

1.06.04 – Química / Química Analítica.

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS BIOLÓGICAS EM SISTEMA ABERTO AQUECIDO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS E UTILIZAÇÃO DE O₂ E ÁCIDO DILUÍDO

Caroline M. Senger^{1*}, Diogo M. Betiolo², Matheus F. Pedrotti³, Cezar A. Bizzi⁴

1. Estudante de IC da Universidade Federal de Santa Maria, UFSM

2. Mestre em Química do Depto. de Química, UFSM

3. Estudante de doutorado do Depto. de Engenharia Química, UFSM

4. Pesquisador do Depto. de Química, UFSM / Orientador

Resumo:

Nesse trabalho foi proposto um método de decomposição de amostras biológicas em sistema aberto assistido por radiação micro-ondas, utilizando ácido nítrico diluído e O₂ como reagente auxiliar de decomposição. Foram avaliadas diferentes concentrações de HNO₃, bem como o uso de O₂ e H₂O₂ nas decomposições. A eficiência de decomposição foi avaliada pela quantificação de carbono que permaneceu em solução nos digeridos. Os resultados obtidos mostraram que o uso de soluções diluídas de HNO₃, combinadas com H₂O₂, foram eficientes para a decomposição de amostras biológicas neste sistema. Assim, o método proposto minimiza o consumo excessivo de reagentes, atendendo aos princípios da química verde.

Palavras-chave: Ácido diluído; sistema aberto; radiação micro-ondas

Apoio financeiro: PIBITI-CNPq

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFSM

Introdução:

A etapa de preparo de amostra é feita para transformar a amostra em uma forma adequada para a determinação elementar, já que a maioria das técnicas de quantificação requerem que os analitos estejam em solução. Para amostras com matriz majoritariamente orgânica, o método de decomposição por via úmida é amplamente utilizado. Como principais vantagens desse método pode-se destacar a elevada eficiência de oxidação da matéria orgânica, baixa risco de perdas por volatilização e contaminação. A decomposição da amostra pode ser feita em sistema aberto ou fechado, onde a matéria orgânica é oxidada

por ação de um reagente oxidante ácido, normalmente concentrado, sob aquecimento (convencional ou micro-ondas). Entre os ácidos que podem ser utilizados para decomposição, o HNO₃ é o mais empregado devido às espécies formadas pela reação com a matéria orgânica não serem instáveis ou interferirem na etapa de determinação. O aquecimento por radiação micro-ondas tem sido bastante empregado devido, principalmente, ao seu rápido aquecimento. A utilização de aquecimento micro-ondas, em sistemas fechados, possibilita o uso de temperaturas e pressões elevadas, favorecendo a oxidação da matéria orgânica devido a elevação da temperatura de ebulição do ácido. Além disso, devido a presença de O₂ na atmosfera gasosa do frasco de digestão, bem como pela presença de um gradiente de temperatura ao longo do frasco (devido ao aquecimento micro-ondas), pode-se utilizar ácido diluído sem que a eficiência de decomposição seja prejudicada. Entretanto, a utilização de pressões e temperaturas elevadas expõe o operador a maiores riscos operacionais. Nesse contexto, busca-se o desenvolvimento de métodos de decomposição mais brandos e que resultem na mesma eficiência de oxidação da matéria orgânica. Assim, a utilização da radiação micro-ondas em sistema aberto torna-se bastante atrativa, uma vez que opera em pressão atmosférica e possibilitando a utilização de maiores massas de amostra, levando a menores limites de detecção. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver um sistema de decomposição utilizando HNO₃ diluído em combinação com H₂O₂ e O₂ gasoso, visando a decomposição de amostras biológicas (leite em pó desnatado) em um sistema aberto aquecido por radiação

micro-ondas com aplicador monomodo.

Metodologia:

Primeiramente, para a execução do trabalho, foi desenvolvido um reator monomodo com aquecimento micro-ondas para maximizar a eficiência de aquecimento da mistura reacional e possibilitar, desta forma, a utilização de reagentes ácidos diluídos. As decomposições foram feitas no aplicador de micro-ondas monomodo, com gerador de 2,45 kW (Sairem, Neyron, França), com potência variável de até 2 kW. Este equipamento foi adaptado no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) do Departamento de Química da UFSM. Para avaliar a eficiência do sistema desenvolvido, foram decompostos 100 mg de leite em pó desnatado com HNO₃ diluído (2, 4 e 7 mol L⁻¹), além da combinação do HNO₃ combinado com 3 mL de peróxido de hidrogênio (30% m/m) e HNO₃ diluído juntamente com um fluxo de O₂ gasoso. O tempo de decomposição das amostras (15 min) e a potência de irradiação micro-ondas (100 W) foram mantidos constantes em todos os experimentos. Antes da etapa de decomposição, as amostras, juntamente com a solução digestora, foram previamente submetidas ao aquecimento em banho-maria por 2 min. Este procedimento foi feito para garantir que toda a amostra fosse umedecida pela solução, evitando a carbonização da amostra e minimizando pontos de superaquecimento durante o programa de irradiação. Para a avaliação da eficiência de decomposição, foi feita a determinação de carbono residual nos digeridos em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer, Optima 4300 DV). Os resultados foram apresentados como RCC (%), calculados como a razão entre o percentual de carbono em solução, após a digestão da amostra, e o percentual de carbono originalmente presente na amostra.

Resultados e Discussão:

De acordo com os resultados obtidos, foi observado que, quando HNO₃ 2 mol L⁻¹ foi utilizado como solução digestora, não houve a decomposição completa da amostra. O mesmo foi observado quando HNO₃ 2 mol L⁻¹, combinado com o fluxo de O₂ gasoso e com H₂O₂ foram utilizados. Nas decomposições

utilizando HNO₃ 4 e 7 mol L⁻¹, a amostra foi decomposta, porém o RCC foi de aproximadamente 90%. Quando foi introduzido um fluxo de O₂ gasoso, na presença das soluções de HNO₃ diluído, não houve melhora eficiência na decomposição (RCC > 90%). A utilização de ácido nítrico diluído (4 e 7 mol L⁻¹) em combinação com H₂O₂ resultou em uma melhora na decomposição. A eficiência de decomposição dessa condição foi menor que 65%. A melhora na eficiência de decomposição com utilização de H₂O₂ combinado com solução diluída de HNO₃ pode ser explicada com base em duas reações: i) ação oxidante do H₂O₂ sobre a matéria orgânica; e, ii) o H₂O₂ atua como oxidante do HNO₂, deslocando o equilíbrio reacional no sentido de formação de HNO₃ e, dessa forma, aumentando o poder oxidante do meio reacional.

Conclusões:

Os resultados mostraram que o uso de soluções diluídas de HNO₃ (4 e 7 mol L⁻¹) não resultaram em uma decomposição eficiente da matéria orgânica (RCC > 85%). No entanto, pela combinação de HNO₃ e H₂O₂ a eficiência de decomposição foi melhorada (RCC < 65%) e os digeridos apresentaram condições de serem determinados por técnicas espectrométricas. Já a combinação de HNO₃ e O₂ em sistema aberto não mostrou melhora na eficiência de decomposição. Assim, uma melhor eficiência de decomposição foi observada quando utilizada a combinação de HNO₃ diluído e H₂O₂, permitindo o uso de soluções diluídas mesmo em sistemas aberto de decomposição.

Referências bibliográficas

Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Arruda, M. A. Z. Decomposição de materiais orgânicos por via úmida, in: F. J. Krug (Ed.) Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, Seção Técnica de Biblioteca-CENA/USP, Piracicaba, 2010, pp. 252-275.

Wurfels, M., Jackwerth, E., Stoeppler, M. Residues from biological materials after pressure decomposition with nitric acid.1. Carbon conversion during sample decomposition, *Analytica Chimica Acta* 226 (1989) 1-16.

Wurfels, M., Jackwerth, E., Stoeppler, M.

Residues from biological materials after pressure decomposition with nitric acid.
2. Identification of the reaction products, *Analytica Chimica Acta* 226 (1989) 17-30.

Wurfels, M., Jackwerth, E., Stoepler, M. Residues from biological materials after pressure decomposition with nitric acid.
3. Influence of the reaction products on inverse voltammetric element determination, *Analytica Chimica Acta* 226 (1989) 31-41.

Nobrega, J. A., Trevizan, L. C., Araujo, G. C. L., Nogueira, A. R. A. Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation, *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 1855-1876.