



UFSM

Dissertação de Mestrado

**COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS COM RADIAÇÃO
FOCALIZADA (FMIC) PARA DECOMPOSIÇÃO DE CONDIMENTOS
DE ORIGEM VEGETAL PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE
METAIS POR ICP OES**

Camila De Lellis Knorr

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2011

**COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS COM RADIAÇÃO
FOCALIZADA (FMIC) PARA DECOMPOSIÇÃO DE CONDIMENTOS
DE ORIGEM VEGETAL PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE
METAIS POR ICP OES**

por

Camila De Lellis Knorr

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

2011

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

**COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS COM RADIAÇÃO FOCALIZADA
(FMIC) PARA DECOMPOSIÇÃO DE CONDIMENTOS DE ORIGEM VEGETAL
PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ICP OES**

Elaborada por

Camila De Lellis Knorr

Como requisito parcial para a obtenção do grau de

Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes (UFRGS-RS)

Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin (UFSM-RS)

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais** pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela orientação, pelo exemplo e pelas oportunidades de aprendizado e crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. **Diogo Pompéu de Moraes**, pela participação na banca examinadora, bem como pelas sugestões que contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Juliano Smanioto Barin**, pelas valiosas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho e participação na banca examinadora.

Ao Prof. Dr. **Fábio Andrei Duarte**, pela co-orientação neste trabalho, pelas oportunidades de aprendizado durante o mestrado e pela ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Valderi Luiz Dressler**, pela ajuda e ensinamentos no decorrer do mestrado, que muito contribuíram para minha formação profissional, pelo exemplo e pela co-orientação neste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Edson Irineu Müller**, pelas oportunidades de aprendizado, pelos ensinamentos, exemplo profissional e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **José Neri Gottfried Paniz**, pelo exemplo profissional, pelas oportunidades de aprendizado durante o mestrado e pela confecção do material para o desenvolvimento deste trabalho.

A Dra. **Paola de Azevedo Mello**, pela amizade, pelas oportunidades de aprendizado durante o mestrado e pelo apoio, sugestões e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do LAQIA, em especial a **Aline L. H. Müller, Cezar A. Bizzi, Fabiane G. Antes, Juliana S. F. Pereira, Letícia S. F. Pereira, Liange O. Diehl, Lucas Schmidt, Matheus A. Nunes e Rochele S. Picoloto** pela colaboração na execução deste trabalho.

Ao **Ademir e Valéria**, da secretaria do PPGQ, pela atenção.

A minha família, principalmente à minha mãe **Sílvia** (*in memoriam*), minha avó **Hélia** e minha tia **Cláudia** pelo apoio incondicional e compreensão.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Determinação de metais em condimentos de origem vegetal	3
2.2 Métodos de decomposição de amostras	4
2.3 Decomposição por via úmida	5
2.3.1 Decomposição por via úmida em sistema aberto	5
2.3.2 Decomposição por via úmida em sistema fechado	10
2.4 Decomposição por combustão	15
2.4.1 Decomposição por combustão em sistema aberto	16
2.4.1.1 Combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada.....	17
2.4.2 Decomposição por combustão em sistema fechado	19
2.4.2.1 Combustão iniciada por radiação micro-ondas	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Instrumentação	23
3.2 Reagentes	27
3.3 Amostras	27
3.4 Procedimentos de descontaminação	28
3.5 Decomposição das amostras	29
3.5.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado (MAWD).....	29

3.5.2	Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas com radiação focalizada (FMAWD)	29
3.5.3	Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)	30
3.5.4	Decomposição por via seca em mufla.....	31
3.5.5	Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada.....	32
3.6	Otimização de parâmetros relacionados à combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada	34
3.6.1	Concentração da solução absorvedora	34
3.6.2	Vazão de oxigênio	34
3.7	Determinação do teor de carbono residual.....	34
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	36
4.1	Métodos de decomposição	36
4.1.1	Decomposição assistida por micro-ondas em sistema fechado (MAWD).....	36
4.1.2	Decomposição assistida por micro-ondas com radiação focalizada (FMAWD).....	37
4.1.3	Combustão iniciada por radiação micro-ondas em sistema fechado (MIC).....	40
4.1.4	Decomposição por via seca em mufla.....	41
4.2	Otimização dos parâmetros relacionados à combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada	43
4.2.1	Otimização da solução absorvedora	43
4.2.2	Otimização da vazão de oxigênio	44
4.3	Combustão iniciada micro-ondas com radiação focalizada para a decomposição de condimentos de origem vegetal	46
4.4	Comparação dos resultados obtidos para os diferentes métodos de decomposição avaliados para condimentos de origem vegetal.....	47
4.5	Determinação do teor de carbono residual em <i>Origanum vulgare</i> L.....	49

5 CONCLUSÕES	54
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Frasco adaptado para a decomposição por FMIC (adaptado da referência).....	18
Figura 2.	Forno de micro-ondas utilizado para decomposição por FMAWD e FMIC.	23
Figura 3.	a) suporte de quartzo e b) frasco de quartzo especialmente desenvolvidos para FMIC.	24
Figura 4.	Condensador de refluxo tipo serpentina adaptado para FMIC.....	25
Figura 5.	Procedimento utilizado para a decomposição por FMIC. a) inserção do disco de papel filtro no suporte de quartzo; b) adição de 50 µL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} ao papel; c) amostra adicionada ao suporte; d) frasco contendo suporte com amostra; e) início do processo de combustão.	33
Figura 6.	Esquema simplificado dos métodos de preparo de amostras avaliados no presente trabalho.	35
Figura 7.	Soluções obtidas após a decomposição de 500 mg de <i>Origanum vulgare L.</i> por MAWD, utilizando: a) HNO_3 4 mol L^{-1} , b) HNO_3 7 mol L^{-1} e c) HNO_3 14 mol L^{-1}	36
Figura 8.	Soluções obtidas após a decomposição de 1 g de <i>Origanum vulgare L.</i> por FMAWD, utilizando: a) HNO_3 4 mol L^{-1} , b) HNO_3 7 mol L^{-1} e c) HNO_3 14 mol L^{-1}	38
Figura 9.	Soluções obtidas após a decomposição de 1 g de <i>Origanum vulgare L.</i> por FMAWD, utilizando: a) HNO_3 4 mol L^{-1} e b) HNO_3 14 mol L^{-1}	38
Figura 10.	Soluções obtidas após a decomposição de 500 mg de <i>Origanum vulgare L.</i> por MIC, utilizando: a) HNO_3 4 mol L^{-1} , b) HNO_3 7 mol L^{-1} e c) HNO_3 14 mol L^{-1}	40
Figura 11.	Soluções obtidas após decomposição de 1 g de <i>Origanum vulgare L.</i> por via seca em mufla.	42
Figura 12.	Concordâncias obtidas para os analitos após decomposição de 1 g de <i>Origanum vulgare L.</i> por FMIC, em relação a decomposição por MAWD, onde: a) HNO_3 1 e 4 mol L^{-1} e b) HNO_3 7 e 14 mol L^{-1}	43
Figura 13.	Teor de carbono residual na amostra de <i>Origanum vulgare L.</i> após	

	decomposição por FMIC em função da vazão de oxigênio (média \pm desvio padrão, n = 3).	45
Figura 14.	Teor de carbono residual em função do tempo de aplicação do ultrassom para amostra de <i>Origanum vulgare L.</i>	50
Figura 15.	Teores de carbono em mg C/100 mg de amostra, obtidos para a amostra de <i>Origanum vulgare L.</i> após decomposição por MAWD, FMAWD, FMIC e MIC.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Condições operacionais para determinação de metais por ICP OES....	26
Tabela 2.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição por MAWD.	29
Tabela 3.	Programa de aquecimento utilizado na decomposição por FMAWD, utilizando HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ e 4 mol L ⁻¹	30
Tabela 4.	Programa de aquecimento utilizado na decomposição por FMAWD.....	30
Tabela 5.	Programa de aquecimento utilizado na decomposição por MIC.....	31
Tabela 6.	Programa de aquecimento utilizado na decomposição por FMIC.	33
Tabela 7.	Resultados obtidos para a determinação de metais na amostra de <i>Origanum vulgare L.</i> , após decomposição por MAWD e determinação por ICP OES (média ± desvio-padrão, n=3).	37
Tabela 8.	Concentração de Ba, Ca, Mn e Sr em <i>Origanum vulgare L.</i> após decomposição por FMAWD utilizando diferentes combinações de reagentes (média ± desvio padrão, n = 3).	40
Tabela 9.	Concentração de Ba, Ca, Mn e Sr em <i>Origanum vulgare L.</i> após decomposição por MIC e determinação por ICP OES (média ± desvio padrão, n = 3).	41
Tabela 10.	Concentração de Ba, Ca, Mn e Sr em <i>Origanum vulgare L.</i> após decomposição por via seca em forno mufla, por MAWD e por FMAWD (média ± desvio padrão, n = 3).....	42
Tabela 11.	Concentração de Ba, Ca, Mn e Sr em <i>Origanum vulgare L.</i> , <i>Petroselinum sativum</i> , <i>Ocimum basilicum</i> , <i>Coriandrum sativum L.</i> e <i>Allium fistulosum</i> após decomposição por FMIC, utilizando HNO ₃ 4 mol L ⁻¹ (média ± desvia padrão, n=3).	46
Tabela 12.	Concentração de Ba, Ca, Mn e Sr em CRMs após decomposição por FMIC (média ± desvio padrão, n=3).	47
Tabela 13.	Comparação dos resultados obtidos para a decomposição de <i>Origanum vulgare L.</i> por MIC, MAWD, FMIC e via seca (média ± desvio-padrão, n=3).....	48
Tabela 14.	Comparação dos LDs e LQs obtidos para MIC, MAWD, FMAWD e FMIC (valores em µg g ⁻¹).....	48

Tabela 15. Principais características dos métodos de preparo de amostra avaliados. 53

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- 1 ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*
- 2 CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*
- 3 F-AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*
- 4 FMAWD, decomposição por via úmida assistida por micro-ondas com radiação focalizada, do inglês *focused microwave assisted wet digestion*
- 5 FMIC, combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada, do inglês *focused microwave-induced combustion*
- 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 ICP-SMS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com setor eletromagnético, do inglês *sector field inductively coupled plasma mass spectrometry*
- 11 LTA, decomposição em baixas temperaturas com plasma de oxigênio, do inglês *low temperature ashing*
- 12 MAWD, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, do inglês *microwave assisted wet digestion*
- 13 MIC, combustão iniciada por radiação micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*
- 14 MIC-FF-AAS, combustão iniciada por micro-ondas acoplada a espectrometria de absorção atômica com chama
- 15 NIST, do inglês *National Institute of Standards and Technology*
- 16 p.a., para análise
- 17 PTFE, politetrafluoretileno

RESUMO

No presente trabalho é proposta a combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada (FMIC) para a decomposição de condimentos de origem vegetal, para posterior determinação de Ba, Ca, Mn e Sr por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). *Origanum vulgare L.* foi utilizado para a otimização dos parâmetros relacionados à decomposição por FMIC. Para comparação dos resultados, a amostra de *Origanum vulgare L.* foi também decomposta por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado (MAWD), por via úmida assistida por micro-ondas com radiação focalizada (FMAWD), por combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado (MIC) e por decomposição por via seca em mufla.

Os resultados obtidos por MAWD, FMAWD, MIC, FMIC e por decomposição por via seca com mufla não apresentaram diferença estatística significativa (ANOVA, nível de confiança 95%) entre si. Para avaliar a exatidão do método proposto, materiais de referência certificados de folhas de macieira (NIST 1515) e folhas de pessegueiro (NIST 1547) foram utilizados e foram obtidas concordâncias entre 97 e 103% para os elementos avaliados. Os teores de carbono residual nos digeridos obtidos por MAWD, FMAWD, FMIC e MIC foram de 0,93, 2,73, 0,17 e 0,04 mg C/100 mg de amostra, respectivamente. Dentre as vantagens do uso do método de decomposição por FMIC destacam-se: a possibilidade do uso de ácido diluído como solução absorvedora, massas de amostra de até 1 g podem ser decompostas, permitindo a obtenção de menores limites de detecção e a decomposição é feita em menor tempo quando comparada com os demais métodos avaliados.

ABSTRACT

In this work the focused microwave induced combustion (FMIC) method was proposed for decomposition of spices, as *Origanum vulgare L.*, *Petroselinum sativum*, *Ocimum basilicum*, *Coriandrum sativum L.* e *Allium fistulosum* for further Ba, Ca, Mn and Sr determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). *Origanum vulgare L.* was chosen for optimization of parameters related to FMIC. For results comparison, microwave assisted wet digestion (MAWD), focused microwave assisted wet digestion (FMAWD), microwave induced combustion (MIC) and dry ashing were used to *Origanum vulgare L.* digestion.

No statistical differences (ANOVA, confidence level 95%) were observed between the results obtained by MAWD, FMAWD, MIC, FMIC and dry ashing. Agreement for certified reference materials of apple leaves (NIST 1515) and peach leaves (NIS1547) after FMIC digestion ranged from 97 to 103%. Values of residual carbon content in digests obtained after MAWD, FMAWD, FMIC and MIC procedures were 0.93, 2.73, 0.17 e 0.04 mg de C/100 mg, respectively. The main advantages related to the use of FMIC are: the possibility to use diluted acids as absorbing solution, sample masses up to 1 g can be digested allowing lower limits of detection and digestion time is lower in comparison to the other methods evaluated in this work.

1 INTRODUÇÃO

Condimentos de origem vegetal são utilizados comumente como temperos. Entretanto, podem conter teores variados de metais em sua composição. Por esse motivo, o conhecimento de sua composição é importante para fins nutricionais e toxicológicos.^{19,22,34,53} Para a decomposição de condimentos de origem vegetal com vistas à determinação de metais alguns métodos de decomposição de amostras são comumente utilizados, dentre eles a decomposição por via úmida em sistema aberto e a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, além dos métodos de combustão, dentre eles a decomposição por via seca e os métodos assistidos ou não por radiação micro-ondas.

Decomposições por via seca em mufla são, normalmente, inadequadas para a determinação de metais em baixa concentração, principalmente pela possibilidade de perdas de analitos por volatilização e devido ao risco de contaminação. A decomposição por via úmida em sistemas abertos é comumente utilizada, principalmente devido à simplicidade e ao baixo custo. Entretanto, em alguns casos é um método moroso e requer misturas de ácidos concentrados para melhorar a eficiência da decomposição.^{35,75}

A decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, em sistemas abertos e fechados, tem se mostrado eficiente para uma ampla variedade de amostras. Sistemas abertos possuem a vantagem de permitir a decomposição de massas de amostra mais elevadas. Por outro lado, os sistemas fechados permitem pressões e temperaturas elevadas, que levam ao aumento do ponto de ebulição dos ácidos utilizados, melhorando a eficiência de decomposição.³²

¹⁹ CHIZZOLA, R. *et al.*; *Eur. Food Res. Technol.* 216 (2003) 407-411.

²² DIVRIKLI, U. *et al.*; *Int. J. Food Sci. Tech.* 41 (2006) 712-716.

³⁴ KREJPCIO, Z. *et al.*; *Pol. J. Environ. Stud.* 16 (2007) 97-100.

⁵³ NKANSAH, M. A. *et al.*; *Am. J. Sci. Ind. Res.* 1(2) (2010) 158-163.

³⁵ KRUG, J. F., *Métodos de preparo de amostras*, 1ª Ed, Piracicaba, 2008.

⁷⁵ WASILEWSKA, M. *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1121-1125.

³² KINGSTON, H. M. *et al.*; *Microwave-enhanced chemistry*, American Chemical society, Washington, 1997.

Por sua vez, os métodos de decomposição por combustão são, normalmente, mais eficientes para a decomposição de matrizes orgânicas, quando comparados aos métodos de decomposição por via úmida. A combustão iniciada por micro-ondas (MIC) tem sido aplicada a diversas amostras de difícil decomposição, tais como carvão, petróleo e nanotubos de carbono. O método agrega as vantagens da decomposição assistida por radiação micro-ondas com as vantagens dos métodos clássicos de combustão. Em especial, a decomposição por MIC possibilita o uso de ácidos diluídos para absorção dos analitos, o que minimiza o consumo de reagentes e a geração de resíduos.¹⁰

Recentemente, a decomposição por MIC foi adaptada a fornos de micro-ondas com radiação focalizada (combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada, FMIC) agregando as principais vantagens da decomposição por via úmida em sistemas abertos e da decomposição por combustão em sistemas fechados. Quando comparada a MIC, a FMIC possibilita a decomposição de massas mais elevadas de amostras. Além disso, como nos sistemas fechados, ácidos diluídos podem ser utilizados como solução absorvedora.⁴⁷

Desta forma, a FMIC foi proposta no presente trabalho para a decomposição de condimentos de origem vegetal para a determinação de Ba, Ca, Mn e Sr por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Foram avaliados e otimizados os princípios referentes a este método, tais como o uso de HNO₃ diluído como solução absorvedora e massa máxima de amostra que pode ser decomposta. Paralelamente, os condimentos de origem vegetal foram decompostos por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD), por via úmida assistida por micro-ondas com radiação focalizada (FMAWD), por MIC e por via seca em mufla para comparação com os resultados obtidos pelo método proposto.

¹⁰ BARIN, J. S. *et. al.* in Arruda, M. A. Z.; Trends in sample preparation, Nova science publishers, 2007.

⁴⁷ MESKO, M. F. *et. al.*; *Anal. Chem.* 82 (2010) 2155-2160.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Determinação de metais em condimentos de origem vegetal

Para a determinação de metais em condimentos de origem vegetal diferentes técnicas analíticas tem sido utilizadas. Porém, com exceção de algumas técnicas que permitem a introdução direta de amostras sólidas, grande parte delas requer a decomposição prévia da amostra. Entre as técnicas de determinação mais empregadas, podem ser citadas a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), a ICP OES e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) são algumas das técnicas mais frequentemente utilizadas.^{28,44,52,57,68}

De maneira geral, a amostra deve ser convertida numa forma adequada para a determinação das espécies de interesse, na maioria dos casos, empregando um método de digestão, separação ou extração.³⁵ Para que o método de decomposição seja efetivo é necessária a completa remoção da matriz, para que os analitos sejam liberados em solução em uma forma adequada para a etapa de determinação.³⁸ Ademais, é importante assegurar a compatibilidade entre o método utilizado para o tratamento da amostra e a técnica de determinação que será posteriormente utilizada.

Dentre os principais métodos de decomposição, podem ser citadas a decomposição por via úmida com aquecimento convencional, a decomposição assistida por radiação micro-ondas em sistemas abertos e fechados e os métodos de combustão. A seguir serão abordados alguns dos principais métodos para a decomposição de condimentos de origem vegetal, onde será dada ênfase aos métodos de decomposição que utilizam radiação micro-ondas. Além disso, será

²⁸ GHANJAOU, M. E. *et. al.*; *Food Chem.* 125 (2011) 1309-1313.

⁴⁴ MELLO, P. A.; Dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2007.

⁵² NIEMELÄ, M. *et. al.*; *Anal. Chim. Acta* 521 (2004) 137-142.

⁵⁷ PANICHEV, N. *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 699-703.

⁶⁸ SOYLAK, M. *et. al.*; *J. Food Drug Anal.* 12 (2004) 254-258.

³⁵ KRUG, J. F.; Métodos de preparo de amostras, 1^o Ed, Piracicaba, 2008.

³⁸ LAMBLE, K. J. *et. al.*; *Analyst* 123 (1996) 103-133.

dada atenção especial aos métodos de combustão, dentre eles a MIC e a FMIC, proposta neste trabalho.

2.2 Métodos de decomposição de amostras

Tendo em vista que a maioria das técnicas de determinação requer que os analitos estejam em solução, a primeira etapa de uma análise química consiste, de maneira geral, em submeter à amostra a um tratamento adequado para a determinação por diferentes técnicas de determinação. É importante salientar que, dentre as operações analíticas, a etapa de preparo de amostra é uma das mais críticas, sendo a etapa onde se consome mais tempo e, normalmente, onde podem ser cometidos mais erros.^{24,29,35,54,64,73}

A escolha de um método de preparo de amostra depende da natureza da matriz, do analito e de sua concentração na amostra, da técnica de determinação, bem como da exatidão e precisão desejadas. Ademais, um método de decomposição deve ser simples e rápido, assegurar a segurança do operador, utilizar volumes mínimos de reagentes, exigir mínima manipulação, além de minimizar o risco de perdas de analito ou de contaminação.^{5,24,58}

A seguir, os principais métodos de decomposição utilizados para o preparo de amostras de condimentos de origem vegetal serão mais detalhadamente discutidos.

²⁴ FLORES, E. M. M. *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

²⁹ GONZALEZ, M. H. *et. al.*; *Talanta* 79 (2009) 396-401.

³⁵ KRUG, J. F.; *Métodos de preparo de amostras*; 1^o Ed, Piracicaba, 2008.

⁵⁴ NÓBREGA, J. A. *et. al.*; *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 38 (2007) 2333-2345.

⁶⁴ SEATTLE, F. A. JR. *et. al.*; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 29 (1989) 11-17.

⁷³ TREVIZAN, L. C. *et. al.*; *Talanta* 61 (2003) 81-86.

⁵ ARRUDA, M. A. Z. *et. al.*; *Quim. Nova* 20 (1997) 638-643.

²⁴ FLORES, E. M. M. *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

⁵⁸ PEREIRA, J. S. F.; Dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2007.

2.3 Decomposição por via úmida

Os métodos de decomposição de amostras por via úmida implicam, geralmente, no aquecimento da amostra na presença de ácidos minerais oxidantes, normalmente concentrados, podendo ser utilizado apenas um ácido ou uma mistura de dois ou mais ácidos.¹² Dentre os ácidos mais comumente utilizados destaca-se o ácido nítrico, além de ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fluorídrico e ácido perclórico, isoladamente ou em mistura com o peróxido de hidrogênio.^{32,41,65,66,76} Considerando a capacidade oxidante do(s) ácido(s) empregado(s), bem como as temperaturas aplicadas durante a decomposição, é possível oxidar completamente a maioria dos compostos orgânicos presentes na amostra, solubilizando os analitos na solução ácida. A decomposição por via úmida pode ser feita em sistema aberto ou fechado, conforme discutido a seguir.

2.3.1 Decomposição por via úmida em sistema aberto

Os métodos de decomposição de amostra por via úmida em sistemas abertos são amplamente utilizados para a decomposição de diferentes matrizes para a posterior determinação de metais.⁷⁵ Uma das principais vantagens da decomposição por via úmida em sistemas abertos é a possibilidade do uso de massas elevadas de amostras. Como as decomposições ocorrem à pressão atmosférica, amostras com conteúdo orgânico elevado, as quais geram uma quantidade excessiva de vapor, podem ser decompostas.³²

Um parâmetro limitante da decomposição por via úmida em sistemas abertos é a temperatura, uma vez que a decomposição ocorre à pressão atmosférica e a temperatura não excede a temperatura de ebulição do ácido utilizado. A temperatura

¹² BARRETT, P. *et. al.*; *Anal. Chem.* 50 (1978) 1021-1023.

³² KINGSTON, H. M. *et. al.*; *Microwave-enhanced chemistry*, American Chemical society, Washington, 1997.

⁴¹ MATUSIEWICZ, H. *in* Mester, Z. *et. al.*; *Sample preparation for trace element analysis*, Wilson & Wilson's, 2003.

⁶⁵ SECO-GESTO, E. M. *et. al.*; *Talanta* 72 (2007) 1178-1185.

⁶⁶ SMITH, F. E. *et. al.*, *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.

⁷⁶ ZHOU, C. Y. *et. al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 585-590.

⁷⁵ WASILEWSKA, M. *et. al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1121-1125.

de ebulição do HNO_3 , mais comumente utilizado como reagente, é de 120 °C o que, normalmente, não é suficiente para uma decomposição eficiente, principalmente para materiais orgânicos com elevado teor de gordura. Por essa razão, muitas vezes o HNO_3 é utilizado em misturas com outros ácidos, principalmente o H_2SO_4 , com o objetivo de elevar a temperatura durante a decomposição, melhorando sua eficiência. Além disso, muitas vezes é necessário, também, a adição de H_2O_2 para a completa decomposição da amostra.

Os métodos de decomposição por via úmida em sistemas abertos apresentam como principal vantagem a possibilidade do uso de massas elevadas de amostra.⁶³ Isso é vantajoso pois possibilita a obtenção de limites de detecção (LDs) menores, o que é imprescindível em casos onde a concentração dos elementos na amostra é relativamente baixa. Entretanto, o teor ácido residual da solução final pode ser elevado, levando a problemas na etapa de determinação.^{33,36,68,71} Ademais, esses sistemas são muitas vezes suscetíveis a erros sistemáticos, relacionados com a contaminação e riscos de perda de elementos voláteis.⁴¹

A decomposição por via úmida pode ser feita empregando aquecimento convencional e aquecimento por radiação micro-ondas.^{24,35} Os sistemas com aquecimento convencional utilizam, normalmente, blocos digestores e chapas de aquecimento. A decomposição por via úmida é feita utilizando, dentre outros, frascos de vidro ou de politetrafluoretileno (PTFE). Porém, a decomposição em blocos digestores muitas vezes, não é adequada para a decomposição de amostras e a posterior determinação de elementos em baixas concentrações, tendo em vista que podem ocorrer perdas de elementos por volatilização e há riscos de contaminação.²

Rodushkin *et al.*⁶⁰ compararam a decomposição por via úmida em sistema aberto utilizando bloco digestor e a decomposição por MAWD para a decomposição de plantas e posterior determinação de metais por ICP OES e também por

⁶³ SASTRE, J. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 462 (2002) 59-72.

³³ KNAPP, G.; *Microchim. Acta* 2 (1991) 445-455.

³⁶ KRUSHEVSKA, A. *et al.*; *J. Anal. Atom. Spectrom.* 7 (1992) 851-858.

⁶⁸ SOYLAK, M. *et al.*; *J. Food Drug Anal.* 12 (2004) 254-258.

⁷¹ TODOLÍ, J.-L. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.

⁴¹ MATUSIEWICZ, H. *in* Mester, Z. *et al.*; *Sample preparation for trace element analysis*, Wilson & Wilson's, 2003.

²⁴ FLORES, E. M. M. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

³⁵ KRUG, J. F.; *Métodos de preparo de amostras*; 1ª Ed, Piracicaba, 2008.

² ANDERSON, R.; *Sample preparation and separation*, John Wiley & sons, 1998.

espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com setor eletromagnético (ICP-SMS). Para a decomposição em sistema aberto, HNO₃ concentrado foi utilizado, enquanto que para a decomposição em sistema fechado foi utilizada a mistura de HNO₃ concentrado e H₂O₂ 50% (m/m). Foi feita a decomposição de CRMs por ambos os métodos e, para a MAWD, concordâncias em torno de 95% foram obtidas para todos os analitos enquanto que, para a decomposição em bloco digestor, as concordâncias foram cerca de 80%. Os autores concluíram ainda que a decomposição em sistema fechado, apesar de permitir massa de amostra relativamente baixa, mostrou-se mais adequada para a decomposição de plantas, tendo em vista a concordância obtida para os CRMs em relação ao sistema aberto.

Os métodos de decomposição por via úmida em sistemas abertos com radiação micro-ondas também vem sendo utilizados, principalmente para a decomposição de amostras com teor orgânico relativamente elevado. De maneira geral, a radiação micro-ondas proporciona uma decomposição mais rápida em relação aos métodos utilizando aquecimento convencional.¹⁷ Entretanto, os sistemas empregando radiação micro-ondas em sistema aberto são, também, suscetíveis a erros sistemáticos, apresentam maior perda de analitos por volatilização e requerem maior consumo de reagentes durante a decomposição.^{39,51,75}

A decomposição por via úmida com radiação micro-ondas em sistemas abertos utiliza, normalmente, equipamentos com radiação focalizada. A radiação micro-ondas é focalizada através de um guia de ondas e, nestes sistemas, há a possibilidade de adições sucessivas de ácidos durante a decomposição através de sistemas automatizados. Estes sistemas operam à pressão atmosférica e, assim, tem como principal vantagem frente aos sistemas fechados, a possibilidade do uso de massas elevadas de amostras. Ademais, este tipo de sistema é, também, vantajoso em casos onde a quantidade de matéria orgânica é elevada, o que leva a geração de uma quantidade excessiva de gases durante a decomposição. Isso porque os vapores gerados da decomposição podem ser removidos do frasco de

¹⁷ CHEKRI, R. *et. al.*; *Journal of AOAC International* 93 (2010) 1888-1896.

³⁹ MAICHIN, B. *et. al.*; *Anal. Bioanal. Chem.* 376 (2003) 715-720.

⁵¹ NEMATI, K. *et. al.*; *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 453-459.

⁷⁵ WASILEWSKA, M. *et. al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1121-1125.

digestão e posteriormente podem ser absorvidos em soluções alcalinas, evitando que sejam liberados para o meio ambiente. Entretanto, alguns elementos como As, Cd, Hg e Pb, dentre outros, podem ser perdidos por volatilização.^{20,21,26,61,62.}

Cabe destacar algumas características dos fornos de micro-ondas com radiação focalizada comercialmente disponíveis, dentre elas: proporcionam segurança para o operador uma vez que a decomposição acontece sob pressão atmosférica, possibilitam a utilização de frascos de diversos materiais (borossilicato, PTFE e quartzo), possibilitam a adição programada de reagentes, decomposição de matrizes com conteúdo orgânico elevado e operação independente das cavidades, permitindo a utilização simultânea de diferentes programas de aquecimento, amostras e reagentes.⁵⁵ As cavidades do forno de micro-ondas possuem controle de temperatura e adição de reagentes próprios, o que possibilita o uso de diferentes amostras e misturas ácidas simultaneamente.⁵⁰

Existem dois conceitos a respeito da radiação micro-ondas focalizada. Um se refere ao uso do magnetron separado para cada cavidade do forno, e o outro ao uso de apenas um magnetron e um guia de ondas para distribuir a radiação para todas as cavidades. Comercialmente existe apenas o equipamento com um magnetron. Contudo, esse modo de distribuição da radiação apresenta algumas desvantagens, como a distribuição não uniforme da radiação micro-ondas, principalmente em fornos com 6 cavidades. Isso pode ser observado quando as cavidades operam simultaneamente e pode acarretar na diminuição da eficiência de decomposição. Isso porque, o magnetron localiza-se na parte lateral do equipamento e a radiação micro-ondas é emitida e distribuída simultaneamente para todas as cavidades. No momento em que as cavidades operam simultaneamente, a potência da radiação micro-ondas tende a ser maior na cavidade mais próxima ao magnetron e, conseqüentemente, menor na cavidade mais afastada. Isso faz com que a eficiência de decomposição, tanto para a decomposição por via úmida quanto para a

²⁰ COSTA, L. M. *et. al.*; *J. Food Compos. Anal.* 22 (2009) 238-241.

²¹ COSTA, L. M. *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1981-1985.

²⁶ FLORES, E. M. M. *et. al.*; *Anal. Chem.* 82 (2010) 2155-2160.

⁶¹ SANT'ANA, F. W. *et. al.*; *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 67-74.

⁶² SANTOS, D. M. *et. al.*; *Talanta* 65 (2005) 505-510.

⁵⁵ NÓBREGA, J. A. *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1855-1876.

⁵⁰ MUNOZ, R. A. A. *et. al.*; *Microchim. Acta* 149 (2005) 199-204.

decomposição por combustão, seja diminuída conforme aumenta a distância da cavidade ao magnetron.^{21,45,50,55}

Costa *et al.*²⁰ avaliaram a ocorrência de perda por volatilização de As, Cd, Pb, Se e Zn durante a decomposição por FMAWD para amostras de mexilhão, ostra e molusco. As amostras foram decompostas por MAWD para comparação dos resultados. Para a decomposição por FMAWD foram utilizados 250 mg de amostra e uma mistura de H₂SO₄, H₂O₂ e HNO₃. Na decomposição por MAWD, a massa de amostra foi de 250 mg e foi utilizada uma mistura de HNO₃ e H₂O₂. A concordância entre os resultados obtidos por FMAWD com os obtidos por decomposição por MAWD variou de 64 a 83% para As, 32 a 53% para Cd, 12 a 44% para Pb e 65 a 96% para Se. A concordância para As, Cd e Zn nos CRMs, após decomposição por MAWD, foi superior a 95%. Os resultados para Pb e Se para os CRMs ficaram abaixo do limite de detecção da técnica de determinação. Para a decomposição por FMAWD, foram observadas perdas para todos os analitos nos CRMS.

Costa *et al.*²¹ estudaram a capacidade de distribuição homogênea da radiação micro-ondas nas 6 cavidades do forno. A decomposição foi feita com as cavidades operando individualmente e, também, com as cavidades operando simultaneamente. Foi possível observar a perda de até 42% na potência da radiação micro-ondas quando as cavidades operaram simultaneamente, principalmente nas cavidades mais distantes ao magnetron. Na cavidade mais próxima ao magnetron a perda da potência da radiação foi praticamente nula. Ademais, quando as cavidades operaram isoladamente, não houve variação significativa na potência da radiação micro-ondas aplicada a cada cavidade.

No trabalho de Mingorance⁴⁸, a FMAWD foi utilizada para a decomposição de vegetais e posterior determinação de metais por ICP OES. Foi feita a decomposição de 250 mg de amostra com 5 mL de H₂SO₄ e 3 mL de H₂O₂ 30% (m/m). O método foi comparado com a decomposição em sistema aberto em bloco digestor utilizando a mesma mistura de ácidos. Os autores concluíram que os dois métodos foram adequados para a decomposição das amostras, porém a decomposição com

²¹ COSTA, L. M. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1981-1985.

⁴⁵ MESKO, M. F.; Dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2004.

⁵⁰ MUNOZ, R. A. A. *et al.*; *Microchim. Acta* 149 (2005) 199-204.

⁵⁵ NÓBREGA, J. A. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1855-1876.

⁴⁸ MINGORANCE, M. D. *Anal. Bioanal. Chem.* 373 (2002) 153-158.

aquecimento micro-ondas foi mais rápida em relação a decomposição em bloco digestor além de resultar em brancos com concentrações relativamente menores.

2.3.2 Decomposição por via úmida em sistema fechado

Os sistemas fechados de decomposição por via úmida tem sido amplamente empregados para diversos tipos de amostras. Este sistemas apresentam algumas vantagens frente aos sistemas abertos, dentre as quais destacam-se: a utilização de temperaturas superiores ao ponto de ebulição do ácido utilizado para a decomposição, o tempo necessário é relativamente menor quando comparado aos sistemas abertos, as perdas de elementos por volatilização são minimizadas, o volume de reagentes utilizados é geralmente reduzido e a contaminação por fontes externas é mínima.^{3,8,16,33,43}

Alguns métodos convencionais de decomposição em sistemas fechados, como a decomposição em frascos de alta pressão, foram propostos na literatura como alternativa aos sistemas abertos. Esses sistemas permitem pressões mais elevadas e melhoram a eficiência de decomposição. Entretanto, esses métodos de decomposição são mais suscetíveis a elevações abruptas de pressão provocando a abertura dos frascos durante a decomposição.

Sistemas de decomposição em frascos fechados apresentam algumas vantagens frente aos sistemas abertos, como os baixos teores de carbono residual nos digeridos finais e o tempo de decomposição relativamente mais rápido. Dentre os mais frequentemente utilizados podem ser citados o sistema Berghof e o sistema *high pressure asher* (HPA), além dos blocos digestores para frascos fechados.

O sistema HPA permite a decomposição de amostras utilizando HNO₃ e temperatura elevada, em torno de 300 °C. Frascos de quartzo podem ser utilizados como alternativa ao uso de frascos de PTFE que se deterioram a temperaturas superiores a 200 °C. O uso de temperatura e pressão mais elevadas, favorece o

³ ANTES, F. G. *et. al.*; *Talanta* 83 (2010) 364-369.

⁸ BAKKALI, K. *et. al.*; *Food Chem.* 116 (2009) 590-594.

¹⁶ CASTRO, J. T. *et. al.*; *Talanta* 78 (2009) 1378-1382.

³³ KNAPP, G.; *Microchim. Acta* 2 (1991) 445-455.

⁴³ MEDVED, J. *et. al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 219-224.

poder oxidante do HNO_3 , promovendo uma decomposição completa da amostra. Com a capacidade oxidante do HNO_3 elevada, o uso de ácidos adicionais não se faz necessário.^{1,32,33,39,42}

Nas últimas décadas, métodos de decomposição em sistemas fechados, empregando radiação micro-ondas vem sendo amplamente utilizados.^{7,39} Esses sistemas operam sob pressão elevada, de até 80 bar sob temperaturas que podem chegar a 280 °C. Isso favorece o processo de oxidação e diminui o tempo de decomposição, sendo uma vantagem frente aos sistemas abertos.^{25,23,40,69,74}

A principal vantagem do uso de radiação micro-ondas frente aos sistemas convencionais é o modo como o aquecimento ocorre. Nos sistemas convencionais a transferência de energia ocorre de forma condutiva sendo que primeiramente são aquecidas as paredes do frasco de decomposição e, após, o aquecimento é transferido à solução. No caso da radiação micro-ondas, são utilizados frascos transparentes à radiação e, por esta razão, a solução é diretamente aquecida.^{49,70}

A radiação micro-ondas compreende a faixa de frequência de 300 a 300000 MHz no espectro das radiações eletromagnéticas. Nesse contexto, a radiação micro-ondas apresenta energia relativamente baixa e, portanto, não é capaz de romper as ligações químicas. Além disso, quando um material absorve radiação micro-ondas, esta interage com íons e espécies polares em solução promovendo a ocorrência de dois fenômenos: migração iônica e rotação de dipolos, respectivamente.³²

O fenômeno de migração iônica está diretamente relacionado com o campo elétrico oscilante produzido pelas micro-ondas. Este campo elétrico induz o movimento eletroforético dos íons em solução. Como consequência, uma resistência

¹ AMARASIRIWARDENA, D. *et. al.*; *Analyst* 119 (1994) 1017-1021.

³² KINGSTON, H. M. *et. al.*; *Microwave-enhanced chemistry*; American Chemical society, Washington, 1997.

³³ KNAPP, G.; *Microchim. Acta* 2 (1991) 445-455.

³⁹ MAICHIN, B. *et. al.*; *Anal. Bioanal. Chem.* 376 (2003) 715-720.

⁴² MATUSIEWICZ, H.; *Anal. Chem.* 71 (1999) 3145-3149.

⁷ AYDIN, I.; *Microchem. J.* 90 (2008) 82-87.

³⁹ MAICHIN, B. *et. al.*; *Anal. Bioanal. Chem.* 376 (2003) 715-720.

²⁵ FLORES, E. M. M. *et. al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

²³ DOLGOPOLOVA, A. *et. al.*; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 84 (2004) 889-899.

⁴⁰ MARIN, B. *et. al.*; *Talanta* 77 (2008) 282-288.

⁶⁹ SROGI, K.; *Anal. Lett.* 39 (2006) 1261-1288.

⁷⁴ TSAI, T. L. *et. al.*; *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 382-390.

⁴⁹ MORAES, D. P. *et. al.*; *Energ. Fuels* 24 (2010) 2227-2232.

⁷⁰ SUARD, C. *et. al.*; *Anal. Chim. Acta* 318 (1996) 261-273.

a este fluxo de íons é observada. Essa resistência promove uma liberação de energia pelos íons, na forma de calor, o que aumenta a temperatura da solução (efeito Joule).²⁹ O fenômeno de rotação dipolar pode ser explicado pelo movimento de moléculas polares pela ação do campo eletromagnético. Quando o campo elétrico é estabelecido estas moléculas alinham-se a ele e, quando retornam a posição inicial, liberam energia, promovendo o aumento de temperatura.⁷²

Araújo *et al.*⁴ avaliaram a eficiência do HNO₃ em diferentes concentrações e em mistura com H₂O₂ para a decomposição de plantas em frascos fechados empregando radiação micro-ondas. Para diminuir a quantidade de resíduos gerados na decomposição com ácidos concentrados, o uso de ácidos diluídos foi proposto como alternativa para decomposição de plantas. Os autores avaliaram a influência de ácido residual nos digeridos finais na determinação por ICP OES. A concentração de HNO₃ variou de 2 a 14 mol L⁻¹ e a mistura de HNO₃ e H₂O₂ foi mantida constante. Os autores concluíram que a decomposição de plantas assistida por radiação micro-ondas em frascos fechados foi possível, mesmo utilizando HNO₃ 2 mol L⁻¹. A comparação dos resultados obtidos para as diferentes concentrações de HNO₃ utilizadas foi feita pela determinação do teor de carbono residual, que foi inferior a 13% (m/v) para todas as concentrações.

Laing *et al.*³⁷ fizeram um estudo comparativo entre diferentes métodos de preparo de amostra para decomposição de plantas. Nesse estudo foram comparados 6 diferentes métodos de decomposição de amostras, dentre eles: a decomposição por via úmida em bloco digestor utilizando *i*) HNO₃; *ii*) HNO₃ (com a amostra mantida em repouso por 24 h antes da decomposição); *iii*) HNO₃ e HClO₄; *iv*) HNO₃ e H₂O₂; além da decomposição por via seca em mufla e a decomposição por MAWD. A determinação de Cu, Fe, Mn e Zn foi feita por F AAS e a determinação de Cd, Cr, Pb e Ni foi feita por GF AAS. Dentre os métodos estudados, a decomposição por MAWD foi a que apresentou melhores recuperações e partículas dispersas não foram observadas na solução após a decomposição. Por essa razão os resultados obtidos para as demais decomposições foram comparados com os resultados obtidos por MAWD. Os autores observaram que os resultados obtidos

⁷² TREVISAN, L. C. *et al.* in: Arruda, M. A. Z., Trends in Sample preparation, Nova science Publisher, 2007.

⁴ ARAÚJO, G. C. L. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2121-2132.

³⁷ LAING, G. D. *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 497 (2003) 191-198.

nos sistemas abertos não foram concordantes com os resultados obtidos por MAWD apenas para Cd e Pb, possivelmente devido a perdas por volatilização.

Avula *et al.*⁶ propuseram a determinação de 21 elementos, dentre eles ⁵⁹Co, ⁵²Cr, ⁶⁰Ni e ⁵¹V, em plantas por ICP-MS. A decomposição das amostras foi feita por MAWD, onde foram avaliadas 3 diferentes soluções digestoras: HNO₃ 14 mol L⁻¹, HNO₃ 14 mol L⁻¹ + HCl 12 mol L⁻¹ e HNO₃ 14 mol L⁻¹ + HCl 6 mol L⁻¹. Massas de amostra de 0,5 g foram decompostas com 10 mL de cada solução. A mistura HNO₃ 14 mol L⁻¹ + HCl 6 mol L⁻¹ foi escolhida para a decomposição das amostras pois foram obtidos resultados concordantes para os CRMs.

Ghanjaoui *et al.*²⁸ propuseram a determinação de metais em manjericão por ICP OES após decomposição por via úmida em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas. Foi feita a decomposição de 100 mg de amostra utilizando 2 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹, 2 mL de HCl 12 mol L⁻¹, 2 mL H₂O₂ 50% (m/m) e 4 mL de água. Ao final do programa de aquecimento as amostras foram submetidas a aplicação de ultrassom para remoção de vapores de óxido nitroso e, ainda centrifugadas para deposição de sílica. Posteriormente, foi feita a determinação dos metais por ICP OES. A exatidão do método foi avaliada através do uso de CRMs, para os quais foram obtidas concordâncias superiores a 95% para todos os elementos. Foram feitos, ainda, ensaios de recuperação com soluções de referência para avaliar o possível efeito de matriz, causado pelo teor de ácido residual relativamente elevado dos digeridos.

Adicionalmente, são encontrados na literatura trabalhos recentes que propõem a decomposição de amostras em sistemas fechados assistida por radiação micro-ondas com frascos pressurizados. O mecanismo que explica a eficiência de decomposição em sistemas fechados, mesmo com o uso de ácido diluídos, pode ser melhor compreendido no trabalho de Bizzi *et al.*¹⁵ Segundo os autores, acredita-se que, durante o processo de decomposição com HNO₃ diluído, ocorra o aumento gradativo da temperatura da solução e, ainda, que a formação de espécies de NO_(g) proporcione a regeneração do HNO₃, permitindo boa eficiência de decomposição mesmo com o uso de HNO₃ diluído. Foram avaliadas diferentes concentrações de HNO₃ em combinação com O_{2(g)} para decomposição de amostras de fígado bovino

⁶ AVULA, B. *et al.*; *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 8887-8894.

²⁸ GHANJAOU, M. E. *et al.*; *Food Chem.* 125 (2011) 1309-1313

¹⁵ BIZZI, C. A. *et al.*; *Anal. Methods* 2 (2010) 734-738.

em sistema fechado empregando radiação micro-ondas. A concentração de HNO_3 variou de 0,1 a 14 mol L^{-1} e a pressão de oxigênio de 5 a 20 bar. A presença de oxigênio no interior dos frascos de decomposição, mesmo à pressão de 5 bar, proporcionou a decomposição eficiente com uso de ácido nítrico 2 mol L^{-1} . A amostra foi, também, decomposta sem a presença de oxigênio e, ainda, na presença de 20 bar de argônio. Ambas as soluções permaneceram com coloração fortemente amarelada com resíduos sólidos em suspensão, indicando a possível decomposição incompleta da amostra. Tal resultado foi apontado pelos autores reforçando a idéia de que o oxigênio é fundamental no processo de regeneração do ácido nítrico, proporcionando melhor eficiência de decomposição.

Em outro trabalho recente, Bizzi *et al.*¹⁴ propuseram o uso de oxigênio durante a decomposição de plantas em sistema fechado empregando radiação micro-ondas utilizando HNO_3 diluído no processo de decomposição. Foi feita a determinação de Al, Ca, K, Fe, Mg e Na por ICP OES. Foi possível observar que o ambiente fortemente oxidante, devido à presença de oxigênio, proporcionou uma melhor eficiência de decomposição, inclusive quando ácidos mais diluídos foram utilizados durante a decomposição. A pressão de oxigênio avaliada variou de 5 a 20 bar e a concentração de HNO_3 variou de 2 a 14 mol L^{-1} . Foi observado que com o uso de HNO_3 3 mol L^{-1} foi possível decompor 500 mg de amostra e os digeridos finais apresentaram teor ácido residual inferior a 45%. Além disso, o teor de carbono residual nas amostras foi inferior a 5%.

Ainda, Bizzi *et al.*¹³ demonstraram a eficiência da decomposição de leite em pó com ácidos diluídos em sistema fechado empregando radiação micro-ondas e frascos pressurizados com oxigênio. A determinação de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na e Zn foi feita por ICP OES e a determinação de Hg em sistema geração química de vapor acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (CVG-ICP-MS). Foi observado que HNO_3 2 mol L^{-1} foi suficiente para a completa decomposição da amostra, resultando em digeridos com teores de carbono inferiores a 2000 mg L^{-1} . A pressão de oxigênio neste caso foi de 7,5 bar, visto que há pressões inferiores foram observados teores de carbono mais elevados.

¹⁴ BIZZI, C. A. *et al.*; *Talanta* 83 (2011) 1324-1328.

¹³ BIZZI, C. A. *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 66 (2011) 394-398.

Com base nos trabalhos encontrados na literatura, métodos de decomposição por via úmida, apesar de bastante utilizados, ainda apresentam alguns inconvenientes em termos de eficiência de decomposição e das quantidades de reagentes utilizados, não sendo eficazes para matrizes mais complexas e com teor de matéria orgânica elevado. Nesse sentido, métodos de decomposição por combustão vem sendo propostos com o objetivo de suprir as principais desvantagens dos métodos de decomposição por via úmida. Os principais métodos de decomposição de amostras por combustão serão brevemente discutidos a seguir, onde a decomposição por FMIC será mais amplamente detalhada.

2.4 Decomposição por combustão

Métodos de decomposição envolvendo reações de combustão são, algumas vezes, mais efetivos para a conversão de carbono e hidrogênio presentes na matriz da amostra em seus respectivos produtos de oxidação. O preparo de amostras por combustão pode ser feito em sistemas abertos e fechados e representa um método adequado para amostras de difícil decomposição, resultando em soluções com mínimo teor de carbono residual.^{10,18,30,46}

De maneira geral, reações de combustão envolvem a presença de um oxidante e um combustível e resultam, principalmente, na conversão da matéria orgânica em CO₂ e H₂O, a partir de uma reação exotérmica complexa. Em sistemas fechados, a pressão e a temperatura são, em geral, dependentes da massa de amostra, disponibilidade de oxigênio, dimensões do frasco e velocidade da reação.

A decomposição por combustão apresenta como principal vantagem frente aos métodos de decomposição por via úmida, o uso de oxigênio como oxidante, o qual apresenta teores mínimos de contaminantes quando comparado aos ácidos inorgânicos normalmente utilizados na decomposição por via úmida.⁵⁸

¹⁰ BARIN, J. S. et. al. in Arruda, M. A. Z.; Trends in sample preparation, Nova science publishers, 2007.

¹⁸ CHEN, L. et. al.; *Trac-Trend. Anal. Chem.* 27 (2008) 151-158.

³⁰ GOUVEIA, S. T. et. al.; *J. Braz. Chem. Soc.* 11(2000) 261-265.

⁴⁶ MESKO, M. F. et. al.; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

⁵⁸ PEREIRA, J. S. F.; Dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2007.

2.4.1 Decomposição por combustão em sistema aberto

O método mais simples de decomposição de amostras orgânicas em sistemas abertos é a decomposição por via seca. A decomposição ocorre através da combustão da amostra em fornos do tipo mufla. A amostra é colocada em um cadinho, preferencialmente de platina e é, então, submetida a temperaturas de aproximadamente 500 °C pelo tempo necessário para que ocorra a combustão completa do material orgânico. Além dos cadinhos de platina, também podem ser utilizados cadinhos de porcelana e zircônio. A principal vantagem da decomposição por via seca é a possibilidade de utilizar massas elevadas de amostras, o que é útil principalmente em casos onde a concentração dos analitos é relativamente baixa.

Como a decomposição ocorre em sistema aberto e em temperaturas elevadas, uma desvantagem deste método é a possibilidade de perdas de elementos voláteis. Elementos como As, Cd, Hg, Pb, Se e Sn, além dos halogênios podem ser perdidos por volatilização. Pode-se minimizar este problema utilizando aditivos químicos, como por exemplo, nitratos e sulfatos. Estes compostos reagem com os analitos formando os correspondentes nitratos e sulfatos menos voláteis. Porém, a introdução destes aditivos químicos aumenta a possibilidade de contaminação.^{31,45}

Métodos de combustão menos suscetíveis a perdas de analitos por volatilização foram propostos na literatura, dentre eles a decomposição em baixa temperatura com plasma de oxigênio (*low temperature ashing*, LTA), onde a decomposição ocorre à temperatura inferior àquela utilizada na decomposição em mufla. Na decomposição empregando LTA é possível decompor a amostra a baixa temperatura através da utilização de um plasma que contém moléculas, íons e átomos de oxigênio em seu estado fundamental e excitado. Essas espécies são altamente oxidantes e, por isso, mesmo sob pressão relativamente baixa (entre 1 e 5 torr) é possível oxidar completamente a amostra.

³¹ JORHEM, L.; *Microchim. Acta.* 119 (1995) 211-218.

⁴⁵ MESKO, M. F.; Dissertação de mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2004.

2.4.1.1 Combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada

Os métodos de decomposição de amostra assistidos por radiação micro-ondas em sistemas abertos são rápidos e tem se mostrado eficientes para a decomposição de matrizes complexas, além da possibilidade de decomposição de massas de amostra superiores as utilizadas nos sistemas fechados (ver item 2.4.1). Em virtude disso, a decomposição por FMIC foi proposta recentemente na literatura, com o objetivo de unir as principais vantagens da decomposição por MIC com as vantagens da decomposição por FMAWD.⁴⁷

Uma das principais desvantagens da decomposição em fornos de micro-ondas com radiação focalizada é a necessidade de, na maioria das vezes, grandes volumes e misturas de reagentes. Neste contexto, a FMIC foi proposta pela primeira vez no trabalho de Mesko *et al.*⁴⁷ como alternativa às limitações de massa de amostra inerentes a decomposição por MIC e ao consumo excessivo de reagentes necessários na decomposição por FMAWD. A decomposição por FMIC foi proposta como método de decomposição para plantas e posterior determinação de Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Sr e Zn por ICP OES. Os resultados obtidos por FMIC foram comparados aos obtidos para a decomposição por FMAWD e por MAWD. Os autores observaram que os resultados obtidos para os três métodos de decomposição utilizados foram concordantes entre si. Cabe salientar que, na decomposição por FMIC, foi possível utilizar HNO_3 4 mol L^{-1} como solução absorvedora enquanto que na decomposição por FMAWD foi necessária a utilização de HNO_3 14 mol L^{-1} em combinação com H_2SO_4 e H_2O_2 . Massas de amostra superiores a 1 g puderam ser utilizadas, enquanto que na decomposição por MAWD apenas 500 mg de amostra foram decompostas, em função da pressão elevada atingida durante a decomposição.

No trabalho de Mesko *et al.*⁴⁷ algumas modificações foram, também, feitas e otimizadas para a decomposição por FMIC. O frasco de quartzo utilizado foi especialmente desenvolvido para permitir o fluxo contínuo de oxigênio, como mostra a Figura 1. Além disso, o suporte de quartzo também foi desenvolvido para FMIC, o qual apresenta ranhuras em toda a parte inferior para permitir o contato direto do oxigênio com a amostra. O condensador de ar foi substituído por um condensador

⁴⁷ MESKO, M. F. *et al.*; *Anal. Chem.* 82 (2010) 2155-2160.

de refluxo do tipo serpentina, para a melhor condensação dos vapores gerados durante a combustão. Ainda, a posição do suporte de quartzo no interior do frasco também foi otimizada de forma a permitir o posicionamento da amostra no ponto de maior incidência da radiação micro-ondas. Também foi avaliado o uso ou não de uma etapa de refluxo, logo após a combustão total da amostra. Os autores concluíram que uma etapa de refluxo de 5 minutos foi necessária para melhor absorção dos analitos.

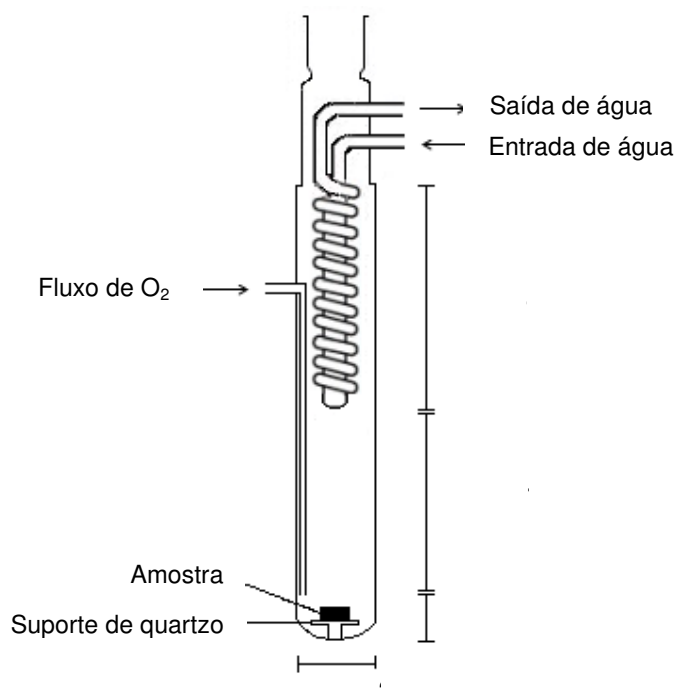


Figura 1. Frasco adaptado para a decomposição por FMIC (adaptado da referência 47).

Após as otimizações preliminares, foi feita a decomposição de *Peumus boldus* sp. por FMIC. Para isso, a amostra foi colocada sobre um disco de papel filtro umedecido com 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} , posicionado na base do suporte de quartzo. Este suporte foi inserido no frasco de quartzo e um fluxo contínuo de oxigênio foi adicionado ao frasco por um orifício lateral. A radiação micro-ondas foi aplicada apenas até a ignição, sendo interrompida imediatamente após o início da combustão. A vazão de oxigênio foi mantida mínima no momento da ignição, e aumentada logo após o início da combustão para sustentar a queima. Após a

⁴⁷ MESKO, M. F. et. al.; *Anal. Chem.* 82 (2010) 2155-2160.

combustão completa da amostra, a solução absorvedora foi adicionada ao frasco e seguiu-se a etapa de refluxo. Segundo os autores, a solução absorvedora não deve ser adicionada ao frasco antes do término da combustão pois pode ocorrer vaporização da solução umedecendo o papel filtro e a amostra, o que dificultará a queima.

Como proposto no trabalho de Mesko *et al*⁴⁷, a decomposição de plantas é possível mesmo com o uso de ácidos diluídos, obtendo-se soluções límpidas e com baixo teor residual ácido.⁴⁷ O baixo teor residual ácido é importante pois possibilita a determinação dos analitos sem a necessidade de diluição prévia da amostra, o que diminui o risco de contaminação. Ademais, é possível determinar elementos em baixas concentrações devido à massa elevada de amostra que pode ser decomposta, em comparação a decomposição em sistemas fechados.

2.4.2 Decomposição por combustão em sistema fechado

Os métodos de decomposição por combustão em sistemas fechados são representados, principalmente, por dois métodos clássicos: a bomba de combustão e o frasco de oxigênio (Schöniger). Recentemente, métodos empregando a radiação micro-ondas tem sido utilizados para diversas amostras.

No método da bomba de combustão, as amostras são decompostas no interior de um frasco de aço inoxidável, onde a amostra é inserida na forma de comprimido em contato com 2 eletrodos de platina. A passagem de corrente entre os eletrodos é responsável pela ignição. O frasco é preenchido com excesso de oxigênio para que ocorra a combustão da amostra. Os vapores gerados são, então, absorvidos no interior do próprio frasco em uma solução adequada, a qual é adicionada ao frasco juntamente com a amostra. A decomposição ocorre em, aproximadamente, 30 minutos, considerando a etapa de arrefecimento e absorção dos analitos.⁶⁷

Com o uso da bomba de combustão, os teores de carbono residual são consideravelmente inferiores aos obtidos nos métodos de decomposição por via úmida. Além disso, massas de amostra de até 1,5 g podem ser decompostas, o que

⁴⁷ MESKO, M. F. *et. al.*; *Anal. Chem.* 82 (2010) 2155-2160.

⁶⁷ SOUZA, G. B. *et. al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2195-2201.

permite a obtenção de baixos LDs. Entretanto, como desvantagens desse sistema, pode-se destacar a baixa frequência de análise, pois apenas uma amostra pode ser decomposta por ciclo de decomposição. Além disso, problemas de contaminação podem ocorrer durante o processo por contaminação em função das paredes do frasco e do eletrodo.

No sistema de combustão empregando frasco de oxigênio a amostra é confinada em um envoltório, normalmente de papel, o qual é suspenso no interior do frasco (normalmente um Erlenmeyer) contendo a solução absorvedora adequada. Uma das principais desvantagens desse método é a oxidação incompleta da amostra, que, em alguns casos, pode ocorrer em função da complexidade da matriz. Para contornar este problema, é possível o uso de aditivos para auxiliar no processo de combustão. Esses aditivos são misturados diretamente com a amostra, ou utilizados para impregnar o papel onde a amostra está envolta.³⁵ Adicionalmente, a massa de amostra que pode ser decomposta é relativamente baixa, sendo que para a decomposição de 1 g é necessário o uso de um frasco de, pelo menos, 2 L. A frequência de análise também é baixa, apesar de o procedimento ser mais rápido que a decomposição empregando a bomba de combustão.

2.4.2.1 Combustão iniciada por radiação micro-ondas

A decomposição por MIC envolve a combustão da matéria orgânica em frascos fechados, iniciada por radiação micro-ondas. Esse sistema permite a combinação das vantagens dos métodos clássicos de combustão, tais como do frasco de Schöniger e da bomba de combustão, com as principais vantagens dos métodos de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistemas fechados.^{25,59}

O método de decomposição por MIC foi inicialmente proposto por Barin¹¹ para a decomposição de produtos farmacêuticos e posterior determinação de metais e não metais. Neste trabalho, foi desenvolvido um suporte de quartzo, que foi posicionado na tampa do frasco de PFA, e onde a amostra foi inserida na forma de

³⁵ KRUG, J. F.; Métodos de preparo de amostras; 1ª Ed, Piracicaba, 2008.

²⁵ FLORES, E. M. M. *et. al.*; *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

⁵⁹ PEREIRA, J. S. F. *et. al.*; *Microchem. J.* 96 (2010) 4-11.

¹¹ BARIN, J. S.; Dissertação de mestrado, PPGCTF, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2003.

cápsulas feitas de papel cigarro gomado. Além disso, o suporte auxiliou na proteção da tampa do frasco contra as chamas geradas durante a combustão da amostra. O papel foi, então, umedecido com 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} , para promover a ignição da amostra. Posteriormente, 5 mL de HNO_3 foram adicionados aos frascos para promover a absorção dos analitos. O suporte de quartzo contendo a amostra foi, então, inserido no frasco e este foi pressurizado com 5 atm de oxigênio. Após, o frasco foi colocado no interior da cavidade do forno de micro-ondas e submetido à radiação micro-ondas durante 40 segundos a uma potência de 800 W. Os elementos foram determinados por F AAS e os resultados para os CRMs apresentaram concordância entre 95 a 107% para todos os elementos. O teor de carbono residual obtido para os digeridos foi de aproximadamente 0,8%.

Posteriormente, o método de decomposição por MIC foi adaptado para um forno de micro-ondas comercial equipado com frascos de quartzo, seguindo o procedimento proposto por Flores *et al.*²⁵ A MIC foi proposta para a decomposição de amostras de fígado bovino, rim de porco e leite desnatado e posterior determinação de Cd e Cu por GF AAS. A utilização de frascos de quartzo possibilita a decomposição em elevadas temperaturas, além de permitir a pressurização dos frascos com O_2 por meio da válvula utilizada para alívio de pressão nos procedimentos de decomposição por via úmida.

Posteriormente, Mesko *et al.*⁴⁶ utilizaram a MIC para decomposição de amostras de leite em pó e fígado bovino para determinação de Cu e Zn por F-AAS. Foram utilizados frascos comerciais para o preparo das amostras. Foram avaliados três tipos de suportes de quartzo, sobre o qual a amostra foi posteriormente colocada. O suporte mais adequado foi o que ficava suspenso na parte superior do frasco, pois, a presença de fendas na base do suporte de quartzo permite melhor contato da amostra com o oxigênio no interior do frasco. Ademais, a parte superior do suporte possui formato cônico permitindo a lavagem da base do suporte durante a etapa de refluxo. Foi avaliado o teor de carbono residual nos digeridos obtidos após a combustão e os valores encontrados foram inferiores a 0,4%. Foram obtidas concordâncias para Cu e Zn entre 93 e 96% e 95 e 104%, respectivamente.

No trabalho de Barin *et al.*⁹ a combustão iniciada por micro-ondas com tubo aquecido na chama (MIC-FF-AAS) foi proposta para análise direta de metais em

⁴⁶ MESKO, M. F. *et al.*; *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

⁹ BARIN, J. S. *et al.*; *Anal. Chem.* 80 (2008) 9369-9374.

plantas. Foi adaptado um forno de micro-ondas para a passagem de oxigênio pela cela de combustão (de vidro borossilicato) e posterior transporte dos produtos gerados da combustão para o tubo posicionado sobre a chama. Este tubo foi feito a partir de uma barra metálica e a distância entre o tubo e o queimador foi de 4 mm. A cela de combustão foi feita de borossilicato e o suporte para a amostra, de quartzo. Esta cela foi conectada a uma segunda cela de reação através de um conector de PTFE. Este segundo reator foi necessário para alívio da pressão, em caso de ocorrer aumento excessivo da mesma durante a combustão. O transporte dos produtos de reação da cela de combustão para o tubo sobre a chama foi feito através de um tubo de PTFE conectado a um tubo de quartzo. Para comparação dos resultados foi feita a decomposição de cerca de 300 mg de amostra por MAWD, utilizando 7 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} , 7 mL de HF e 1 mL de H_2O_2 30% (m/m). Os resultados obtidos para as amostras decompostas por MAWD foram concordantes com os resultados obtidos para MIC-FF-AAS, obtendo-se concordâncias entre 95 e 106%. Também foi feita a determinação de Cd e Pb por MIC-FF-AAS em CRMs e as concordâncias variaram de 94 a 105%.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentação

Para a decomposição das amostras por FMAWD e pelo sistema proposto (FMIC), foi utilizado um forno de micro-ondas com radiação focalizada (Star 2 plus system, modelo 906005, *CEM Corporation*, EUA, www.cem.com) com 2 cavidades e sistema de adição programada de reagentes. A Figura 2 mostra o forno de micro-ondas com radiação focalizada. Os frascos utilizados para a decomposição por FMAWD foram obtidos comercialmente. Para a decomposição por FMIC foram feitas modificações nos frascos, suportes e condensadores utilizados.



Figura 2. Forno de micro-ondas utilizado para decomposição por FMAWD e FMIC.

Os frascos e suportes utilizados no presente trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria. Foi necessário o desenvolvimento de frascos apropriados para a decomposição por FMIC a fim de

permitir a entrada de um fluxo contínuo de oxigênio, necessário para a combustão completa da amostra. Nesse sentido, todos os frascos de quartzo utilizados, apresentam um orifício lateral ao qual é conectada uma mangueira que permite a passagem de oxigênio, além de ranhuras na parte inferior para apoio do suporte de quartzo (Figura 3a).

Os suportes desenvolvidos apresentam forma cônica e aberturas em toda a parte inferior, as quais permitem o contato direto do oxigênio com a amostra (Figura 3b).

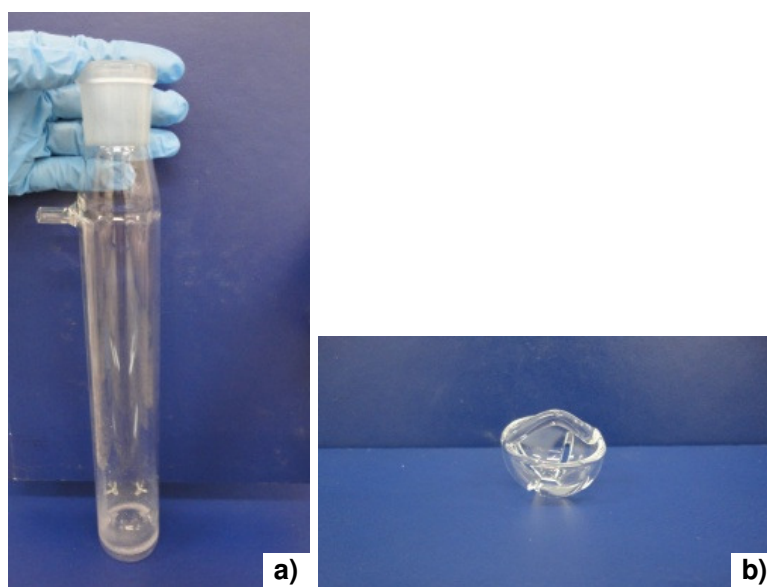


Figura 3. a) suporte de quartzo e b) frasco de quartzo especialmente desenvolvidos para FMIC.

Além das modificações nos frascos e suportes, os condensadores também foram substituídos. Condensadores de refluxo tipo serpentina, conforme mostra a Figura 4, foram utilizados em substituição aos condensadores de ar.



Figura 4. Condensador de refluxo tipo serpentina adaptado para FMIC.

Para a decomposição das amostras por MAWD e MIC foi utilizado um forno de micro-ondas (*Multiwave 3000 Microwave Sample Preparation System*, part number 719841, Áustria, www.anton-paar.com). O sistema é equipado com um rotor com capacidade para até 8 frascos. Esse sistema opera com condições máximas de potência, temperatura e pressão de 1400 W, 280 °C e 80 bar, respectivamente. Para a decomposição por MIC foram utilizados suportes e frascos de quartzo comerciais. Além disso, para a decomposição por via seca em mufla foi utilizado um forno mufla (modelo L0913, Jung[®], Brasil, www.jung.com.br) e cadinhos de platina previamente descontaminados.

Para a determinação dos analitos foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*PerkinElmer optima 4300 DV*) com vista axial, injetor de quartzo, nebulizador concêntrico de quartzo e câmara de nebulização ciclônica de vidro. O plasma foi gerado a partir de argônio (99,998% de pureza, White Martins, Brasil, www.whitemartins.com.br). As condições operacionais utilizadas para a determinação de Ba, Ca, Mn e Sr por ICP OES são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais para determinação de metais por ICP OES.

Parâmetro	
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1400
Vazão do argônio principal (L min ⁻¹)	15
Vazão do argônio auxiliar (L min ⁻¹)	0,2
Vazão do argônio do nebulizador (L min ⁻¹)	0,85
Velocidade da bomba peristáltica (mL min ⁻¹)	1,5
Comprimento de onda (nm)	
Ba II	233,57
Ca II	317,933
Mn II	257,610
Sr II	407,771

Para o preparo dos comprimidos das amostras utilizadas na decomposição por MIC e por FMIC foi utilizado uma prensa hidráulica de aço Specac (*Manual Hydraulic Press 15 ton*, Specac, Inglaterra, www.specac.com) com acessório de punção de 13 mm de espessura e corpo de aço de 13 mm de diâmetro, operando à pressão de 5 ton por 3 minutos.

Todos os procedimentos de pesagem foram feitos em balança analítica (modelo AY220, Shimadzu do Brasil, Brasil, www.shimadzu.com.br), com precisão de 0,001 g e capacidade máxima de 220 g.

As amostras foram moídas e homogeneizadas em um moinho criogênico (Spex Certiprep, modelo 6750, EUA, www.spexcsp.com) e secas em estufa (Nova Ética, modelo 400/2ND, Brasil, www.novaetica.com.br) a 80 °C.

Papéis filtro (Schleicher & Schüll, nº 5891, 90 mm de diâmetro, Alemanha) utilizados na decomposição por MIC e por FMIC, foram previamente descontaminados em banho de ultrassom (Ultrasonic Cleaner 1440) e secos em capela de fluxo laminar (Veco do Brasil, modelo CFLH 12, Brasil, www.veco.com.br).

Para a determinação de carbono residual foi utilizada uma sonda de ultrassom (Sonics and materials, Inc., modelo VCX 130 PB, EUA, www.sonics.com), operando a frequência de 20 kHz e potência de 130 W e equipada com *probe* de liga de titânio (Ti-6-Al-4V), de 3 mm de diâmetro e 113 mm de comprimento.

3.2 Reagentes

O HNO_3 p.a. (65%, 1,4 kg L^{-1} Merck, Alemanha, www.merck.de) utilizado para a decomposição das amostras por MAWD e por FMAWD e como solução absorvedora para a decomposição por MIC e por FMIC foi biodestilado em sistema de destilação abaixo do seu ponto de ebulição em destilador de quartzo (modelo duoPUR, *subboiling distillation system*, Milestone, Itália, www.milestonesci.com). Ácido sulfúrico p.a. (98%, 1,84 kg L^{-1} , Synth, Brasil, www.labsynth.com.br) e H_2O_2 50% m/m (Vetec, Brasil, www.vetecquimica.com.br), foram também utilizados nesse trabalho. Ainda, para a decomposição por via seca em mufla foi utilizado HCl (37%, 1,19 g/cm^3 , Merck, Alemanha, www.merck.de).

A água utilizada foi destilada e deionizada em coluna de troca iônica convencional e purificada em sistema Milli-Q[®] (Milli-Q[®] *Ultrapure Purification System, Gradient System, Millipore*, EUA, www.millipore.com).

Uma solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} foi preparada a partir da dissolução do sal (ACS, Merck, Brasil, www.merck.com.br) em água ultra pura, para utilização como iniciador de combustão, na decomposição por MIC e por FMIC. O preparo das soluções de calibração para a determinação do teor de carbono residual nas amostras foi feito a partir da dissolução de ácido cítrico p.a. (Vetec, Brasil, www.vetecquimica.com.br) em água purificada. Um padrão de ítrio (Assurance[®] Spex CertiPrep[®], EUA, www.spexcsp.com) foi utilizado como padrão interno nas amostras e soluções de referência para a determinação dos teores de carbono residual.

As soluções de referência utilizadas para a calibração do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado foram preparadas a partir da solução multi-elementar SCP33MS em HNO_3 5%. Nas decomposições por MIC e por FMIC foi utilizado oxigênio de alta pureza para pressurização dos copos (99,9991% White Martins, Brasil, www.whitemartins.com.br).

3.3 Amostras

Foram utilizadas folhas de *Origanum vulgare L.*, *Petroselinum sativum*, *Ocimum basilicum*, *Coriandrum sativum L.* e *Allium fistulosum*, as quais foram

obtidas no comércio local. Antes da decomposição, as amostras foram moídas em moinho criogênico e secas em estufa a 80 °C. As amostras foram então acondicionadas em frascos de polipropileno. Adicionalmente, materiais de referência certificados, obtidos da National Institute of Standards and Technology (NIST) para folhas de macieira (NIST 1515) e folhas de pessegueiro (NIST 1547) também foram utilizados neste trabalho.

3.4 Procedimentos de descontaminação

A vidraria utilizada neste trabalho foi previamente descontaminada por imersão em HNO₃ 10%. Após, toda a vidraria foi lavada com água purificada. Os frascos e os suportes de quartzo, utilizados para a decomposição por MAWD ou MIC, foram descontaminados com 6 mL HNO₃ 14 mol L⁻¹, seguindo o programa de aquecimento de 10 minutos a 1400 W e a temperatura de 280 °C, seguido por uma etapa de resfriamento de 20 minutos. Os frascos e suportes de quartzo utilizados na decomposição por FMAWD ou por FMIC foram descontaminados com HNO₃ concentrado p.a., seguindo o programa de aquecimento de 10 minutos a 120 °C com rampa de 2 minutos.

Para a decomposição por MIC e por FMIC foram utilizados discos de papel filtro, os quais foram descontaminados uma vez com água purificada em banho de ultrassom por 20 minutos e duas vezes com HNO₃ 10% (v/v), também em banho de ultrassom por 20 min. Após a etapa de descontaminação os papéis foram lavados com água purificada e secos em capela de fluxo laminar.

3.5 Decomposição das amostras

3.5.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado (MAWD)

A amostra de *Origanum vulgare L.* foi decomposta por MAWD para comparação dos resultados com a metodologia proposta (FMIC). Aproximadamente 500 mg de amostra foram pesados e colocados no interior dos frascos de quartzo, previamente descontaminados. Posteriormente, foram colocados 6 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹, os frascos foram fechados e fixados no rotor e este foi introduzido no interior da cavidade do forno de micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado é mostrado na Tabela 2. Após, as soluções foram transferidas para frascos de polipropileno e aferidas a 30 mL com água purificada.

Tabela 2. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição por MAWD.

Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)
1400	5	30
0	0	20

3.5.2 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas com radiação focalizada (FMAWD)

A decomposição de *Origanum vulgare L.* foi feita por FMAWD para comparação com os resultados obtidos por FMIC. A decomposição foi feita com aproximadamente 1 g de amostra e 10 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹ ou 4 mol L⁻¹. Ao final do programa, as amostras foram transferidas para frascos de polipropileno e aferidas a 50 mL. O programa de aquecimento está mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado na decomposição por FMAWD, utilizando HNO_3 14 mol L^{-1} e 4 mol L^{-1} .

Etapa	Rampa (min)	Tempo (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	1	2	80
2	2	4	100
3	1	10	120

Além disso, foi feita a decomposição de *Origanum vulgare L.* seguindo o método proposto pelo fabricante para a decomposição de plantas. Nesse caso, aproximadamente 1 g de amostra adicionada ao frasco de decomposição ao qual foram adicionados 12 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} e 2,5 mL de H_2SO_4 18 mol L^{-1} . Após 5 minutos, foram adicionados 2 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} . Após 5 minutos, foram adicionados mais 10 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} . Ao final, foram adicionados 10 mL de H_2O_2 50% (m/m) e a decomposição prosseguiu por mais 10 minutos. As soluções foram recolhidas em frascos de polipropileno e aferidas a 50 mL. A decomposição foi feita, também, sem adição de H_2SO_4 . O programa de aquecimento está mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de aquecimento utilizado na decomposição por FMAWD.

Etapa	Rampa (min)	Tempo (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	3	0	130
2	1	1	200
3	1	5	250
4	0	10	200

3.5.3 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

A amostra de *Origanum vulgare L.* foi decomposta por MIC para comparação dos resultados obtidos por FMIC. Primeiramente, foram preparados comprimidos de aproximadamente 500 mg da amostra. Para a decomposição, os comprimidos foram colocados sob o papel filtro umedecido com 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . Aos frascos de quartzo foram adicionados 6 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} . Em seguida, os suportes de quartzo foram inseridos no interior dos frascos, os quais foram fechados, colocados

no rotor, pressurizados com 20 bar de oxigênio e o rotor foi colocado no interior da cavidade do forno de micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado está mostrado na Tabela 5. A combustão ocorreu logo nos primeiros segundos de irradiação o que pode ser observado por um aumento imediato da pressão. Posteriormente, foi aplicada uma etapa de refluxo de 5 min para lavagem das paredes internas dos frascos, promovendo a recuperação quantitativa dos analitos. Após a etapa de resfriamento, as amostras foram recolhidas em frascos de polipropileno e o volume foi aferido a 30 mL com água purificada.

Tabela 5. Programa de aquecimento utilizado na decomposição por MIC.

Potência (W)	Rampa (min)	Tempo (min)
1400	0	5
0	0	20

3.5.4 Decomposição por via seca em mufla

Também para comparação dos resultados foi feita a decomposição da amostra de *Origanum vulgare L.* por via seca em forno mufla, seguindo o método oficial descrito pela AOAC⁵⁶ para decomposição de plantas. Foi pesado cerca de 1 g de amostra, na qual foi adicionada em cadinhos de platina. Os cadinhos contendo a amostra foram colocados em uma mufla a 500 °C por 2 h. Após resfriamento em dessecador adicionou-se cuidadosamente 4 mL de HNO₃ 7 mol L⁻¹ e o excesso foi evaporado em chapa de aquecimento a temperatura de 100-120 °C. O cadinho foi novamente levado a mufla a 500 °C por 1 h. Após resfriamento, o resíduo foi recuperado com 10 mL de HCl 6 mol L⁻¹. A solução foi transferida para frascos de polipropileno e o volume foi aferido a 50 mL com água purificada.

⁵⁶ OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS, 18^o Ed., 2005 – Plants, cap. 3, pg 4.

3.5.5 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada

As amostras de *Origanum vulgare L.*, *Petroselinum sativum*, *Ocimum basilicum*, *Coriandrum sativum L.* e *Allium fistulosum* foram decompostas por FMIC. Foram preparados comprimidos de aproximadamente 1 g, os quais foram inseridos na base do suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . Posteriormente, os suportes foram colocados no interior dos frascos de quartzo (sem solução absorvedora). Os frascos foram colocados no interior da cavidade do forno de micro-ondas e o conector para a passagem do fluxo de oxigênio foi colocado no orifício lateral do frasco. A vazão de oxigênio inicial foi mantida em 2 L min^{-1} e a radiação micro-ondas foi iniciada. Logo após a ignição a vazão de oxigênio foi elevada para 15 L min^{-1} e a radiação micro-ondas foi interrompida. Logo após a combustão completa, foram adicionados 10 mL de HNO_3 4 mol L^{-1} e executou-se o programa de aquecimento (Tabela 6) para refluxo da solução absorvedora. A sequência de etapas do procedimento para decomposição por FMIC está mostrado na Figura 5.

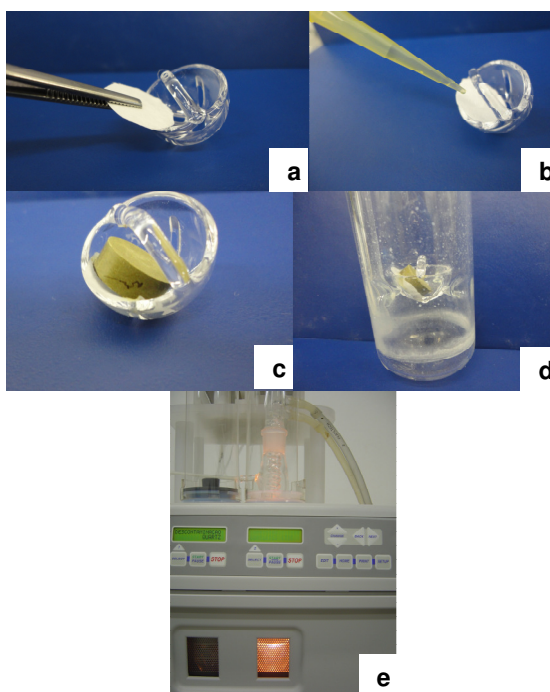


Figura 5. Procedimento utilizado para a decomposição por FMIC. a) inserção do disco de papel filtro no suporte de quartzo; b) adição de 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} ao papel; c) amostra adicionada ao suporte; d) frasco contendo suporte com amostra; e) início do processo de combustão.

Tabela 6. Programa de aquecimento utilizado na decomposição por FMIC.

Estágio	Rampa (min)	Tempo (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	1	5	120
0	0	20	0

É importante salientar que é necessário que o ácido seja adicionado após o término da combustão, pois, como o suporte é posicionado próximo a parte inferior do frasco, o ácido pode umedecer o papel filtro e a queima pode não ocorrer. Além disso, é importante que a vazão inicial de oxigênio não seja superior a 2 mL min^{-1} , pois isto poderia promover a evaporação do auxiliar de combustão (NH_4NO_3) que umedece o papel filtro, o que também prejudicaria a queima da amostra.

3.6 Otimização de parâmetros relacionados à combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada

3.6.1 Concentração da solução absorvedora

A amostra de *Origanum vulgare L.* foi utilizada para a otimização da solução absorvedora para FMIC. Foi avaliado o uso de HNO₃ em diferentes concentrações; 1, 4, 7 e 14 mol L⁻¹. Os digeridos foram quantificados e os resultados foram comparados com os obtidos utilizando a decomposição com HNO₃ 14 mol L⁻¹ por MAWD.

3.6.2 Vazão de oxigênio

A otimização da vazão máxima de oxigênio que pode ser utilizada foi avaliada em 3, 5, 7, 9, 11, 13 e 15 L min⁻¹. A vazão mínima necessária para a ignição foi mantida em 2 L min⁻¹, de acordo com o trabalho de Mesko *et al*⁴⁷.

3.7 Determinação do teor de carbono residual

A determinação do teor de carbono residual nas amostras decompostas por FMAWD, MAWD, MIC e FMIC foi feita por ICP OES. Os comprimentos de onda utilizados foram 193,091 nm e 247,856 nm. Foi adicionado ítrio como padrão interno, para amostras e padrões, com concentração final de 1 mg L⁻¹, sendo este monitorado no comprimento de onda 371,031 nm. Amostras e soluções de referência foram submetidas à aplicação de ultrassom para remoção do CO₂, durante 3 min, imediatamente antes da determinação de carbono residual.

O fluxograma da Figura 6 mostra os métodos de preparo de amostra avaliados no presente trabalho os quais serão discutidos na seção que segue.

⁴⁷ MESKO, M. F. *et. al.*; *Anal. Chem.* 82 (2010) 2155-2160.

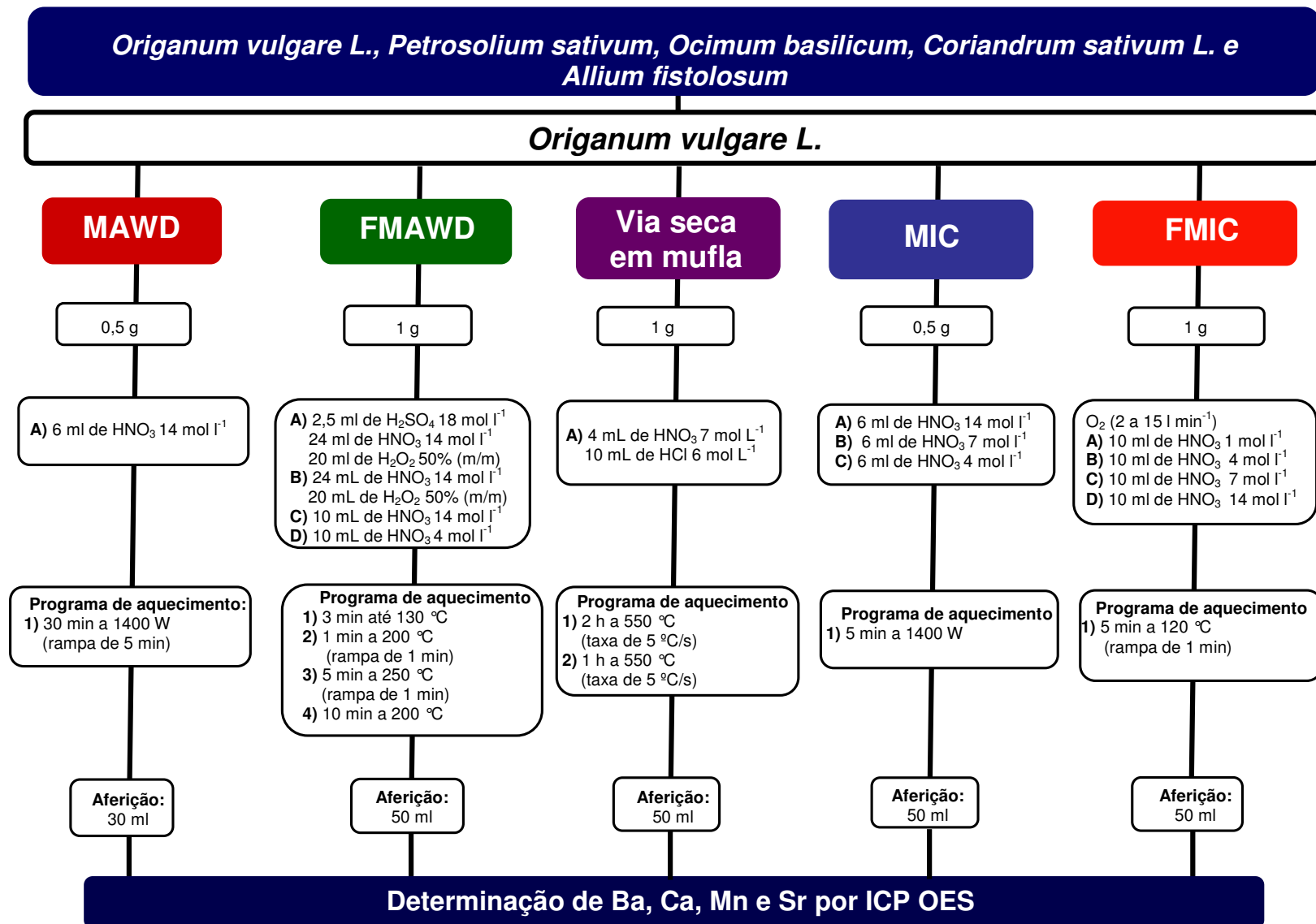


Figura 6. Esquema simplificado dos métodos de preparo de amostras avaliados no presente trabalho.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Métodos de decomposição

4.1.1 Decomposição assistida por micro-ondas em sistema fechado (MAWD)

A decomposição de *Origanum vulgare L.* por MAWD foi feita utilizando diferentes concentrações de HNO_3 : 4, 7 e 14 mol L^{-1} , para 500 mg de amostra. Os digeridos finais, para as diferentes concentrações avaliadas, apresentaram solução límpida e sem partículas dispersas, como pode ser observado na Figura 7. Os resultados obtidos para Ba, Ca, Mn e Sr após determinação por ICP OES não apresentaram diferença estatística (ANOVA, $p > 0,05$) significativa para as três concentrações avaliadas (Tabela 7).

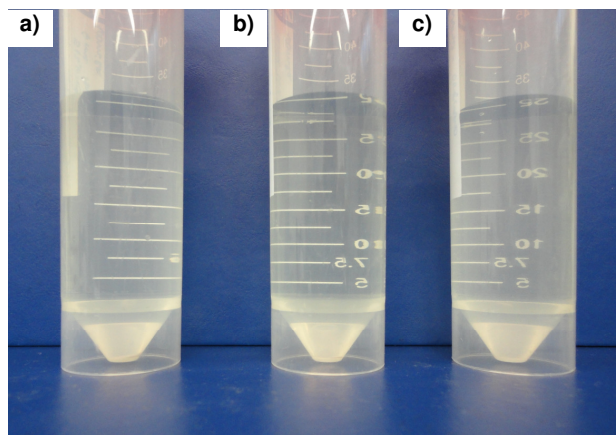


Figura 7. Soluções obtidas após a decomposição de 500 mg de *Origanum vulgare L.* por MAWD, utilizando: a) HNO_3 4 mol L^{-1} , b) HNO_3 7 mol L^{-1} e c) HNO_3 14 mol L^{-1} .

Tabela 7. Resultados obtidos para a determinação de metais na amostra de *Origanum vulgare L.*, após decomposição por MAWD e determinação por ICP OES (média \pm desvio-padrão, n=3).

Elementos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentração de HNO_3 , mol L^{-1}		
	4	7	14
Ba	13,4 \pm 1,3	10,6 \pm 1,9	10,7 \pm 2,7
Ca	11474 \pm 197	11541 \pm 156	11690 \pm 240
Mn	58,7 \pm 6,3	58,4 \pm 7,2	59,0 \pm 8,1
Sr	38,8 \pm 1,5	37,4 \pm 1,5	36,9 \pm 1,2

A decomposição por via úmida em sistemas fechados é, normalmente, mais eficiente em relação à decomposição por via úmida em sistemas abertos em virtude da pressão mais elevada durante a decomposição. Em sistemas utilizando radiação micro-ondas, a pressão pode chegar até 80 bar, dependendo da matriz da amostra, dos reagentes utilizados e do programa de aquecimento. Além disso, o aumento da pressão eleva a temperatura de ebulição do ácido e a decomposição da amostra é, ainda, eficiente mesmo utilizando HNO_3 diluído como reagente. Isto pode ser observado para a decomposição de *Origanum vulgare L.* utilizando HNO_3 4 mol L^{-1} . Porém, muitas vezes é necessário o uso de ácidos concentrados para que a decomposição seja completa e, ainda assim, para algumas amostras a decomposição completa não é possível.²⁷

4.1.2 Decomposição assistida por micro-ondas com radiação focalizada (FMAWD)

A decomposição por FMAWD também foi feita para a comparação com os resultados obtidos pelo método de decomposição proposto. Para isso, foi utilizado o programa de aquecimento proposto pelo fabricante, conforme descrito na seção 3.5.2 (Materiais e Métodos) e as soluções obtidas são mostradas na Figura 8. O mesmo método de decomposição foi repetido utilizando apenas a mistura de HNO_3

²⁷ FLORIAN, D. *et al.*; *Anal. Chem.* 73 (2001) 1515-1520.

(14 mol L⁻¹) e H₂O₂ 30% m/m, com o objetivo de verificar a eficiência de decomposição sem o uso do H₂SO₄.

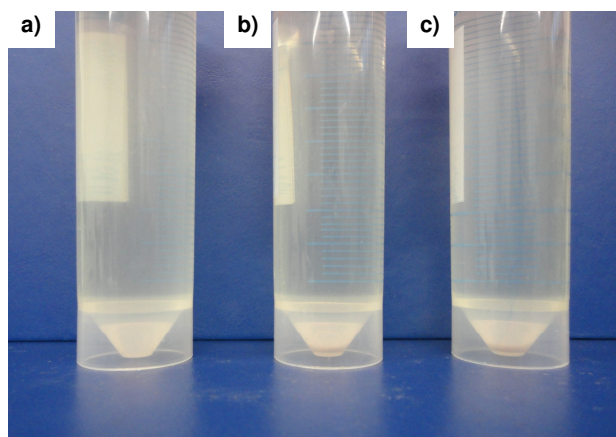


Figura 8. Soluções obtidas após a decomposição de 1 g de *Origanum vulgare* L. por FMAWD, utilizando: a) HNO₃ 4 mol L⁻¹, b) HNO₃ 7 mol L⁻¹ e c) HNO₃ 14 mol L⁻¹.

A decomposição foi repetida, também, utilizando apenas HNO₃ nas concentrações de 14 mol L⁻¹ e 4 mol L⁻¹ (sem H₂O₂), com o objetivo de diminuir o consumo de reagentes e, conseqüentemente, os resíduos gerados durante a decomposição. Ao final da decomposição, os digeridos apresentaram coloração amarelada intensa, como pode ser observado na Figura 9.

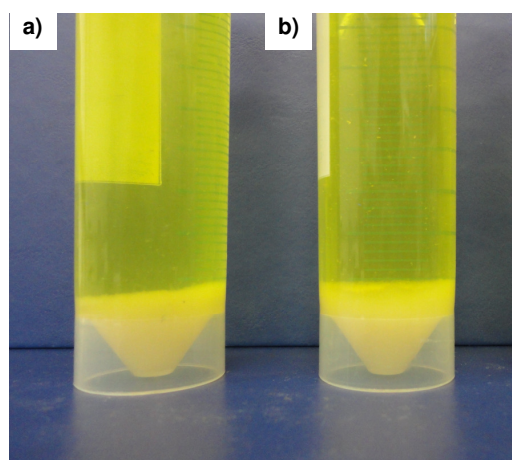


Figura 9. Soluções obtidas após a decomposição de 1 g de *Origanum vulgare* L. por FMAWD, utilizando: a) HNO₃ 4 mol L⁻¹ e b) HNO₃ 14 mol L⁻¹.

Os resultados da determinação de Ba, Ca, Mn e Sr por ICP OES são mostrados na Tabela 8. Foi observada diferença estatística (ANOVA $p > 0,05$) entre as quatro misturas ácidas avaliadas: (i) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, (ii) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, (iii) HNO_3 14 mol L^{-1} e (iv) HNO_3 4 mol L^{-1} . Os resultados obtidos para a decomposição utilizando a mistura de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, com ou sem H_2SO_4 , foram superiores aos resultados obtidos para as decomposições utilizando apenas HNO_3 (14 e 4 mol L^{-1}). Por esta razão, os resultados obtidos com o uso da mistura $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ foram utilizados para comparação com os resultados obtidos para os demais métodos de decomposição. Paralelamente, foi feita a comparação estatística (teste t , $p > 0,05$) entre os resultados obtidos para a decomposição com HNO_3 14 mol L^{-1} e 4 mol L^{-1} e, também, foi feita a comparação entre os resultados obtidos para a decomposição com as misturas $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, as quais não apresentaram diferenças estatísticas significativas entre si.

O fato de, os resultados obtidos para a decomposição utilizando H_2SO_4 serem superiores aos resultados obtidos para a decomposição utilizando apenas HNO_3 pode ser explicado, pois, o uso de H_2SO_4 melhora a eficiência de decomposição nos sistemas abertos, por promover um aumento na temperatura durante a decomposição. Como os sistemas abertos operam à pressão atmosférica, a temperatura é limitada em função do ponto de ebulição do ácido utilizado como reagente. Como o ponto de ebulição do H_2SO_4 é superior ao do HNO_3 (335 °C e 120 °C, respectivamente), este promove o aumento da temperatura do sistema, auxiliando na decomposição da amostra.

Como pode ser observado para os resultados obtidos para as diferentes decomposições, o uso de H_2O_2 juntamente com HNO_3 promoveu uma decomposição tão eficiente quando com o uso de H_2SO_4 . Isso pode ser observado, também, visualmente. Isso mostra que o poder oxidante do HNO_3 é elevado pela presença do H_2O_2 , o que leva a melhoria na eficiência de decomposição. Isto pode ser considerado vantajoso em termos de minimização de consumo de reagentes, além de permitir menor geração de resíduos e menores possibilidades de interferência na etapa de medição, visto que o produto de degradação do H_2O_2 é principalmente H_2O .

Tabela 8. Concentração de Ba, Ca, Mn e Sr em *Origanum vulgare L.* após decomposição por FMAWD utilizando diferentes combinações de reagentes (média \pm desvio padrão, n = 3).

Elementos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Composição da mistura ácida			
	HNO_3 4 mol L^{-1}	HNO_3 14 mol L^{-1}	HNO_3 14 mol L^{-1} + H_2SO_4 + H_2O_2 50%	HNO_3 14 mol L^{-1} + H_2O_2 50%
Ba	7,80 \pm 1,27	8,49 \pm 1,37	11,6 \pm 1,2	11,1 \pm 1,8
Ca	9210 \pm 365	11016 \pm 44	10628 \pm 123	11254 \pm 287
Mn	42,5 \pm 6,3	52,3 \pm 1,3	50,0 \pm 3,0	49,6 \pm 6,7
Sr	32,8 \pm 1,5	33,9 \pm 3,1	33,2 \pm 1,4	32,4 \pm 1,1

4.1.3 Combustão iniciada por radiação micro-ondas em sistema fechado (MIC)

Para comparação dos resultados, a amostra de *Origanum vulgare L.* foi decomposta por MIC, segundo descrito na seção 3.5.3 (Materiais e Métodos). Da mesma forma como foi feita a avaliação por MAWD, foram avaliadas diferentes concentrações de HNO_3 (4, 7 e 14 mol L^{-1}) como solução absorvedora para MIC.

Após a decomposição, foram obtidas soluções límpidas para todas as concentrações da solução avaliadas e não foram observadas partículas dispersas ou depositadas na parte inferior dos frascos após a decomposição, como mostra a Figura 10. A determinação dos analitos foi feita por ICP OES e os resultados estão apresentados na Tabela 9.

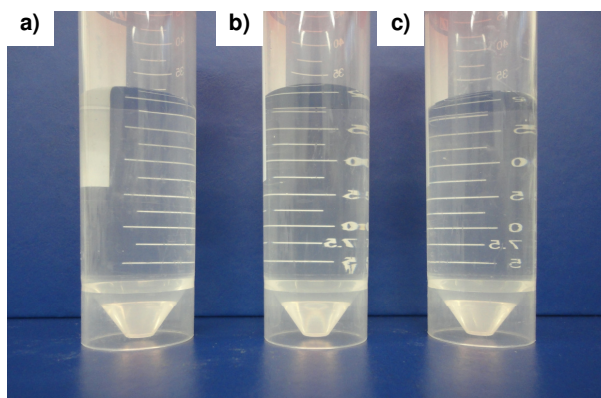


Figura 10. Soluções obtidas após a decomposição de 500 mg de *Origanum vulgare L.* por MIC, utilizando: a) HNO_3 4 mol L^{-1} , b) HNO_3 7 mol L^{-1} e c) HNO_3 14 mol L^{-1} .

Tabela 9. Concentração de Ba, Ca, Mn e Sr em *Origanum vulgare L.* após decomposição por MIC e determinação por ICP OES (média \pm desvio padrão, n = 3).

Elementos	Concentração da solução absorvedora (HNO ₃ , mol L ⁻¹)		
	4	7	14
Ba	12,0 \pm 3,3	13,1 \pm 1,5	10,7 \pm 0,12
Ca	10471 \pm 1102	10945 \pm 458	10028 \pm 1274
Mn	48,9 \pm 5,5	50,2 \pm 7,5	44,0 \pm 8,7
Sr	34,2 \pm 3,5	35,8 \pm 1,7	34,4 \pm 1,5

Como pode ser observado não houve diferenças estatísticas nos resultados encontrados para as diferentes concentrações de HNO₃ estudadas.

Os métodos de combustão em sistemas fechados, assistidos ou não por radiação micro-ondas, apresentam vantagens em relação aos métodos de decomposição por via úmida. Geralmente, amostras de difícil decomposição são completamente decompostas e é possível o uso de soluções diluídas para absorção dos analitos, o que minimiza a geração de resíduos e adéqua o método de decomposição às premissas da química verde.

4.1.4 Decomposição por via seca em mufla

A decomposição por via seca é o método oficial para decomposição de plantas para posterior determinação de metais, de acordo com a AOAC. Por esta razão, a decomposição por via seca em mufla foi feita para a comparação com os resultados obtidos por FMIC.

Aparentemente, foi possível a decomposição completa da amostra de *Origanum vulgare L.* Na Figura 11 podem ser observadas as soluções obtidas após a decomposição. Os resultados da determinação de metais por ICP OES são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Concentração de Ba, Ca, Mn e Sr em *Origanum vulgare L.* após decomposição por via seca em forno mufla, por MAWD e por FMAWD (média \pm desvio padrão, n = 3).

Elementos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Via seca em mufla	MAWD	FMAWD
Ba	10,1 \pm 1,2	10,7 \pm 2,7	11,1 \pm 1,8
Ca	11118 \pm 36	11690 \pm 240	11254 \pm 287
Mn	51,7 \pm 1,1	59,0 \pm 8,1	49,6 \pm 6,7
Sr	34,1 \pm 1,2	36,9 \pm 1,2	32,4 \pm 1,1

Como pode ser observado, os resultados obtidos após a decomposição por via seca em mufla não apresentaram diferença estatística significativa (ANOVA, $p > 0,05$) em relação aos resultados obtidos por MAWD e FMAWD.

Uma das principais vantagens da decomposição por via seca é a possibilidade do uso de massas de amostra elevadas, por ser um sistema aberto. Porém, este método de decomposição é moroso, o que dificulta seu uso para análise de rotina. Além disso, a decomposição em mufla normalmente, requer o uso de reagentes concentrados e, ainda, muitas vezes a mistura de ácidos, como HNO_3 e HCl para a solubilização do resíduo.

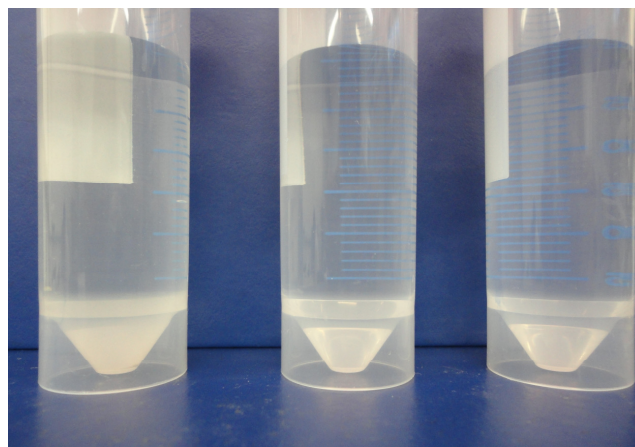


Figura 11. Soluções obtidas após decomposição de 1 g de *Origanum vulgare L.* por via seca em mufla.

4.2 Otimização dos parâmetros relacionados à combustão iniciada por micro-ondas com radiação focalizada

4.2.1 Otimização da solução absorvedora

O uso de HNO_3 como solução absorvedora para FMIC foi avaliado em diferentes concentrações, de 1, 4, 7 e 14 mol L^{-1} . Os valores obtidos por MAWD foram utilizados como referência para a avaliação dos resultados obtidos para as diferentes soluções absorvedoras. As concordâncias obtidas para cada analito estão mostradas na Figura 12.

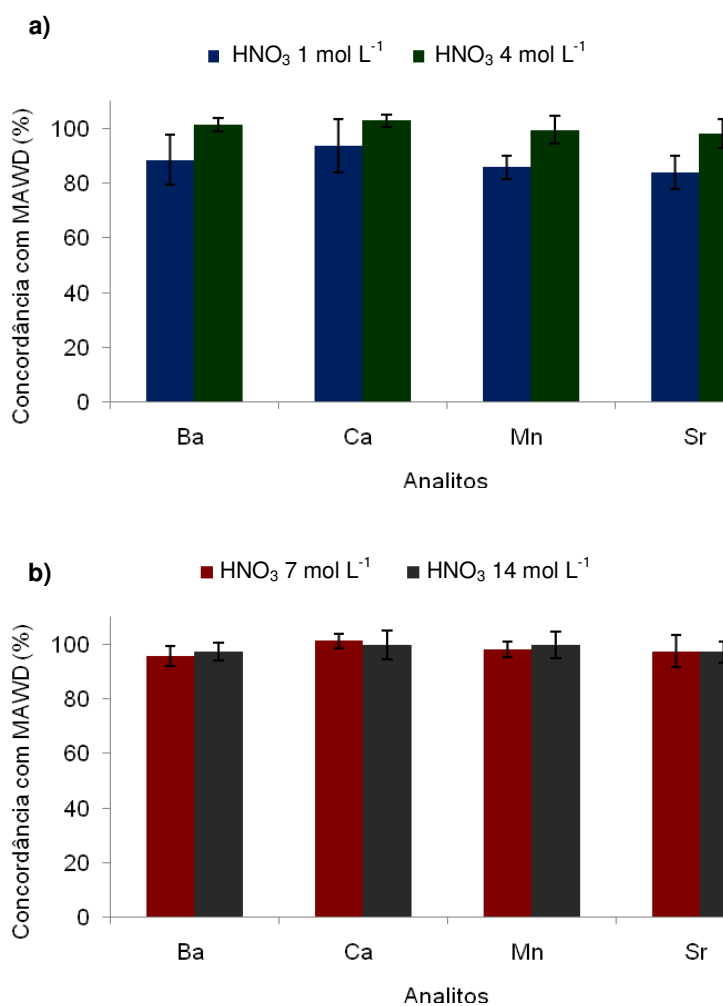


Figura 12. Concordâncias obtidas para os analitos após decomposição de 1 g de *Origanum vulgare* L. por FMIC, em relação a decomposição por MAWD, onde: a) HNO_3 1 e 4 mol L^{-1} e b) HNO_3 7 e 14 mol L^{-1} .

Como pode ser observado, quando foi utilizado HNO_3 1 mol L^{-1} como solução absorvedora os valores obtidos por FMIC foram inferiores aos valores obtidos por MAWD. A partir da concentração 4 mol L^{-1} os resultados foram concordantes com aqueles obtidos após decomposição por MAWD para todos os analitos. Assim, para minimizar resíduos gerados na decomposição e a adequabilidade do teor residual ácido das soluções com a técnica de determinação, HNO_3 4 mol L^{-1} foi escolhido para a decomposição das amostras.

4.2.2 Otimização da vazão de oxigênio

A eficiência da decomposição por FMIC depende, dentre outros fatores, da vazão de oxigênio utilizada para sustentar a combustão após a ignição. Além disso, é necessário que seja mantida uma vazão mínima para que a combustão ocorra, de modo que após a ignição esta vazão deve ser aumentada para que a combustão se sustente. Por esta razão, foi feita a otimização das vazões máxima e mínima de oxigênio necessárias para a combustão, utilizando, aproximadamente, 1 g de *Origanum vulgare L.* A vazão mínima de oxigênio para ignição foi mantida em 2 L min^{-1} pois foi observado que para vazões inferiores a queima não ocorria. A vazão máxima de oxigênio foi otimizada na faixa de 3 a 15 L min^{-1} em função do teor de carbono da solução digerida. Os resultados podem ser visualizados na Figura 13.

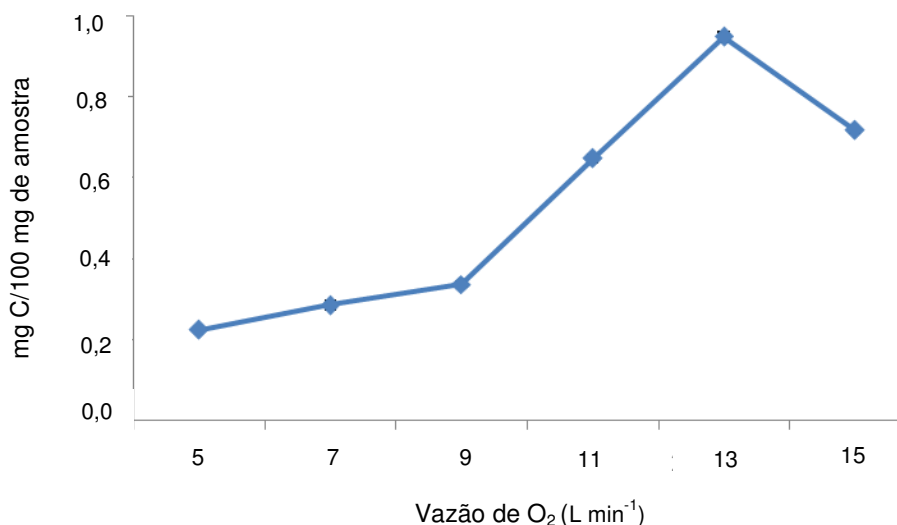


Figura 13. Teor de carbono residual na amostra de *Origanum vulgare* L. após decomposição por FMIC em função da vazão de oxigênio (média \pm desvio padrão, n = 3).

Quando a vazão de oxigênio utilizada foi de 3 L min⁻¹ a combustão não ocorreu. Como pode ser observado, utilizando-se vazões de oxigênio entre 5 e 9 L min⁻¹ os valores de carbono residual foram praticamente constantes. A partir de 11 L min⁻¹, foi observado aumento no teor de carbono residual até a vazão de 13 L min⁻¹. Quando 15 L min⁻¹ foi utilizado, o teor de carbono residual caiu em relação as vazões de 11 e 13 L min⁻¹. Mesmo com o teor de carbono residual para a vazão de 15 L min⁻¹ superior ao obtido para as vazões menores (5, 7 e 9 L min⁻¹), visualmente pode ser observado que a solução obtida para a vazão de 15 L min⁻¹ ficou mais límpida em relação às demais, não apresentando partículas dispersas. Isto pode ser explicado, considerando o constante fluxo de oxigênio adicionado ao frasco durante todo o tempo de combustão que, além de proporcionar um ambiente oxidante favorável, também promove o resfriamento do frasco. Por esta razão, para que a decomposição seja completa, é necessário que o aumento da temperatura provocado pela combustão da amostra seja superior ao resfriamento provocado pelo próprio oxigênio, caso contrário a combustão é incompleta. Por esta razão a vazão de 15 L min⁻¹ foi escolhida como vazão máxima de oxigênio utilizada durante a decomposição por FMIC.

O oxigênio é um dos principais fatores envolvidos no processo de combustão, fornecendo ambiente oxidante favorável a combustão das amostras. Por esta razão,

é esperado que, aumentando a vazão de oxigênio e, conseqüentemente, tornando o ambiente mais oxidante, a decomposição seja mais eficiente. Porém, não houve variação significativa no teor de carbono residual para as vazões menores em relação às maiores. Além disso, para a vazão de 15 L min⁻¹ o teor de carbono residual foi inferior ao obtido com as vazões menores.

A vazão de oxigênio foi, também, relacionada com o tempo de duração da combustão. Foi observado que o tempo de ignição permaneceu praticamente inalterado para todas as vazões avaliadas e o tempo de duração da combustão permaneceu próximo a 4 min, não ocorrendo variações significativas.

4.3 Combustão iniciada micro-ondas com radiação focalizada para a decomposição de condimentos de origem vegetal

Após a otimização dos parâmetros necessários para decomposição por FMIC, as amostras de *Origanum vulgare L.*, *Petroselinum sativum*, *Ocimum basilicum*, *Coriandrum sativum L.* e *Allium fistulosum* foram decompostas seguindo o programa de aquecimento descrito na seção 3.7 (Materiais e Métodos) e empregando as condições otimizadas descritas na seção 4.2 deste capítulo. Os resultados obtidos para Ba, Ca, Mn e Sr após as decomposições podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11. Concentração de Ba, Ca, Mn e Sr em *Origanum vulgare L.*, *Petroselinum sativum*, *Ocimum basilicum*, *Coriandrum sativum L.* e *Allium fistulosum* após decomposição por FMIC, utilizando HNO₃ 4 mol L⁻¹ (média ± desvia padrão, n=3).

Amostras	Elementos (µg g ⁻¹)			
	Ba	Ca	Mn	Sr
<i>Origanum vulgare L.</i>	11,5 ± 0,1	10970 ± 440	50,1 ± 1,6	35,1 ± 1,8
<i>Petroselinum sativum</i>	79,0 ± 3,5	8870 ± 380	63,8 ± 2,9	84,8 ± 3,6
<i>Ocimum basilicum</i>	27,4 ± 0,4	23760 ± 1750	73,3 ± 1,9	185 ± 4
<i>Coriandrum sativum L.</i>	13,4 ± 0,4	12200 ± 700	45,3 ± 1,1	90,8 ± 1,3
<i>Allium fistulosum</i>	24,6 ± 1,4	9490 ± 470	50,1 ± 2,6	35,1 ± 1,8

A decomposição de dois CRMs por FMIC foi feita: NIST 1515 (*Apple leaves*) e NIST 1547 (*Peach leaves*). As condições utilizadas para a decomposição foram as mesmas utilizadas para as amostras. A massa de CRM utilizada para preparar os comprimidos foi de aproximadamente 500 mg. Como pode ser observado na Tabela 12, os resultados obtidos para FMIC foram concordantes com os valores certificados, utilizando HNO_3 4 mol L^{-1} durante a etapa de refluxo. As concordâncias obtidas ficaram entre 97 e 103% para todos os analitos nos dois CRMs.

Tabela 12. Concentração de Ba, Ca, Mn e Sr em CRMs após decomposição por FMIC (média \pm desvio padrão, n=3).

CRM	Elemento	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	FMIC ($\mu\text{g g}^{-1}$)
NIST 1515	Ba	49 \pm 2	48,3 \pm 1,8
	Ca	15260 \pm 150	15290 \pm 520
	Mn	52,8 \pm 1,9	54 \pm 3
	Sr	24,3 \pm 0,9	25 \pm 2
NIST 1547	Ba	124 \pm 4	126 \pm 4
	Ca	15600 \pm 200	15500 \pm 400
	Mn	98 \pm 3	96,8 \pm 3,2
	Sr	53 \pm 4	54,6 \pm 2,0

4.4 Comparação dos resultados obtidos para os diferentes métodos de decomposição avaliados para condimentos de origem vegetal

Os resultados obtidos para a amostra de *Origanum vulgare L.* após a decomposição por FMIC foram comparados com os resultados obtidos após decomposição por MIC, por MAWD, por via seca e por FMAWD. Os resultados estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Comparação dos resultados obtidos para a decomposição de *Origanum vulgare L.* por MIC, MAWD, FMIC e via seca (média \pm desvio-padrão, n=3).

Elementos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Método de decomposição				
	MIC ^a	MAWD ^a	Via seca ^b	FMAWD ^c	FMIC ^d
Ba	10,7 \pm 1,1	10,7 \pm 2,7	10,1 \pm 1,2	11,6 \pm 1,2	11,5 \pm 1,1
Ca	10028 \pm 1274	11690 \pm 240	11118 \pm 36	10628 \pm 123	10931 \pm 454
Mn	44,0 \pm 8,7	49,0 \pm 8,1	51,7 \pm 1,1	50,0 \pm 3,0	50,1 \pm 2,5
Sr	34,4 \pm 1,5	36,9 \pm 1,2	34,1 \pm 1,2	33,2 \pm 1,4	35,1 \pm 1,8

^a HNO₃ 14 mol L⁻¹; ^b HNO₃ 7 mol L⁻¹ + HCl 6 mol L⁻¹; ^c HNO₃ 14 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 18 mol L⁻¹ + H₂O₂ 30% v/v e ^d HNO₃ 4 mol L⁻¹

Os resultados obtidos para FMIC não apresentaram diferença estatística (ANOVA, $p > 0,05$) quando comparados com os resultados obtidos para os outros métodos de decomposição utilizados, mesmo com o uso de HNO₃ 4 mol L⁻¹.

Também foi feita a comparação dos limites de detecção (LDs) e quantificação (LQs) obtidos para os diferentes métodos de preparo de amostras. Os valores podem ser observados na Tabela 14.

Tabela 14. Comparação dos LDs e LQs obtidos para MIC, MAWD, FMAWD e FMIC (valores em $\mu\text{g g}^{-1}$).

Elementos		Métodos de decomposição					
		MIC ^a	MAWD ^a	FMAWD ^a	FMAWD ^c	FMAWD ^d	FMIC ^b
LDs	Ba	0,009	0,010	0,174	0,370	0,237	0,011
	Ca	2,51	0,058	0,551	6,03	17,9	1,01
	Mn	0,024	0,016	0,042	0,101	0,106	0,023
	Sr	0,012	0,020	0,018	0,592	0,673	0,010
LQs	Ba	0,031	0,033	0,205	0,743	0,281	0,033
	Ca	7,5	0,195	1,12	12,2	21,4	3,01
	Mn	0,072	0,032	0,085	0,400	0,265	0,069
	Sr	0,036	0,060	0,054	1,32	1,65	0,030

^a HNO₃ 14 mol L⁻¹, ^b HNO₃ 4 mol L⁻¹, ^c HNO₃ 14 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 18 mol L⁻¹ + H₂O₂ 30% e ^d HNO₃ 14 mol L⁻¹ + H₂O₂ 30%

Como pode ser observado, os valores de LD e LQ para FMIC foram sempre inferiores aos obtidos para a decomposição por via úmida, tanto em sistemas

abertos quanto em sistemas fechados. Apenas os valores obtidos para a decomposição por MIC foram próximos aos valores obtidos para FMIC. A massa de amostra para FMIC é de aproximadamente 1 g, enquanto que a decomposição em sistema fechado, por via úmida ou por combustão, utiliza no máximo 500 mg, o que leva aos menores LDs, apesar de tratar-se de um sistema aberto onde há maior risco de contaminação. Além disso, é importante destacar que, em relação a decomposição por FMAWD a decomposição por FMIC, utiliza HNO_3 4 mol L^{-1} como solução absorvedora, o que é vantajoso no que se refere ao menor consumo de reagentes.

4.5 Determinação do teor de carbono residual em *Origanum vulgare L.*

Anteriormente a determinação de carbono residual nas amostras decompostas pelos diferentes métodos de preparo de amostra, foi preciso fazer a otimização do tempo de aplicação de ultrassom necessário para a remoção total de CO_2 das soluções. É importante assegurar que todo CO_2 dissolvido seja removido antes da determinação de carbono para evitar interferências na técnica de determinação.

Primeiramente foi feita a otimização do tempo de aplicação de ultrassom entre 30 e 210 s. Conforme pode ser observado na Figura 14, a melhor condição foi obtida utilizando-se 180 s. Por isso, este tempo foi aplicado para remoção de CO_2 das amostras e soluções de referência, imediatamente antes da determinação de carbono residual.

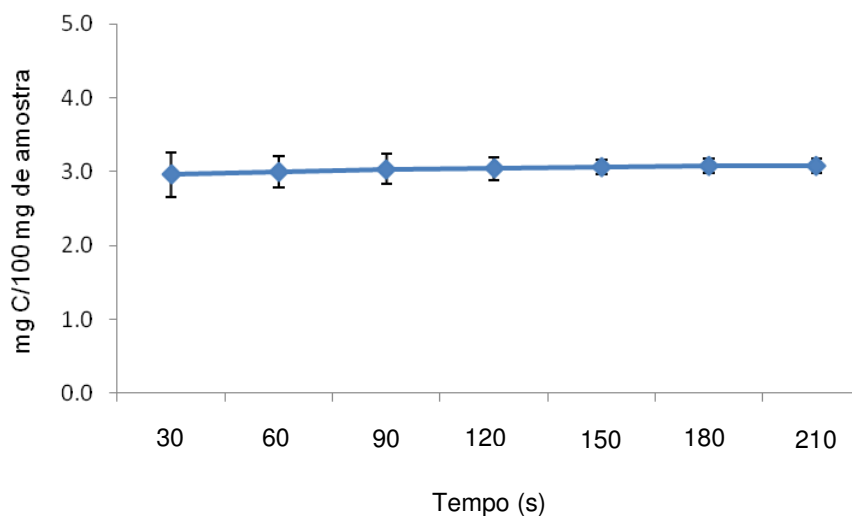


Figura 14. Teor de carbono residual em função do tempo de aplicação do ultrassom para amostra de *Origanum vulgare L.*

Para avaliar a eficiência de decomposição do método proposto foi feita a determinação dos teores de carbono dos digeridos de *Origanum vulgare L.* decomposta por MAWD (HNO_3 14 mol L^{-1}), MIC (HNO_3 14 mol L^{-1}), FMIC (HNO_3 4 mol L^{-1}) e FMAWD (HNO_3 14 mol L^{-1} + H_2O_2 50% (m/m) + H_2SO_4 18 mol L^{-1}). Os resultados após cada procedimento estão apresentados na Figura 15.

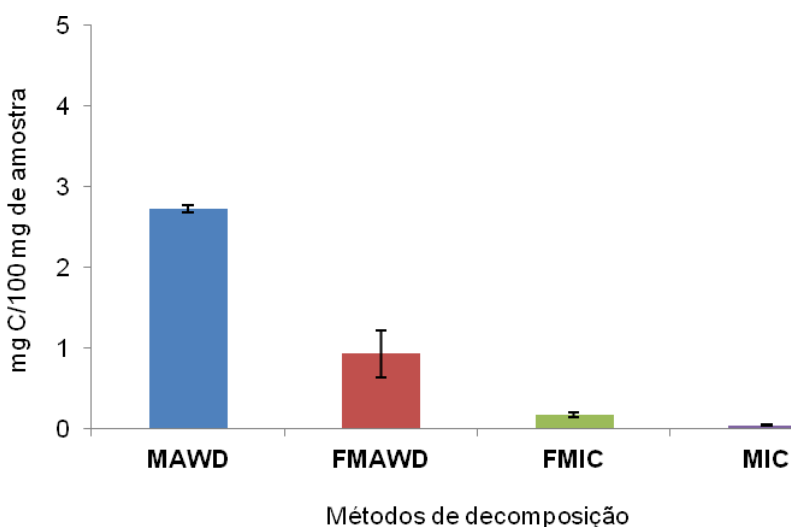


Figura 15. Teores de carbono em mg C/100 mg de amostra, obtidos para a amostra de *Origanum vulgare L.* após decomposição por MAWD, FMAWD, FMIC e MIC.

Como pode ser observado, os teores de carbono obtidos para a decomposição por FMIC foram inferiores aos valores obtidos pelos outros métodos de decomposição por via úmida. O valor obtido para FMIC foi 0,170 mg C/ 100 mg de amostra, enquanto que para a decomposição por MAWD e FMAWD os resultados foram 0,93 e 2,73 mg C/ 100 mg de amostra, respectivamente. Cabe destacar que elevados teores de carbono nos digeridos, além de causar interferências na determinação de alguns elementos, podem prejudicar os equipamentos, exigindo frequente limpeza das tubulações, da tocha e da interface. Apenas para as decomposições por MIC os teores de carbono foram inferiores aos obtidos nas decomposições por FMIC (0,04 mg de C/100 mg de amostra). Isso pode ser explicado pelo fato de o sistema fechado permitir a decomposição a elevada pressão, o que pode tornar a decomposição mais eficiente. Além disso, na decomposição por MIC, os frascos são pressurizados com 20 bar de oxigênio, ao contrário da decomposição por FMIC onde ocorre a passagem de um fluxo contínuo de oxigênio no interior do frasco. Apesar disso, o baixo teor de carbono residual obtido por FMIC em comparação com a decomposição por via úmida, tanto em sistema aberto quanto em sistema fechado, demonstra a eficiência do processo de combustão. Cabe ressaltar que os resultados da decomposição por FMAWD foram obtidos utilizando a mistura de HNO_3 , H_2SO_4 e H_2O_2 como reagentes, o que explica o menor teor de carbono mesmo sendo um sistema aberto.

Em relação às características dos métodos, na decomposição por MAWD e por combustão, a massa é o fator limitante, dificultando a determinação de elementos em concentrações relativamente baixas. Também, a possibilidade da utilização de ácidos diluídos como solução absorvedora é considerada uma importante característica da decomposição por FMIC, uma vez que o consumo de reagentes é mínimo, com geração mínima de resíduos durante a decomposição. Além disso, soluções diluídas resultam em digeridos com menor teor ácido, mais favoráveis para a posterior determinação dos analitos por técnicas espectrométricas. Além disso, o teor ácido residual relativamente baixo das soluções evita a necessidade da prévia diluição da amostra para a determinação dos analitos, o que minimiza os riscos de contaminação devido a manipulação excessiva da amostra. outro aspecto a destacar é a questão do tempo de decomposição, o qual é inferior ao tempo de decomposição por via úmida (MAWD e FMAWD) e, principalmente, em

relação à decomposição por via seca em mufla. Na Tabela 15 são resumidas as principais características de cada método.

Tabela 15. Principais características dos métodos de preparo de amostra avaliados.

Parâmetro	Método de decomposição				
	FMAWD	MAWD	Via seca	MIC	FMIC
Massa de amostra (mg)	1000	500	1000	500	1000
Reagentes	24 mL HNO ₃ 14 mol L ⁻¹ + 2,5 mL H ₂ SO ₄ 18 mol L ⁻¹ + 10 mL H ₂ O ₂ 50%	6 mL HNO ₃ 14 mol L ⁻¹	4 mL HNO ₃ 7 mol L ⁻¹ + 10 mL HCl 6 mol L ⁻¹	6 mL HNO ₃ 14 mol L ⁻¹	10 mL HNO ₃ 4 mol L ⁻¹
Volume final de aferição (mL)	50	30	50	30	50
RCC (mg C/100 mg de amostra)	2,73	0,93		0,04	0,17
Tempo de digestão (min)	30	30	240	30	20

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, foi possível concluir que o método de decomposição proposto (FMIC) foi adequado para a decomposição de *Origanum vulgare L.*, *Petroselinum sativum*, *Ocimum basilicum*, *Coriandrum sativum L.* e *Allium fistulosum* e posterior determinação de Ba, Ca, Mn e Sr por ICP OES. Utilizando a decomposição por FMIC foi possível decompor massas de amostra de até 1 g e recuperações quantitativas foram obtidas utilizando ácido diluído (HNO_3 4 mol L^{-1}) como solução absorvedora.

Para comparação dos resultados, os métodos de decomposição por MAWD, por FMAWD, por MIC e por via seca em mufla foram utilizados para a decomposição de *Origanum vulgare L.* A decomposição por FMAWD resultou em digeridos com teor de carbono elevado e os digeridos finais apresentaram partículas dispersas, evidenciando que a decomposição foi incompleta. Entretanto, apesar do elevado teor de carbono, não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre os resultados obtidos por todos os métodos avaliados. Para as decomposições por MIC e MAWD, a máxima massa de amostra que pode ser decomposta é 500 mg, o que compromete os LDs em relação a FMIC. A decomposição por via seca em mufla promoveu a decomposição completa da amostra e permite a obtenção de menores LDS, porém, requer um longo tempo de decomposição e está sujeita a perdas e contaminação. A decomposição por FMIC apresenta a vantagem, em relação a decomposição por MAWD, da utilização de oxigênio para a decomposição das amostras, evitando o uso de ácidos oxidantes.

Com base nos resultados obtidos, pode-se considerar que a decomposição por FMIC minimiza as principais limitações dos métodos de decomposição por MIC e MAWD, como a decomposição de massas de até 500 mg de amostra e a utilização ácidos concentrados como reagentes, respectivamente. Além disso, o tempo de decomposição é relativamente rápido quando comparado a decomposição por FMAWD e MAWD, sendo necessários 10 minutos, incluindo a etapa de refluxo e

resfriamento. Cabe ressaltar também, que o método é relativamente seguro visto que a decomposição ocorre sob pressão atmosférica, não operando a temperatura e pressão elevadas. A aplicabilidade de FMIC como método de preparo de amostra foi demonstrada no presente trabalho, sendo que o mesmo foi adequado para a decomposição de vários tipos de condimentos de origem vegetal para posterior determinação de Ba, Ca, Mn e Sr por ICP OES.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARASIRIWARDENA, D., KRUSHEVSKA, A., ARGENTINE, M., BARNES, R. M.; Vapour-phase acid digestion of micro samples of biological material in a high-temperature, high-pressure ashers for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analyst* 119 (1994) 1017-1021.
2. ANDERSON, R.; Sample preparation and separation, John Wiley & Sons, 1998.
3. ANTES, F. G., DUARTE, F. A., MESKO, M. F., NUNES, M. A. G., PEREIRA, V. A., MÜLLER, E. I., DRESSLER, V. L., FLORES, E. M. M.; Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion, *Talanta* 83 (2010) 364-369.
4. ARAÚJO, G. C. L., GONZALEZ, M. H., FERREIRA, A. G., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J. A.; Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plants materials, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2121-2132.
5. ARRUDA, M. A. Z., SANTELLI, R. E.; Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte, *Quim. Nova* 20 (1997) 638-643.
6. AVULA, B., WANG, Y., SMILLIE, T. J., DUZGOREN-AYDIN, N. S., KHAN, I. A.; Quantitative determination of multiple elements in botanicals and dietary supplements using ICP-MS, *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 8887-8894.
7. AYDIN, I.; Comparison of dry, wet and microwave digestion procedures for the determination of chemical elements in wool sample in Turkey using ICP-OES technique, *Microchem. J.* 90 (2008) 82-87.
8. BAKKALI, K., MARTOS, N. R., SOUHAIL, B., BALLESTEROS, E.; Characterization of trace metals in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry after closed vessel microwave digestion, *Food Chem.* 116 (2009) 590-594.
9. BARIN, J. S., BARTZ, F. R., DRESSLER, V. L., PANIZ, J. N. G., FLORES, E. M.

- M.; Microwave-induced combustion coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry for determination of cadmium and lead in botanical samples, *Anal. Chem.* 80 (2008) 9369-9374.
10. BARIN, J. S., FLORES, E. M. M., KNAPP, G.; Trends in sample preparation using combustion techniques in Arruda, M. A. Z., Trends in sample preparation, Nova science publishers, 2007.
 11. BARIN, J. S.; Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêutica (PPGCTF), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2003.
 12. BARRETT, P., DAVIDOWSKI, J. JR., PENARO, K. W., COPELAND, T. R.; Microwave oven-based wet digestion technique, *Anal. Chem.* 50 (1978) 1021-1023.
 13. BIZZI, C. A., BARIN, J. S., GARCIA, E. E., NÓBREGA, J. A., DRESSLER, V. L., FLORES, E. M. M.; Improvements of microwave-assisted digestion of milk powder with diluted nitric acid using oxygen as auxiliary reagent, *Spectrochim. Acta Part B* 66 (2011) 394-398.
 14. BIZZI, C. A., BARIN, J. S., MÜLLER, E. I., SCHMIDT, L., NÓBREGA, J. A., FLORES, E. M. M.; Evaluation of oxygen pressurized microwave-assisted digestion of botanical materials using diluted nitric acid, *Talanta* 83 (2011) 1324-1328.
 15. BIZZI, C. A., FLORES, E. M. M., PICOLOTO, R. S., BARIN, J. S., NÓBREGA, J. A.; Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid, *Anal. Methods* 2 (2010) 734-738.
 16. CASTRO, J. T., SANTOS, E. C., SANTOS, W. P. C., COSTA, L. M., KORN, M., NÓBREGA, J. A., KORN, M. G. A.; A critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 78 (2009) 1378-1382.
 17. CHEKRI, R., NOËL, L., VASTEL, C., MILLOUR, S., KADAR, A., GUÉRIN, T.; Determination of calcium, magnesium, sodium and potassium in foodstuffs by using a micro sampling flame atomic absorption spectrometric method after

- closed-vessel microwave digestion: method validation, *Journal of AOAC International* 93 (2010) 1888-1896.
18. CHEN, L., SONG, D., TIAN, Y., DING, L., YU, A., ZHANG, H.; Application of on-line microwave sample-preparation techniques, *Trac-Trend. Anal. Chem.* 27 (2008) 151-158.
 19. CHIZZOLA, R., MICHITSCH, H., FRANZ, C.; Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices and medicinal plants from Austria, *Eur. Food Res. Technol.* 216 (2003) 407-411.
 20. COSTA, L. M., SANTOS, D. C. M. B., HATJE, V., NÓBREGA, J. A., KORN, M. G. A.; Focused-microwave-assisted acid digestion: Evaluation of losses of volatile elements in marine invertebrate samples, *J. Food Compos. Anal.* 22 (2009) 238-241.
 21. COSTA, L. M., SILVA, F. V., GOUVEIA, S. T., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J. A.; Focused microwave-assisted acid digestion of oils: an evaluation of the residual carbon content, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1981-1985.
 22. DIVRIKLI, U., HORZUM, N., SOYLAK, M., ELCI, L.; Trace heavy metal contents of some spices and herbal plants from western Anatolia, Turkey, *Int. J. Food Sci. Tech.* 41 (2006) 712-716.
 23. DOLGOPOLOVA, A., WEISS, D. J., SELTMANN, R., STANLEY, C., COLES, B., CHEBURKIN, A. K.; Closed-vessel microwave digestion technique for lichens and leaves prior to determination of trace elements (Pb, Zn, Cu) and stable Pb isotope ratios, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 84 (2004) 889-899.
 24. FLORES, E. M. M., BARIN, J. S., MESKO, M. F., KNAPP, G.; Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels – A brief overview and recent application, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.
 25. 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.
 26. FLORES, E. M. M., MESKO, M. F., PEREIRA, J. S. F., MORAES, D. P., BARIN, J. S., MELLO, P. A., PANIZ, J. N. G., NÓBREGA, J. A., KORN, M. G. A.; Focused microwave-induced combustion: A new technique for sample digestion, *Anal. Chem.* 82 (2010) 2155-2160. □

27. FLORIAN, D., KNAPP, G.; High-temperature, microwave-assisted UV digestion: a promising sample preparation technique for trace element analysis, *Anal. Chem.* 73 (2001) 1515-1520.
28. GHANJAOU, M. E., CERVERA, M. L., RHAZI, E. M., DE LA GUARDIA M.; Validated fast procedures for trace element determination in basil powder, *Food Chem.* 125 (2011) 1309-1313.
29. GONZALEZ, M. H., SOUZA, G. B., OLIVEIRA, R. V., FORATO, L. A., NÓBREGA, J. A., NOGUEIRA, A. R. A.; Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products, *Talanta* 79 (2009) 396-401.
30. GOUVEIA, S. T., FATIBELLO-FILHO, O., NÓBREGA, J. A.; Infra-red heating as an alternative technique for fast sample preparation, *J. Braz. Chem. Soc.* 11(2000) 261-265.
31. JORHEM, L.; Dry ashing, sources of error, and performance evaluation in AAS, *Microchim. Acta.* 119 (1995) 211-218.
32. KINGSTON, H. M., HASWELL, S. J.; Microwave-enhanced chemistry – Fundamentals, sample preparation and applications, American Chemical society, Washington, 1997.
33. KNAPP, G.; Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, *Microchim. Acta* 2 (1991) 445-455.
34. KREJPCIO, Z., KRÓL, E., SIONKOWSKI, S.; Evaluation of heavy metals contents in spices and herbs available on the polish market, *Pol. J. Environ. Stud.* 16 (2007) 97-100.
35. KRUG, F.; Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, 1^o Ed, Piracicaba, 2008.
36. KRUSHEVSKA, A., BARNES, R. M., AMARASIRIWARADENA, C. J., FONER, H., MARTINES, L.; Comparison of sample decomposition procedures for the determination of Zinc in Milk by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 7 (1992) 851-858.
37. LAING, G. D., TACK, F. M. G., VERLOO, M. G.; Performance of selected destruction methods for the determination of heavy metals in reed plants (*Phragmites australis*), *Anal. Chim. Acta* 497 (2003) 191-198.

38. LAMBLE, K. J., HILL, S.; Microwave digestion procedures for environmental matrices, *Analyst* 123 (1996) 103-133.
39. MAICHIN, B., ZISCHKA, M., KNAPP, G.; Pressurized wet digestion in open vessels, *Anal. Bioanal. Chem.* 376 (2003) 715-720.
40. MARIN, B., CHOPIN, E. I. B., JUPINET, B., GAUTHIER, D.; Comparison of microwave-assisted digestion procedures for total trace element content determination in calcareous soils, *Talanta* 77 (2008) 282-288.
41. MATUSIEWICZ, H.; Wet digestion methods *in* Mester, Z.; Sturgeon, R.; Sample preparation for trace element analysis, Wilson & Wilson's, 2003.
42. MATUSIEWICZ, H.; Development of High-Pressure Asher focused microwave system for sample preparation, *Anal. Chem.* 71 (1999) 3145-3149.
43. MEDVED, J., STRESKO, V., KUBOVÁ, J., POLAKOVICOVÁ, J.; Efficiency of decomposition procedures for the determination of some elements in soils by atomic spectroscopy methods, *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 219-224.
44. MELLO, P. A.; Determinação de enxofre em petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2007.
45. MESKO, M. F.; Combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2004.
46. MESKO, 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.
47. MESKO, M. F., PEREIRA, J. S., MORAES, D. P., BARIN, J. S., MELLO, P. A., PANIZ, J. N. G., NÓBREGA, J. A., KORN, M. G. A., FLORES, E. M. M.; Focused microwave-induced combustion: A new technique for sample digestion; *Anal. Chem.* 82 (2010) 2155-2160.
48. MINGORANCE, M. D.; Focused microwave-assisted digestion of vegetal materials for the determination of essential mineral nutrients, *Anal. Bioanal. Chem.* 373 (2002) 153-158.
49. MORAES, D. P., ANTES, F. G., PEREIRA, J. S. F., SANTOS, M. F. P.,

- GUIMARÃES, R. C. L., BARIN, J. S., MESKO, M. F., PANIZ, J. N. G., FLORES, E. M. M.; Microwave-assisted procedures for salinity evaluation of heavy crude oil emulsions, *Energ. Fuels* 24 (2010) 2227-2232.
50. MUNOZ, R. A. A., SILVA, C. S., CORREIA, P. R. M., OLIVEIRA, P. V., ANGNES, L.; Potenciometric stripping analysis for simultaneous determination of copper and lead in lubricating oils after total digestion in a focused microwave-assisted oven, *Microchim. Acta* 149 (2005) 199-204.
51. NEMATI, K., BAKAR, N. K. A., ABAS, M. R. B., SOBHANZADEH, E., LOW, K. H.; Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 453-459.
52. NIEMELÄ, M., PERÄMAKI, P., PIISPANEN, J., POIKOLAINEN, J.; Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS, *Anal. Chim. Acta* 521 (2004) 137-142.
53. NKANSAH, M. A., AMOAKO, C. O.; Heavy metal content of some common spices available in markets in the Kumasi metropolis of Ghana, *Am. J. Sci. Ind. Res.* 1(2) (2010) 158-163.
54. NÓBREGA, J. A., NASCENTES, C. C., ARAÚJO, G. C. L., NOGUEIRA, A. R. A., PIROLA, C.; High-throughput microwave-assisted digestion and extraction procedures for agricultural materials, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 38 (2007) 2333-2345.
55. NÓBREGA, J. A., TREVISAN, 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.
56. OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS; 18^o Ed., 2005 – Plants, cap. 3, pg 4.
57. PANICHEV, N., MANDIWANA, K., KATAEVA, M., SIEBERT, S.; Determination of Cr (VI) in plants by electrothermal atomic absorption spectrometry after leaching with sodium carbonate, *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 699-703.
58. PEREIRA, J. S. F.; Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extra pesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade

- Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2007.
59. PEREIRA, J. S. F., MORAES, D. P., ANTES, F. G., DIEHL, L. O., SANTOS, M. F. P., GUIMARÃES, R. C. L., FONSECA, T. C. O., DRESSLER, V. L., FLORES, E. M. M.; Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oils by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion, *Microchem. J.* 96 (2010) 4-11.
 60. RODUSHKIN, I., RUTH, T., HUHTASAARI, A.; Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques, *Anal. Chim. Acta* 378 (1999) 191-200.
 61. SANT'ANA, F. W., SANTELLI, R. E., CASSELLA, A. R., CASSELLA, R. J.; Optimization of an open-focused microwave oven digestion procedure for determination of metals in diesel oil by inductively coupled plasma optical spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 67-74.
 62. SANTOS, D. M., PEDROSO, M. M., COSTA, L. M., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J. A.; A new procedure for bovine milk digestion in a focused microwave oven: gradual sample addition to pre-heated acid, *Talanta* 65 (2005) 505-510.
 63. SASTRE, J., SAHUQUILLO, A., VIDAL, M., RAURET, G.; Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Anal. Chim. Acta* 462 (2002) 59-72.
 64. SEATTLE, F. A. JR., DIAMONDSTONE, B. I., KINGSTON, H. M.; An expert-database system for sample preparation by microwave dissolution: selection of analytical descriptors, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 29 (1989) 11-17.
 65. SECO-GESTO, E. M., MOREDA-PIÑEIRO, A., BERMEJO-BARRERA, A., BERMEJO-BARRERA, P.; Multi-element determination in raft mussels by fast microwave-assisted acid leaching and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Talanta* 72 (2007) 1178-1185.
 66. SMITH, F. E., ARSENAULT, E. A.; Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry, *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.
 67. 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* 57 (2002) 2195-2201.

68. SOYLAK, M., TUZEN, M., NARIN, I., SARI, H.; Comparison of Microwave, Dry and Wet Digestion Procedures for the Determination of Trace Metal Contents in Spices Samples Produced in Turkey, *J. Food Drug Anal.* 12 (2004) 254-258.
69. SROGI, K.; A review: Application of microwave techniques for environmental analytical chemistry, *Anal. Lett.* 39 (2006) 1261-1288.
70. SUARD, C., MOUREL, R. M., CERDAN, B., BART, G., FEINBERG, M. H., Modeling energy transfer in focused microwave digester, *Anal. Chim. Acta* 318 (1996) 261-273.
71. TODOLÍ, J-L., MERMET, J-M.; Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effect and subsequent reduction, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.
72. TREVISAN, L. C., DONATI, G. L., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J., A., Microwave-assisted procedures for sample preparation: recent developments in: Arruda, M. A. Z., Trends in Sample preparation, Nova science Publisher, 2007.
73. TREVIZAN, L. C., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J. A.; Single vessel procedure for acid vapor partial digestion of bovine liver in a focused microwave: multielement determination by ICP OES, *Talanta* 61 (2003) 81-86.
74. TSAI, T. L., LIN, C. C., GUO, G. L., CHU, T. C.; Effects of microwave-assisted digestion on decomposition behavior of polymethyl methacrylate (PMMA), *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 382-390.
75. WASILEWSKA, M., GOESSLER, W., ZISCHKA, 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.
76. ZHOU, C. Y., WONG, M. K., KOH, L. L., WEE, Y. C.; Microwave-assisted diluted acid extraction of trace metals from biological samples for atomic absorption spectrometric determination, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 585-590.□