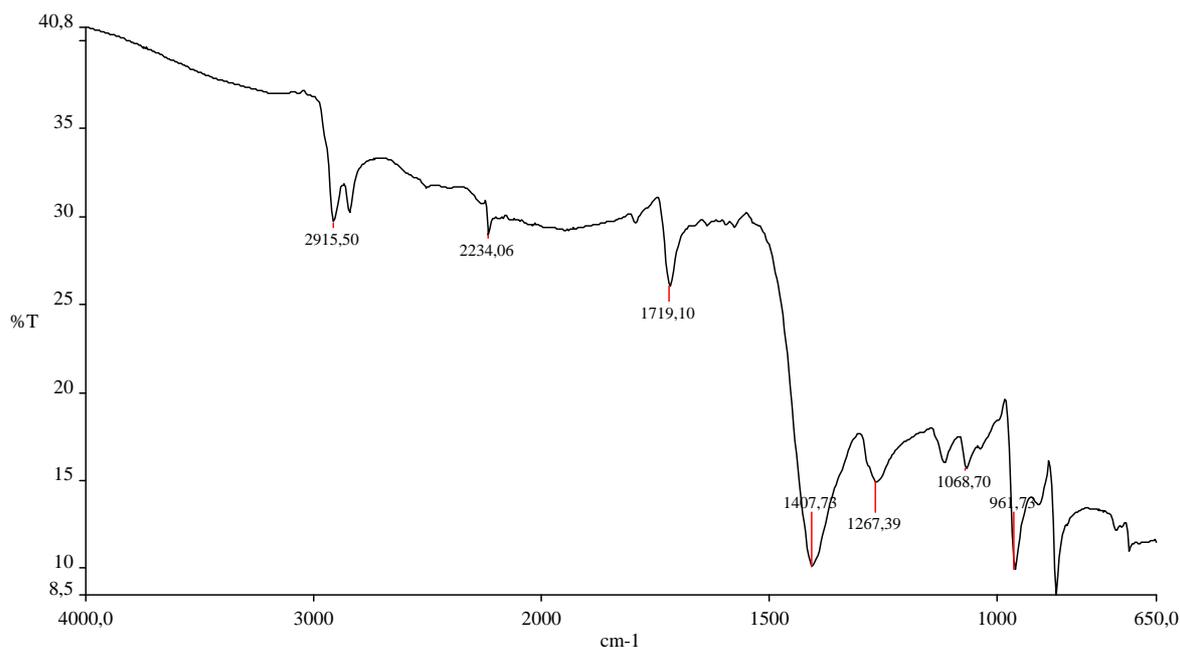
As análises por espectroscopia de infravermelho foram utilizadas como ferramentas para identificação das principais bandas de vibração/estiramento das moléculas dos monômeros orgânicos usados na fabricação destes elastômeros.

O elastômero EPDM apresenta duas bandas características no espectro de infravermelho, correspondendo ao estiramento assimétrico e simétrico C–H ligado a um carbono com dupla ligação, respectivamente, em 2914 e 2846  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas características certificam a constituição do elastômero EPDM, uma mistura de etileno, propileno e alguns dienos (ciclo-pentadieno, ciclo-octadieno, etc.), como mostrado na Figura 12.



**Figura 12.** Espectro de infravermelho apresentando os principais estiramentos do elastômero EPDM.

O elastômero NBR é constituído de uma mistura de acrilonitrila e butadieno e apresenta uma banda característica, devido ligação tripla entre carbono e nitrogênio em 2234  $\text{cm}^{-1}$ . Outra banda intensa mostrada no espectro de infravermelho corresponde à ligação do hidrogênio com carbono com dupla ligação em 1407  $\text{cm}^{-1}$ , esta última banda é devido à presença de compostos aromáticos no negro de fumo utilizado como aditivo durante o processo de fabricação, como mostrado na Figura 13.



**Figura 13.** Espectro de infravermelho apresentando os estiramentos principais do elastômero NBR.

### 4.3. OTIMIZAÇÃO DA COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS EM SISTEMA FECHADO

#### 4.3.1 Suporte de quartzo utilizado no sistema de combustão iniciada por microondas

O suporte de quartzo utilizado no procedimento de combustão iniciada por microondas foi inicialmente proposto por Mesko,<sup>42</sup> para a determinação de Cu e Zn em amostras biológicas, como citado anteriormente (ver item 2.5 *Revisão da Literatura*). O suporte foi feito no laboratório de hialotecnia do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, sendo todo constituído de quartzo, para que assim, resista à temperatura de combustão. A temperatura durante o processo de combustão foi avaliada, em trabalhos anteriores por intermédio da utilização de um pirômetro óptico, conforme descrito na literatura.<sup>6</sup> Os autores determinaram as temperaturas atingidas durante a combustão iniciada por microondas em sistema fechado, para amostras de fígado bovino, leite em pó, tecidos vegetais, polímeros, carvão, coque, entre outros. As temperaturas máximas

<sup>42</sup> Mesko, M.F., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004

<sup>6</sup> Barin, J.S., Flores, E.M.M., Knapp, G., Trends in sample preparation using combustion techniques, in: Arruda, M.A.Z. (Ed.), Trends in sample preparation, Nova Science, New York, (2006); (a) 92-93, (b) 106-107

alcançadas ficaram em torno de 1300 a 1600 °C. Embora, a temperatura de combustão para elastômeros não tenha sido determinada, pode-se fazer uma estimativa da temperatura alcançada durante a combustão destas amostras, através destes dados relatados na literatura. Contudo, o suporte utilizado neste trabalho apresenta algumas peculiaridades, quando comparado ao suporte comercializado juntamente com os acessórios de combustão. Os parâmetros aqui mencionados como vantagens associadas ao suporte empregado foram avaliados por Mesko,<sup>42</sup> através da eficiência da combustão. Desta forma, o desenho (formato) da parte superior do suporte proporciona a proteção da tampa de PTFE, já que as chamas podem atingir facilmente este material causando deformações. Além disso, a parte superior do suporte torna efetiva a lavagem da sua base na etapa de refluxo. O vapor ácido condensa na tampa do frasco e escorre pela parte interna do suporte que devido ao seu formato cônico faz com que o ácido retorne a solução passando pela base, carreando e/ou oxidando os resíduos que, porventura, tenham ficado após a combustão. Ademais, a base do suporte, também, possui ranhuras para facilitar o contato do material em combustão com o oxigênio presente no frasco, auxiliando o processo de combustão, além de diminuir a área de contato “fria” (quartzo), e assim, evitar a formação de fuligem.

#### **4.3.2. Determinação dos contaminantes no papel utilizado durante o procedimento de combustão**

Com a finalidade de verificar a possível contaminação com o papel utilizado no procedimento de combustão iniciada por microondas, foi feita a decomposição do papel para a posterior determinação de metais por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). De acordo com as concentrações determinadas, principalmente, para Cu e Zn apresentados na Tabela 6, optou-se por fazer a descontaminação do papel, previamente ao uso na combustão. O procedimento empregado para a descontaminação do papel está descrito no item 3.3 *Materiais e Métodos*.

---

<sup>42</sup> Mesko, M.F., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004

**Tabela 6.** Concentrações em  $\mu\text{g g}^{-1}$  dos contaminantes presentes no papel empregado no procedimento de combustão iniciada por microondas, antes e após a etapa de descontaminação. (n=3)

Elemento	Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Al	11,45 $\pm$ 0,52	7,83 $\pm$ 0,38
As	< 0,001	< 0,001
Cd	< 0,001	< 0,001
Cr	0,32 $\pm$ 0,01	0,28 $\pm$ 0,01
Cu	0,50 $\pm$ 0,01	0,34 $\pm$ 0,01
Mn	0,09 $\pm$ 0,01	0,07 $\pm$ 0,01
Pb	0,07 $\pm$ 0,01	0,06 $\pm$ 0,01
Se	< 0,02	< 0,02
Zn	0,54 $\pm$ 0,01	0,25 $\pm$ 0,03

#### 4.3.3. Volume do iniciador de combustão

Neste trabalho não foi feita uma avaliação referente à variação do volume do iniciador de combustão ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$ ), pois esta avaliação já havia sido feita para a combustão de produtos farmacêuticos e fígado bovino por Barin<sup>5</sup> e Mesko<sup>42</sup>, respectivamente. Nestes procedimentos os autores usavam um volume de 50  $\mu\text{L}$ . Além disso, os artigos que apresentam a aplicabilidade deste procedimento, usados como referência para este trabalho, ressaltam a necessidade do uso deste mesmo volume.<sup>17,41</sup> Um maior volume de iniciador não é recomendado, pois o excesso deste iniciador pode vir a umedecer a amostra dificultando, assim, a combustão. Em compensação, o emprego de menor quantidade do iniciador implica em baixas repetibilidades do procedimento de combustão. Com base nos dados descritos anteriormente o volume do iniciador de combustão usado foi de 50  $\mu\text{L}$ .

<sup>5</sup> Barin, J.S., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2003

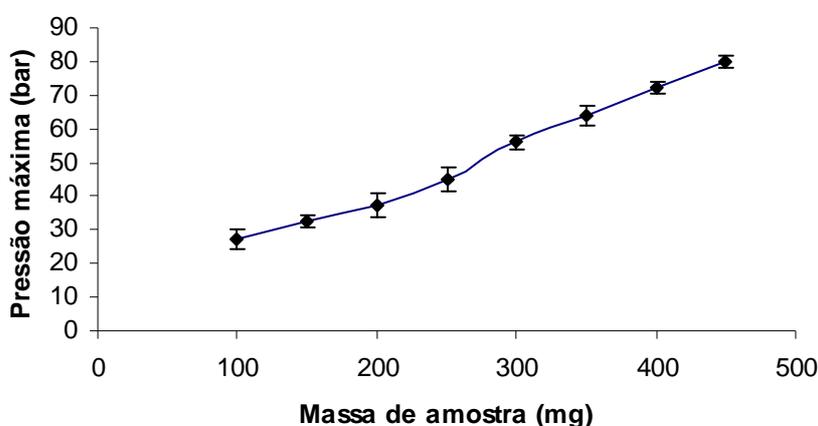
<sup>42</sup> Mesko, M.F., Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004

<sup>17</sup> Flores, E.M.M., Barin, J.S., Paniz, J.N.G., Medeiros, J.A., Knapp, G., *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529

<sup>41</sup> Mesko, M.F., Moraes, D.P., Barin, J.S., Dressler, V.L., Knapp, G., Flores, E.M.M., *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188

#### 4.3.4. Determinação das pressões máximas atingidas durante o processo de combustão para diferentes massas de amostra

O estudo das pressões máximas atingidas durante o processo de combustão foi feito empregando-se diferentes massas de amostra de um mesmo elastômero e mantendo-se fixa a pressão inicial de oxigênio. Este estudo foi aplicado somente ao elastômero NBR, pois não houve diferença significativa entre o comportamento de queima para os dois elastômeros utilizados neste trabalho. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 14.



**Figura 14.** Variação das pressões máximas atingidas pelo sistema durante a combustão em função da massa de amostra do elastômero NBR. (n=3)

A quantidade máxima de amostra empregada foi de 450 mg, como mostrado na Figura 14, pois com esta massa de amostra a pressão máxima atingida se aproxima muito da pressão máxima de operação do instrumento. Para tornar o procedimento o mais seguro possível, a massa de amostra empregada neste trabalho foi fixada em 150 mg. Estes resultados são importantes, pois evidenciam a massa máxima que poderá ser utilizada durante os ensaios de combustão.

#### 4.3.5. Determinação da pressão durante o processo de combustão para diferentes pressões iniciais

A fim de avaliar a influência da pressão inicial de oxigênio sobre a pressão máxima atingida durante a combustão para as amostras de elastômeros, foi variada a pressão inicial do sistema, mantendo-se fixa a massa de amostra em 150 mg. Para a avaliação da pressão atingida durante a combustão conforme mencionado

acima, somente, um tipo de amostra foi selecionada para obtenção dos resultados, já que, o comportamento da combustão dos dois tipos de elastômeros foi muito semelhante. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Pressões máximas atingidas no sistema de combustão com a variação da pressão inicial. (n=3)

Massa de amostra (mg)	Pressão inicial (bar)	Pressão máxima (bar)	Diferença de pressão (bar)
150	10	14,2	4,2
150	15	21,6	6,6
150	20	29,5	9,5
150	25	37,3	12,3
150	30	45,1	15,1

Conforme pode ser observado, com o incremento da pressão inicial do sistema, ocorre também, um incremento da pressão máxima atingida. Porém, a subtração da pressão final obtida em relação à pressão inicial em que o sistema foi submetido apresenta um perfil crescente de em média 3 bar para cada acréscimo de 5 bar na pressão inicial. Desta forma, os resultados apresentados na Tabela 7 salientam a possibilidade de aplicar uma pressão inicial de 25 bar como pressão operacional, já que os resultados para a combustão dos elastômeros a está pressão foram os mais promissores quando comparados com as pressões de 10, 15 e 20 bar. Além disso, quando a pressão inicial escolhida for de 25 bar o máximo da pressão final para amostras com 150 mg foi de 37,5 bar, ou seja, a segurança do equipamento e do operador não ficaram comprometidas pois o pico de pressão não chegou a atingir 50% da capacidade de máxima de pressão que o equipamento possui.

#### 4.3.6. Determinação do tempo de ignição da amostra

A determinação do tempo de ignição da amostra pode ser feita através da informação demonstrada no visor do forno de microondas. Geralmente, no momento da combustão, a velocidade do aumento da pressão excede o limite estipulado pelo software ( $3 \text{ bar s}^{-1}$ ), assim neste instante, o equipamento emite uma mensagem de alerta ao operador avisando que um dos parâmetros de segurança foi atingido. Desta forma, pode-se estimar que o início da combustão seja no momento em que

há um rápido aumento de pressão detectado pelo equipamento. Além do monitoramento do tempo de ignição da amostra ser feito como descrito acima, outro artifício foi, também, utilizado para a verificação do tempo de combustão através das modificações anteriormente descritas no item 3.7. *Materiais e Métodos*. Estas modificações permitem que o processo de combustão seja visualizado e, portanto, o tempo de ignição possa ser determinado. A maioria das fotos ilustrando o momento da combustão apresentadas neste trabalho foram feitas utilizando este modo alternativo de visualização. Contudo, cuidados devem ser tomados quando estas alterações são feitas, pois, caso ocorra uma explosão do frasco a ausência da capa de proteção e a falta do monitoramento da pressão e da temperatura pode causar graves danos tanto ao equipamento, quanto ao operador. Desta forma, após alguns testes iniciais da visualização da combustão, optou-se por acompanhar o momento ignição da amostra através do aumento brusco da pressão monitorada durante o programa de aquecimento e, neste caso, sem a necessidade de nenhuma alteração. Os tempos de ignição, geralmente, observados foram entre 5 e 8 s. Este tempo não apresentou variação significativa quando submetido a diferentes pressões iniciais e quantidades de amostras.

A visualização da combustão, no módulo alternativo, embora com maior risco é um bom parâmetro de avaliação do comportamento do processo, como p. ex., altura da chama, intensidade e projeção de amostra durante a queima. Além disso, esta visualização permite, também, uma avaliação da evolução dos gases durante o procedimento de combustão e do tempo necessário para a absorção completa dos mesmos pela solução absorvedora.

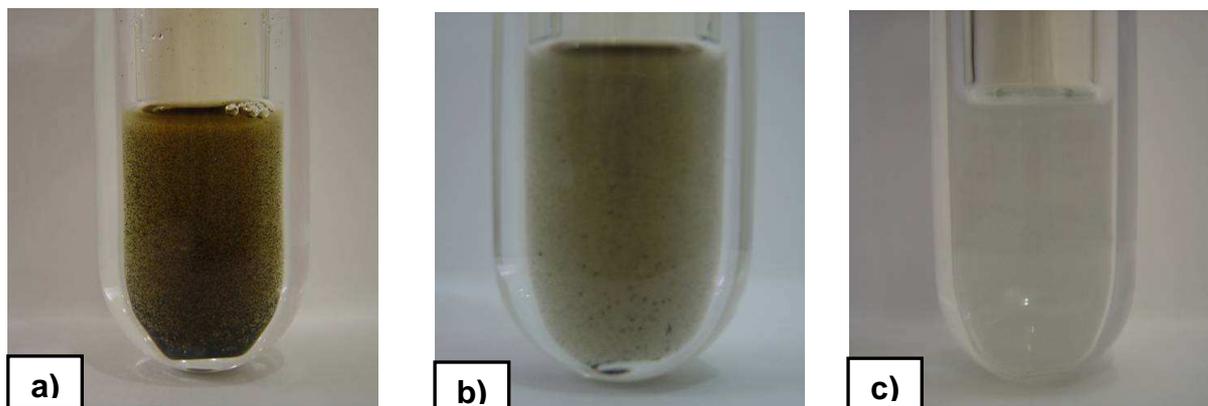
#### **4.4. DECOMPOSIÇÃO DE ELASTÔMEROS POR VIA ÚMIDA EM SISTEMA FECHADO ASSISTIDO POR MICROONDAS**

Com a finalidade de propor uma comparação dos resultados obtidos com a nova metodologia de decomposição, por combustão, foi utilizado o procedimento de decomposição de elastômeros por via úmida em sistema fechado com aquecimento por microondas, conforme descrito no item 3.6.1. *Materiais e Métodos*. Entretanto, a solução final resultante do procedimento de decomposição não levou a obtenção de bons resultados, pois cerca de 300 mg da amostra não foram totalmente digeridos e a solução final apresentou uma grande quantidade de resíduo. Isto pode estar

relacionado ao fato de que a temperatura máxima de operação do sistema não foi atingida durante a decomposição.

O limite de temperatura está relacionado com a pressão máxima de operação do sistema e, como uma massa relativamente elevada de amostra é utilizada no procedimento, ocorre um aumento brusco da pressão e a radiação microondas é interrompida como medida de segurança. Em vista disso, uma menor quantidade de amostra foi empregada, cerca de 150 mg, como tentativa de alcançar uma maior temperatura durante o programa de aquecimento. No entanto, a pressão máxima foi atingida já no início do procedimento, impedindo novamente que o sistema alcançasse uma temperatura adequada para a decomposição e, a amostra não fosse totalmente decomposta. Ainda assim, foi feita uma nova tentativa de decomposição empregando cerca de 100 mg do elastômero, onde aparentemente a amostra foi decomposta. Contudo, como uma solução límpida não é sinônimo de eficiência de decomposição, foram feitas as determinações dos teores de carbono residual (ver item 4.7 *Teor de Carbono Residual*) para avaliar o procedimento. Pôde-se constatar que mesmo para as soluções visualmente bem decompostas estes teores ficaram na faixa de 5 a 12%. Assim, em virtude dos elevados teores de carbono residual, estas soluções não foram utilizadas para posterior determinação de Al, Fe, Mn, Sr e Zn. Adicionalmente, foi empregada uma mistura de  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$  concentrados como uma outra alternativa de decomposição de elastômeros para o mesmo procedimento com aquecimento por microondas (ver item 3.6.1 *Materiais e Métodos*). No entanto, para 300 mg de amostra, a solução final não foi totalmente digerida e da mesma forma que nos testes anteriores, fez-se a opção de reduzir a massa de amostra empregada para 100 mg. Assim, após este processo a solução final obtida ficou aparentemente livre de resíduo e foi, então, feita a determinação do teor de carbono residual. Os valores de carbono residual determinados nestas soluções foram de 5 a 8% e, embora, estes valores sejam mais baixos que os da decomposição usando a mistura do procedimento descrito no item 3.6.1. *Materiais e Métodos*, estes teores ainda são elevados e podem interferir na etapa de determinação. Ademais, estes dois procedimentos descritos apresentaram resultados muito elevados para carbono residual quando comparado com os encontrados empregando a decomposição utilizando a metodologia ASTM e a combustão iniciada por microondas, onde os valores determinados foram inferiores a 0,65%. O resíduo deixado pela ação da decomposição incompleta utilizando este

procedimento pode ser melhor visualizado na Figura 15.



**Figura 15.** Fotos do resíduo da decomposição dos elastômeros por via úmida assistida por microondas. a) decomposição com 300 mg de amostra; b) decomposição com 150 mg de amostra; c) decomposição com 100 mg de amostra.

#### 4.5. DECOMPOSIÇÃO DE ELASTÔMEROS POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS

Para a otimização das condições da combustão iniciada por microondas para os elastômeros EPDM e NBR, primeiramente, foi feita uma avaliação dos aspectos da combustão, como massa de amostra, pressão inicial e pressão máxima atingida no sistema, conforme discutido anteriormente. Após estudar estes parâmetros, avaliou-se a influência da utilização de uma etapa de refluxo após o procedimento de combustão, assim como, a solução absorvedora mais adequada para absorção de Al, Fe, Mn, Sr e Zn. Neste caso, optou-se por avaliar a influência da água e de  $\text{HNO}_3$  2, 4 e 14 mol  $\text{L}^{-1}$ . Como forma de avaliar a eficiência do sistema de combustão foi feito o ensaio de recuperação para estes elementos. Assim, uma solução de concentração conhecida para todos os elementos (geralmente preparada pela dissolução em água do sal correspondente ao elemento desejado) foi adicionada em cima da pastilha da amostra, anteriormente, ao instante do fechamento do frasco. A avaliação da metodologia de decomposição por teste de recuperação para Zn, não pode ser feita, pois este elemento está em alta concentração nas amostras e seria necessário adicionar um grande volume de solução em cima da pastilha de elastômero. Desta forma, este elevado volume de solução prejudicava a completa combustão da amostra e/ou às vezes até impedia com que ela acontecesse. A

percentagem de recuperação para os elementos trabalhados está mostrada na Tabela 8.

Conforme pode ser observado na Tabela 8, recuperações quantitativas foram obtidas para todos os elementos, em ambas as amostras, quando  $\text{HNO}_3$  concentrado é utilizado como solução absorvedora para a combustão iniciada por microondas com uma etapa adicional de refluxo com 5 min de aquecimento.

**Tabela 8.** Recuperações de Al, Fe, Mn, Sr e Zn após MIC, para os elastômeros NBR e EPDM, com e sem a etapa adicional de refluxo, usando H<sub>2</sub>O e HNO<sub>3</sub> concentrado como solução absorvedora. Determinações feitas por ICP OES, respectivamente (n=6).

Analito	Amostra	Procedimento de decomposição		Recuperação (%)		Recuperação total (%)
		Combustão	Solução absorvedora	Solução	Resíduo <sup>a,b</sup>	
Al	NBR	Sem refluxo	H <sub>2</sub> O	2,0 ± 0,5	97,6 ± 0,9	99,6 ± 1,0
			HNO <sub>3</sub>	2,1 ± 0,7	101,8 ± 1,8	103,9 ± 1,9
		Com refluxo	H <sub>2</sub> O	1,2 ± 0,1	101,1 ± 0,3	102,3 ± 0,3
			HNO <sub>3</sub>	103,8 ± 0,9	-	103,8 ± 0,9
	EPDM	Sem refluxo	H <sub>2</sub> O	67,7 ± 2,2	-	67,7 ± 2,2
			HNO <sub>3</sub>	97,9 ± 1,4	-	97,9 ± 1,4
Com refluxo		H <sub>2</sub> O	69,9 ± 2,7	-	69,9 ± 2,7	
		HNO <sub>3</sub>	105,7 ± 1,3	-	105,7 ± 1,3	
Fe	NBR	Sem refluxo	H <sub>2</sub> O	3,7 ± 0,1	98,9 ± 1,1	102,6 ± 1,1
			HNO <sub>3</sub>	3,4 ± 0,9	104,0 ± 0,5	107,4 ± 1,0
		Com refluxo	H <sub>2</sub> O	3,2 ± 0,1	96,6 ± 1,2	99,8 ± 1,2
			HNO <sub>3</sub>	103,0 ± 1,3	-	103,0 ± 1,3
	EPDM	Sem refluxo	H <sub>2</sub> O	31,3 ± 1,3	-	31,3 ± 1,3
			HNO <sub>3</sub>	60,8 ± 0,8	-	60,8 ± 0,8
Com refluxo		H <sub>2</sub> O	56,4 ± 4,5	-	56,4 ± 4,5	
		HNO <sub>3</sub>	101,9 ± 0,6	-	101,9 ± 0,6	
Mn	NBR	Sem refluxo	H <sub>2</sub> O	4,8 ± 0,4	93,4 ± 1,3	98,2 ± 1,4
			HNO <sub>3</sub>	1,5 ± 0,2	99,9 ± 1,2	101,4 ± 1,2
		Com refluxo	H <sub>2</sub> O	7,3 ± 0,3	95,5 ± 2,2	102,8 ± 2,2
			HNO <sub>3</sub>	102,7 ± 0,8	-	102,7 ± 0,8
	EPDM	Sem refluxo	H <sub>2</sub> O	53,7 ± 8,4	-	53,7 ± 8,4
			HNO <sub>3</sub>	103,5 ± 3,3	-	103,5 ± 3,3
Com refluxo		H <sub>2</sub> O	55,2 ± 1,1	-	55,2 ± 1,1	
		HNO <sub>3</sub>	107,5 ± 1,9	-	107,5 ± 1,9	
Sr	NBR	Sem refluxo	H <sub>2</sub> O	8,4 ± 0,3	96,9 ± 0,8	105,3 ± 0,8
			HNO <sub>3</sub>	8,2 ± 1,2	93,3 ± 0,9	101,5 ± 1,5
		Com refluxo	H <sub>2</sub> O	10,8 ± 1,8	89,9 ± 1,3	100,7 ± 2,2
			HNO <sub>3</sub>	104,7 ± 0,5	-	104,7 ± 0,5
	EPDM	Sem refluxo	H <sub>2</sub> O	57,5 ± 2,8	-	57,5 ± 2,8
			HNO <sub>3</sub>	101,5 ± 2,0	-	101,5 ± 2,0
Com refluxo		H <sub>2</sub> O	55,0 ± 2,9	-	55,0 ± 2,9	
		HNO <sub>3</sub>	102,2 ± 1,5	-	102,2 ± 1,5	
Zn	NBR	Sem refluxo	H <sub>2</sub> O	9,5 ± 0,4	90,2 ± 1,3	99,7 ± 1,4
			HNO <sub>3</sub>	10,8 ± 0,5	90,2 ± 0,9	101,0 ± 1,0
		Com refluxo	H <sub>2</sub> O	11,2 ± 0,3	91,8 ± 0,7	103,0 ± 0,8
			HNO <sub>3</sub>	98,9 ± 1,0	-	98,9 ± 1,0
	EPDM	Sem refluxo	H <sub>2</sub> O	75 ± 6,5	-	75 ± 6,5
			HNO <sub>3</sub>	96 ± 8,2	-	96 ± 8,2
Com refluxo		H <sub>2</sub> O	81 ± 7,5	-	81 ± 7,5	
		HNO <sub>3</sub>	100 ± 10,2	-	100 ± 10,2	

<sup>a</sup> amostras de NBR decompostas utilizando HNO<sub>3</sub> como solução absorvedora e refluxo não deixaram resíduo visualmente observado em outras condições;

<sup>b</sup> amostras de EPDM não deixaram resíduo após a combustão em qualquer das condições aplicadas.

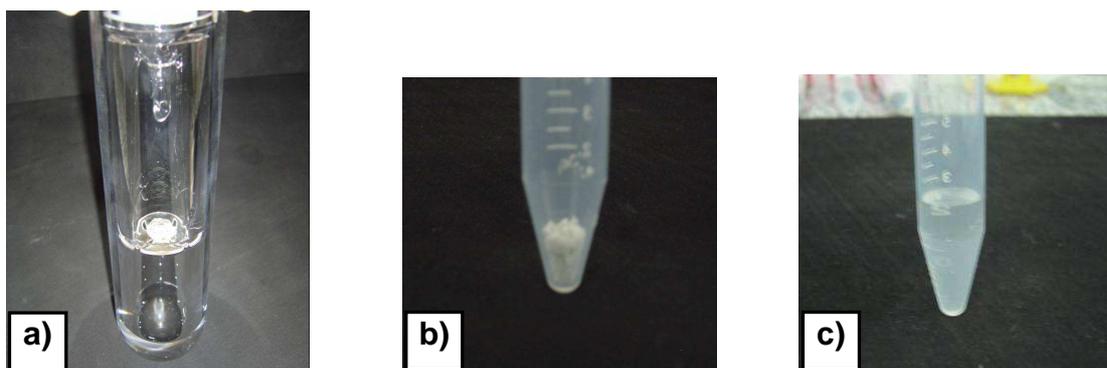
Durante a decomposição do elastômero NBR usando  $\text{HNO}_3$  concentrado sem a etapa de refluxo ou água, com ou sem a etapa adicional de refluxo como solução absorvedora foi observado que um resíduo ficava aderido à superfície do suporte de quartzo após a combustão. Após a solubilização do resíduo com  $\text{HNO}_3$  concentrado foi constatado que a maior fração dos analitos presentes na amostra persistiam neste resíduo. Assim, quando as frações dos analitos presentes na solução são somadas as frações presentes no resíduo, obtém-se recuperações quantitativas para todos os elementos avaliados, tanto para o procedimento usando água, com ou sem refluxo, e  $\text{HNO}_3$  concentrado sem refluxo.

Para o elastômero EPDM, tal comportamento não foi constatado, pois após a combustão com ou sem a etapa de refluxo, usando  $\text{HNO}_3$  concentrado como solução absorvedora, nenhum resíduo foi visualmente observado. Sendo assim, para o Al, Mn, Sr e Zn as recuperações são quantitativas usando  $\text{HNO}_3$  concentrado, com ou sem a etapa adicional de refluxo. Entretanto, para o Fe as recuperações são em torno de 60%, utilizando  $\text{HNO}_3$  concentrado, sem etapa de refluxo após a combustão. Neste caso, para se obter recuperações quantitativas para o Fe, torna-se necessário a utilização da etapa adicional de refluxo após a combustão iniciada por microondas.

No caso da utilização de água como solução absorvedora, não são obtidas recuperações quantitativas em nenhuma das condições avaliadas. Cabe destacar que, os valores das recuperações da concentração total dos elementos mostrados na Tabela 8, são quantitativos somente quando a combustão foi feita para o elastômero NBR. Notoriamente, estas recuperações são resultado da solubilização do resíduo aderido no suporte após o processo de combustão desta amostra, mostrando que as frações dos analitos permaneciam no mesmo, de acordo com as observações anteriormente descritas.

Uma característica importante referente ao elastômero NBR, é a sua composição elementar (CHN) que representam 82% da constituição da amostra. Isto indica que cerca de 18% da amostra é representada por outros constituintes inorgânicos. Cabe salientar, também que este resíduo permanece insolúvel quando água é usada como solução absorvedora e com a aplicação de uma etapa de refluxo. Comportamento diferenciado é observado para o elastômero EPDM, que independentemente da solução absorvedora utilizada, bem como da aplicação da etapa de refluxo ou não, nenhum resíduo remanescente é observado visualmente

após a combustão da amostra. Pode-se, também, comparar as informações obtidas pela análise elementar (CHN), que mostra que, cerca de 95% da constituição do elastômero EPDM é representada por estes elementos, podendo explicar o comportamento diferenciado para a decomposição por combustão destes elastômeros. Na Figura 16 são mostradas as fotografias do resíduo da decomposição do elastômero NBR.



**Figura 16.** Fotos do resíduo da amostra NBR. a) resíduo no suporte de quartzo; b) resíduo removido do suporte de quartzo, anteriormente à solubilização; c) resíduo solubilizado.

De acordo com as características apresentadas para as amostras, bem como, com os ensaios de recuperação mostrados para os elementos anteriormente descritos, destaca-se a não observação de resíduo aparente como principal vantagem da utilização do  $\text{HNO}_3$  concentrado com a etapa de refluxo. Sendo assim, para uma melhor recuperação dos elementos determinados é necessário empregar o procedimento de decomposição seguido da etapa de refluxo, pois as paredes do frasco e a superfície do suporte são lixiviadas, aumentando assim, a recuperação dos analitos. Estas vantagens aliadas às recuperações quantitativas, comprovam a aplicabilidade da combustão iniciada por microondas para a decomposição destes elastômeros.

Para avaliar a eficiência do procedimento de decomposição proposto neste trabalho para os elastômeros EPDM e NBR, além dos ensaios de recuperação, também foram feitas comparações com o procedimento recomendado pela norma ASTM. Nesta norma, é recomendado a decomposição das amostras por via seca e

posterior determinação de Zn e Mn por F AAS.<sup>4</sup> Os resultados das determinações para estes elementos são mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Concentração de Mn e Zn em  $\mu\text{g g}^{-1}$  determinada nos elastômeros, empregando procedimento de decomposição ASTM (F AAS) e decomposição por combustão iniciada por microondas (ICP OES) (n=6).

Analito	Amostra	Procedimento de decomposição	
		ASTM ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Combustão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Mn	NBR	< 2,81 <sup>*</sup>	1,75 ± 0,01
	EPDM	< 2,81 <sup>*</sup>	0,68 ± 0,02
Zn	NBR	9335 ± 298	9802 ± 87
	EPDM	9425 ± 708	9708 ± 15

<sup>\*</sup> LD = 2,81  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Mn por F AAS

Conforme pode ser observado na Tabela 9, os resultados para o Zn usando a decomposição por combustão iniciada por microondas foram concordantes com os resultados obtidos pelo método de decomposição ASTM. Cabe destacar que, conforme o método ASTM, as determinações de Zn foram feitas por F AAS e, para o procedimento de combustão proposto, as determinações foram feitas por ICP OES. Contudo, essa mesma comparação não pode ser feita para o Mn, o qual a norma ASTM, também, recomenda a determinação por F AAS e, neste caso, as concentrações presentes nas amostras são inferiores ao limite de detecção da técnica. Assim, a determinação de Mn empregando o procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas, somente, foi possível por ICP OES, pois com esta técnica melhores limites de detecção são obtidos, quando comparados com os da técnica recomendada pelo método ASTM (F AAS). Adicionalmente, foram feitas determinações de Al, Fe, Mn e Sr por ICP-MS, após a combustão iniciada por microondas nos elastômeros EPDM e NBR e constatou-se que todos os valores estão em conformidade com os determinados por ICP OES.

<sup>4</sup> Annual Book of ASTM Standards, D 4004-06, 2006

#### 4.6. DETERMINAÇÃO DE Al, Fe, Mn, Sr e Zn EM ELASTÔMEROS

Com a finalidade de demonstrar a eficiência da decomposição por combustão iniciada por microondas, proposto para os elastômeros, fez-se uma comparação com a norma recomendada para estes materiais pelo método ASTM. Não tendo sido empregado material de referência certificado na avaliação do procedimento de decomposição iniciada por microondas em sistema fechado, optou-se por fazer a adição dos analitos determinados, anteriormente ao procedimento de decomposição. Desta forma, foram feitas determinações de Al, Fe, Mn, Sr e Zn por ICP OES e, os valores para Mn e Zn, foram comparados com os das determinações feitas por F AAS, conforme recomendado pela norma. Os resultados obtidos para estes elementos usando os dois métodos de decomposição são mostrados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Concentrações, para Al, Fe Mn, Sr e Zn nos elastômeros submetidos ao procedimento de decomposição ASTM e decomposição por combustão iniciada por microondas, após a determinação por F AAS (Mn e Zn) e ICP OES (Al, Fe e Sr) (n=6).

Analito	Amostra	Procedimento de decomposição	
		ASTM ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Combustão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Al	NBR	**	81,2 $\pm$ 2,8
	EPDM	**	188,2 $\pm$ 2,3
Fe	NBR	**	67,4 $\pm$ 1,4
	EPDM	**	26,7 $\pm$ 1,3
Mn	NBR	< LD*	1,75 $\pm$ 0,01
	EPDM	< LD*	0,68 $\pm$ 0,02
Sr	NBR	**	20,5 $\pm$ 0,5
	EPDM	**	2,36 $\pm$ 0,26
Zn	NBR	9335 $\pm$ 298	9802 $\pm$ 87
	EPDM	9425 $\pm$ 708	9708 $\pm$ 15

\*LD = 2,81 ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) para Mn por F AAS

\*\* valores não determinados

A comparação entre o procedimento de decomposição proposto com a metodologia oficial para a decomposição de elastômeros e posterior determinação de metais, tiveram seus resultados concordantes para Zn. Deste modo, o método de decomposição por combustão iniciada por microondas e determinado por ICP OES é adequado para a determinação de Al, Fe, Mn, Sr e Zn. Além disso, este procedimento se comparado à metodologia oficial apresenta algumas vantagens dentre estas, o uso da decomposição em sistema fechado, proporcionando assim, menores riscos de perdas e/ou contaminação. Ademais, o procedimento de decomposição por combustão iniciada por microondas é mais rápido, pois este procedimento tem duração de 25 min, considerando 5 min de aquecimento (queima + refluxo) e 20 min de arrefecimento. Contudo, para a determinação de Al, Mn e Sr, após decomposição por combustão iniciada por microondas, do elastômero EPDM, é necessário, somente, o emprego da combustão, ou seja, para esses elementos a decomposição pode ser feita em apenas 1 min. Cabe ressaltar, que o procedimento proposto possibilita a decomposição simultânea de até oito amostras por ciclo. Pode-se evidenciar, também, que os teores de carbono residual determinados são relativamente baixos quando comparado com os determinados nas soluções decompostas por via úmida e, são semelhantes com os determinados nas soluções obtidas da decomposição por via seca. Estes valores são mostrados e discutidos no item 4.7.

As determinações por ICP OES foram feitas, também, com a finalidade de demonstrar a aplicabilidade do procedimento de combustão iniciada por microondas para as determinações em uma técnica de detecção multielementar. Assim, a técnica de determinação é muito mais rápida se comparada à metodologia oficial, que emprega F AAS.

#### **4.7. TEOR DE CARBONO RESIDUAL**

As determinações de carbono residual foram feitas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (ver item 3.9 *Materiais e Métodos*). As medições foram feitas empregando-se dois comprimentos de emissão do carbono que o equipamento disponibilizava, 193,091 nm e 247,856 nm. Contudo optou-se por apresentar os resultados obtidos em função da linha de emissão do carbono em 193,091 nm, pois a outra linha de emissão sofre

interferência espectral devido à presença de ferro nas amostras.<sup>23</sup> Além disso, ítrio em concentração de 1 mg L<sup>-1</sup> foi usado como padrão interno. O uso do método do padrão interno é recomendado, principalmente, para minimizar os efeitos de interferência não espectrais, como “transporte” na etapa de nebulização.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 11, para o procedimento de decomposição iniciada por microondas em sistema fechado e para o método de decomposição por via seca recomendado pela norma ASTM. Porém, para o método de decomposição por via úmida com aquecimento por microondas em sistema fechado, os valores encontrados para carbono residual foram elevados (entre 5 e 12%). Com base nestes valores, optou-se por não fazer a determinação dos elementos avaliados neste trabalho, pois estes podem sofrer fortes interferências físicas devido a presença de carbono nestas soluções. Os baixos valores de carbono para o emprego da decomposição iniciada por microondas demonstram a eficiência de tal procedimento para a decomposição de elastômeros. Neste caso, destaca-se que a massa de 100 mg de amostra utilizada para a decomposição por via úmida em sistema fechado, é inferior a quantidade de amostra para os procedimentos por via seca e por combustão iniciada por microondas. Mesmo assim, os teores de carbono residual para estes dois últimos procedimentos são consideravelmente inferiores àqueles obtidos na decomposição por via úmida. Os resultados apresentados na Tabela 11 foram calculados com base na massa de carbono estimada através da análise elementar para os dois tipos de elastômeros.

**Tabela 11.** Teores de carbono residual empregando diferentes procedimentos de decomposição dos elastômeros. Determinações feitas por ICP OES (n=3).

Amostra	Via seca	Via úmida H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Via úmida HNO <sub>3</sub>	Combustão s/ refluxo	Combustão c/ refluxo
NBR	< LQ*	5 a 8%	5 a 12%	< LQ*	< LQ*
EPDM	< LQ*	4 a 7%	5 a 11%	< LQ*	< LQ*

\*LQ = 0,65% para carbono na amostra sólida.

<sup>23</sup> Gouveia, S.T., Silva, F.V., Costa, L.M., Nogueira, A.R.A., Nóbrega, J.A., *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275

## 5. CONCLUSÃO

---

---

O procedimento proposto permite a decomposição dos elastômeros EPDM e NBR, para posterior determinação de Al, Fe, Mn, Sr e Zn. Entretanto, para se obter recuperações quantitativas para todos os elementos, em ambas as amostras, é necessário que se utilize HNO<sub>3</sub> concentrado como solução absorvedora e, uma etapa de refluxo adicional à combustão. A utilização de HNO<sub>3</sub> concentrado torna-se indispensável principalmente para o caso do elastômero NBR, pois durante a decomposição deste usando HNO<sub>3</sub> concentrado, sem a etapa de refluxo, e água com ou sem a etapa adicional de refluxo, foi observado que um resíduo ficava aderido à superfície do suporte de quartzo. Assim, após a solubilização do resíduo com HNO<sub>3</sub> concentrado foi constatado que a maior fração dos analitos presentes na amostra persistiam neste resíduo. Cabe salientar que, o procedimento proposto foi comparado com o procedimento da norma ASTM, onde os valores encontrados para Zn nas amostras foram concordantes pelas duas técnicas.

Neste sistema o tempo requerido para a decomposição é de, aproximadamente, 1 min se for aplicada, apenas, a etapa de combustão e, caso a etapa de refluxo seja aplicada são necessários mais 20 minutos, além do tempo de aquecimento, pois este tempo é destinado ao arrefecimento do equipamento. O teor de carbono residual é baixo e comparável aos do sistema de decomposição por via seca em mufla, sendo que esta técnica permite a quase completa decomposição da amostra. Comparativamente, o sistema proposto apresenta vantagens em relação ao frasco de combustão de Schöniger, pois pode-se utilizar massas maiores de amostra (até 450 mg). Comparando-se, também, com os procedimento de combustão em bomba calorimétrica, pode-se salientar que o sistema proposto neste trabalho apresenta, como vantagens, a possibilidade do refluxo em sistema fechado, podendo decompor ou solubilizar eventuais resíduos da combustão. Também, se pode destacar que a possibilidade de contaminação do sistema é mínima, pois este é constituído de frascos de quartzo com tampa de PTFE. Cabe ainda destacar, a

facilidade de operação e adaptação ao sistema de decomposição assistido por radiação microondas convencional, além da possibilidade de processamento de até oito amostras por ciclo de decomposição.

Sendo assim, de acordo com resultados obtidos para o procedimento de combustão iniciada por microondas, destaca-se que a metodologia pode ser empregada para a decomposição dos elastômeros EPDM e NBR, sendo adequada para a determinação de Al, Fe, Mn, Sr e Zn.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

1. Anderson, R., *Sample Pretreatment and Separation*, Analytical Chemistry by Open Learning, John Wiley & Sons, New York (1987) 112-113.
2. Anton Paar, <http://www.anton-paar.com/b>, acessado dia 15/07/2006 às 8:30h.
3. Arruda, M.A.Z., Santelli, R.E., Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643.
4. Annual Book of ASTM Standards, *Standard Test Methods for Rubber – Determination of Metals Content by Flame Atomic Absorption (AAS) Analysis*, D 4004-06, 2006.
5. Barin, J.S., *Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas*, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2003.
6. Barin, J.S., Flores, E.M.M., Knapp, G., *Trends in sample preparation using combustion techniques*, in: Arruda, M.A.Z. (Ed.), *Trends in sample preparation*, Nova Science, New York, (2006); (a) 92-93, (b) 106-107.
7. Barnard, J.A., Bradley, J.N., *Flame and Combustion*, 2<sup>nd</sup> ed., Chapman and Hall New York (1985); (a) 2-3, (b) 163, (c) 172-173.
8. Bishara, S.W., Gawargious, Y.A., Faltaos, B.N., Polarographic microdetermination of cobalt, nickel, and antimony in organic compounds, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1103-1105.

9. Borszeki, J., Halmos, P., Gegus, E., Karpati, P., Application of pressurized sample preparation methods for the analysis of steels and copper alloys, *Talanta* 41 (1994) 1089-1093.
10. Burroughs, J.E., Kator, W.G., Attia, A.I., Micro method for determining silicon in organosilicon compounds by a modified oxygen flask method, *Anal. Chem.* 40 (1968) 657-658.
11. Coelho, L.M., Pereira, E.R., Arruda, M.A.Z., On-line mechanized microwave biological fluid decomposition and off-line calcium and magnesium determinations by flame atomic absorption spectrometry, *Quim. Anal.(Barcelona)* 20 (2002) 243-249.
12. Costa, A.C.S., Krug, F.J., *Decomposição e Solubilização de Sólidos Inorgânicos*, in: Krug, F.J. (Ed.), Apostila "Métodos de Preparo de Amostras" VI Workshop Sobre Preparo de Amostras, 25 a 28 de Abril de 2006, Santa Maria, RS, 141-144.
13. Debal, E., Kolosky, M., Peynot, S., Revault, M., Remarques sur le microdosage du bore et du germanium dans les composés organiques et minéraux, *Talanta* 26 (1979) 75-79.
14. Erber, D., Roth, J., Cammann, K., Investigation of the functionality of different burner types used for the Wickbold decomposition method, *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 585-590.
15. Fang, Z.-L., *Flow Injection Atomic Spectrometry*, Wiley, Chichester (1995).
16. Fang, Z.-L., *Flow Injection Separation and Preconcentration*, VCH Publishers, Weinheim (1993).
17. Flores, E.M.M., Barin, J.S., Paniz, J.N.G., Medeiros, J.A., Knapp, G., Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

18. Flores, E.M.M., *Procedimento combinado para decomposição e determinação de elementos-traço por espectrometria de absorção atômica e desenvolvimento de gerador de hidretos em microescala*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 1997).
19. Forbes, S., Bound G.P., West, T.S., Determination of selenium in soils and plants by differential pulse cathodic-stripping voltammetry, *Talanta* 26 (1979) 473-477.
20. Fung, Y.S., Dao, K.L., Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and wastes development, *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 347-355.
21. Gawargious, Y.A., Boulos, L.S., Faltaoos, B.N., New iodometric methods for the microdetermination of arsenic in organic compounds, *Talanta* 23 (1976) 513-516.
22. Gleit, C.E., Holland, W.D., Use of electrically excited oxygen for the low temperature decomposition of organic substances, *Anal. Chem.* 34 (1962) 1454-1457.
23. Gouveia, S.T., Silva, F.V., Costa, L.M., Nogueira, A.R.A., Nóbrega, J.A., Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations, *Anal. Chim. Acta* 445 (2001) 269-275.
24. Haslam, J., Hamilton, J.B., Squirrell, D.C.M., Application of the oxygen flask combustion method to the determination of chlorine in polymers, plasticisers and organic compounds, *J. Appl. Chem.* 10 (1960) 97-100.
25. Hassan, H.N.A., Hassouna, M.E.M., Gawargious, Y.A., Spectrophotometric microdetermination of bismuth in organic compounds after oxygen-flask combustion, *Talanta* 35 (1988) 311-313.
26. Hempel, W. Z., Über die Bestimmung des Heizwerthes von Brennmaterialien im Calorimeter, *Ang. Chem.* 13 (1892) 393-394.

27. Hill, A.D., Patterson, K.Y., Veillon, C., Morris, E.R., Digestion of biological materials for mineral analyses using a combination of wet and dry ashing, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2340-2342.
28. Hoenig, M., Baeten, H., Vanhentenrijk, S., Vassileva, E., Quevauviller, Ph., Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods, *Anal. Chim. Acta.* 358 (1998) 85-94.
29. Iyengar, G.V., Subramanian, K.S., Woittiez, J.R.W., *Element analysis of biological samples – Principles and Practice*, CRC Press, Boca Raton, New York (1997); (a)105, (b)114-115.
30. Jarvis, I., Sample Preparation for ICP-MS, in: Jarvis, K.E., Gray, A.L., Houk, R.S. (Ed.), *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie, New York, (2006) 172-173.
31. Johnson, C.A., Vickers, C., The flask combustion technique in pharmaceutical analysis: iodine-containing substances, *J. Pharm. Pharmacol.* (1959) 218T-222T.
32. Jorhem, L., Dry ashing, sources of error, and performance evaluation in AAS, *Mikrochim. Acta* 119 (1995) 211-218.
33. Kingston, H.M., Jassie, L.B., Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2534-2541.
34. Kingston, H.M., Walter, P.J., *The Art and Science of Microwave Sample Preparation for Trace and Ultratrace Elemental Analysis*, in: Montaser, A. (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, New York, (2006); (a)34-35, (b) 35-40.
35. Knapp, G., Der weg zu leistungsfähigen methoden der elementspurenanalyse in umweltproben, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 213-219.
36. Knapp, G., Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentracion, *Mikrochim. Acta [Wien] II* (1991) 445-455.

- 
37. Knapp, G., Raptis, S.E., Kaiser, G., Tölg, G., Schramel, P., Schreiber, B., A partially mechanized for the combustion of organic samples in a stream of oxygen with quantitative recovery of the trace elements, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 308 (1981) 97-103.
  38. Lamble, K.J., Hill, S.J., Microwave digestion procedures for environmental matrices, *Analyst* 123 (1998) 103R-133R.
  39. Light, T.S., Mannion, R.F., Microdetermination of fluorine in organic compounds by potentiometric titration using a fluoride electrode, *Anal. Chem.* 41 (1969) 107-111.
  40. MacDonald, A.M.G., *The oxygen flask method*, in: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons, New York (1965); (a) 76, (b) 77, (c) 80, (d) 80-81.
  41. Meko, M.F., Moraes, D.P., Barin, J.S., Dressler, V.L., Knapp, G., Flores, E.M.M., Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.
  42. Mesko, M.F., *Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas*, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004.
  43. Ming, Y., Bing, L., Determination of rare earth elements in human hair and wheat flour reference materials by inductively plasma mass spectrometry with dry ashing and microwave digestion, *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998) 1447-1454.
  44. Mingorance, M. D., Pérez-Vasquez, M. L., Lachica, M., Microwave digestion methods for the atomic spectrometry determination of some elements in biological samples, *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 853-858.

45. Muller, M., Heumann, K.G., Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples, *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 109-115.
46. Nadkarni, R.A., Pond, D.M., Application of ion chromatography for determination of selected elements in coal and oil shale, *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.
47. Nobrega, J.A., Trevizan, L.C., Araújo, G.C.L., Nogueira, A.R.A., Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1855-1876.
48. Oliveira, E., Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 174-182.
49. Ostermann, M., Berglund, M., Taylor, P.D.P., Measurement of the content sulfur in gas oils using a high pressure asher, isotope dilution and thermal ionization mass spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372.
50. Pereira, E.R., Arruda, M.A.Z., Mechanised flow system for on-line microwave digestion of food samples with off-line catalytic spectrophotometric determination of cobalt at ng L<sup>-1</sup> levels, *Analyst* 124 (1999) 1873-1877.
51. Pichler, U., Haase, A., Knapp, G., Michaelis, M., Microwave-enhanced flow system for high-temperature digestion of resistant organic materials, *Anal. Chem.* 71 (1999) 4050-4055.
52. Raptis, S.E., Knapp, G., Schalk, A.P., Novel method for the decomposition of organic and biological materials in an oxygen plasma excited at high frequency for elemental analysis, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983) 482-487.
53. Rowe, R.D., Wickbold combustion and spectrophotometric analysis procedure for trace amounts of organic chlorine in viscous polybutene polymers, *Anal. Chem.* 37 (1965) 368-370.
54. Ruzicka, J., Hansen, E.H., *Flow Injection Analysis*, 2<sup>nd</sup>, Wiley, New York, (1988).

- 
55. Smith, F.E., Arsenault, E.A., Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry, *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.
  56. Souza, G.B., Carrilho, E.N.V.M., Oliveira, C.V., Nogueira, A.R.A., Nóbrega, J.A., Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* (2002) 2195-2201.
  57. Sturgeon, R.E., Matusiewicz, H., Comparison of the efficiencies of online and high-pressure closed vessel approaches to microwave heated sample decomposition, *Fresenius J. Anal. Chem.* 349 (1994) 428-433.
  58. Sulcek, Z., Povondra, P., *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, CCR, Florida (1989); (a) 115, (b) 1667, (c) 168-173, (d) 278-279, (e) 282-283.
  59. Tuckerman, M.M., Hodecker, J.H., Southworth, B.C., Fleischer, K.D., Determination of arsenic in organic compounds rapid micro and semimicro methods, *Anal. Chim. Acta* 21 (1959) 463-467.
  60. Wasilewska, M., Goessler, W., Zishka, M., Maichin, B., Knapp, G., Efficiency of oxidation in wet digestion procedures and influence from the residual organic carbon content on selected techniques for determination of trace elements, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1121-1125.
  61. White, R.T., Lawrence, C.W., Low-temperature decomposition of botanical and biological sample for multielement analysis by high-frequency induced oxygen-argon-fluorine plasma, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 78 (1995) 99-109.
  62. Wickbold, R., Neue Schnellmethode zur halogenbestimmung in organischen substanzen, *Angew. Chem.* 64 (1952) 133-135.
  63. Williams, E.V., Low-temperature oxygen-fluorine radiofrequency ashing of biological materials in poly(tetrafluorethylene) dishes prior to the determination of tin, iron, lead and chromium by atomic-absorption spectroscopy, *Analyst* 107 (1982) 1006-1013.

- 
64. Würfels, M., Jackwerth, E., Stoepler, M., About the problem of disturbances of inverse voltammetric trace analysis after pressure decomposition of biological samples, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 329 (1987) 459-461.
  65. Würfels, M., Jackwerth, E., Stoepler, M., Residues from biological-materials after pressure decomposition with nitric-acid .1. Carbon conversion during sample decomposition, *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 1-16.
  66. Würfels, M., Jackwerth, E., Stoepler, M., Residues from biological-materials after pressure decomposition with nitric-acid .2. Identification of the reaction-products, *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 17-30.
  67. Würfels, M., Jackwerth, E., Stoepler, M., Residues from biological-materials after pressure decomposition with nitric-acid .3. Influence of reaction-products on inverse voltammetric element determination, *Anal. Chim. Acta* 226 (1989) 31-41.