

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO (MCC)**

**TÍTULO: “DESENVOLVIMENTO DE VASOS DIGESTORES DE  
AMOSTRA PARA MICROONDAS DOMÉSTICO.”**

Orientador: Prof. Dr. Manoel Lima de Menezes

Orientado : Gabriel Hasegawa

**BAURU - SP**  
**DEZEMBRO / 2009**

GABRIEL HASEGAWA

**DESENVOLVIMENTO DE VASOS DIGESTORES DE AMOSTRA PARA  
MICROONDAS DOMÉSTICO**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), como parte das exigências do Programa de Graduação em Licenciatura de Química, área de concentração em Química Analítica, para obtenção do título de Licenciado.

Orientador: Prof. Manoel Lima de Menezes

BAURU-SP  
2009

*A toda a minha família, a minha  
Linda e amigos. E ao meu amigo  
Rubens, em seu sono eterno.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Jun e Maria, e meus irmãos, Guilherme e Fernando por seu amor incondicional e apoio aos meus sonhos. A toda a minha família, sempre ajudando de forma irrestrita a minha formação.

Ao meu amor, Cibele, muito obrigado. Sempre ao meu lado, carinhosa, gentil, séria, responsável, compreensiva e amorosa. A cada dia construímos o nosso futuro mais e mais. A cada dia nosso amor cresce mais e mais. Eu amo você.

Além da família e da minha Linda, as amizades é também fundamental para uma pessoa. Muito obrigado Toninho, Juliano, Jeremias (vulgo Maurílio), Fernando Orlandão, Patrick e Ricardo (Marajá) pelas conversas filosóficas sobre a vida, a festa junina aqui em casa no dia do meu aniversário, as sessões nostalgia, as caronas em dias de chuva, das gargalhadas de perder o fôlego, que foram muitas, e pelo apoio em momentos difíceis. Em especial ao Toninho, pois sem a ajuda dele eu não conheceria a Cibele. E aos meus colegas da turma de Química de 2005 e alguns da turma de 2006.

Agradeço também ao meu orientador, Professor Manoel, por me ajudar a descobrir o meu gosto por Química Analítica. E pelas viagens as escolas da região na divulgação do vestibular da UNESP. E pelas frases filosóficas que aprendi durante todos esses momentos juntos.

Aos professores da banca, Eliane e Márcia por aceitarem o meu convite.

E ao meu amigo Rubens Kazuto Tsukamoto, por toda a jornada que fizemos juntos até aqui. Esteja em paz, meu amigo. Sempre me lembrarei de você, saudades.

MUITO OBRIGADO A TODOS!

*“A coincidência é uma ilusão do mundo,  
tudo que acontece é inevitável”*

*Anônimo*

## RESUMO

A aplicação da radiação de microondas no preparo de amostras tem se expandido cada vez mais em áreas que envolvem decomposições por vias seca e úmida, fusão, extrações, acelerações de reações químicas, por exemplo. Atualmente, a utilização dos fornos de microondas para fins analíticos são reconhecidos por possuírem excelentes desempenhos para amostras orgânicas e inorgânicas. Existem no mercado internacional diversos fornos de microondas que se adaptam a variadas finalidades, entretanto ainda com preços elevados que impossibilitam seu uso como equipamento de rotina em laboratório. Desse modo, muitos pesquisadores têm escolhido por desenvolver projetos próprios de fabricação de fornos de microondas ou empregar fornos domésticos para fins laboratoriais, com ou sem adaptações. Para a avaliação do método proposto foi utilizado a metodologia de Kjeldahl para a determinação de nitrogênio total em amostras de proteína bruta, utilizando um forno de microondas doméstico adaptado e um vaso digestor confeccionado de Teflon<sup>TM</sup> e destilação de arraste de vapor. Foram efetuadas a adaptação e caracterização do forno de microondas doméstico adaptado, a confecção do vaso digestor e do suporte metálico para o vaso. A precisão da metodologia proposta foi confirmada pela comparação de dois métodos, o método padrão, por aquecimento convencional e pelo método proposto, com aquecimento por radiação de microondas, através dos valores calculados de desvio padrão relativo das análises.

**Palavras-chaves:** digestão de Kjeldahl, vaso digestor, microondas, nitrogênio total, proteína bruta.

## ABSTRACT

The application of microwave radiation on the sample preparation has been expanding increasingly in areas involving decomposition by wet and dry roads, fusion, extraction, acceleration of chemical reactions, for example. Currently, the use of microwave ovens for analytical purposes are recognized for having excellent performance for organic and inorganic samples. In the international market there are several kinds of microwaves oven which adapt the varied purposes, however yet with elevated prices which incapacitate your use as routine equipment in laboratory. Thus, many researchers have been choosing for developing own projects of microwaves oven production or to use domestic oven for the laboratory, with or without adaptations. For the evaluation of the proposed method was used in the Kjeldahl methodology for determining total nitrogen in samples of crude protein, using a domestic microwave oven and a digester pot made up in Teflon<sup>TM</sup> and distillation by steam. Were made to adapt and characterization of a domestic microwave oven, the confeccion vessel digester and the metal support for the vessel. The accuracy of the proposed method was confirmed by comparison of two methods, the standard method for conventional heating and by the proposed method, with heating by microwave radiation through the calculated values of relative standard deviation analysis.

**Key-words:** Kjeldahl digestion, digester vessel, microwave, total nitrogen, crude protein.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 - Espectro Eletromagnético. (Adaptado de <a href="http://www.if.ufrgs.br/">http://www.if.ufrgs.br/</a> , 2009)	<b>03</b>
Figura 2 – Esquema da migração iônica. (Adaptado de KRUG, 2004)	<b>04</b>
Figura 3 - Esquema da rotação de uma molécula de água induzida por um campo elétrico. (adaptado de KRUG, 2004)	<b>05</b>
Figura 4 – Vaso de digestão com membrana de ruptura (Adaptado de KRUG, 2004)	<b>13</b>
Figura 5 – Vaso de digestão com pistão (Adaptado de KRUG, 2004)	<b>13</b>
Figura 6 – Corte transversal de rotor de forno de microondas com duas bombas de digestão tipo pistão com refrigeração: 1 = rotor; 2 = vaso de reação; 3 = copo externo de proteção; 4 = macho de PTFE; 5 = pistão; 6 = óleo de silicone; 7 = transdutor de pressão; 8 = ar frio / 9 = transmissor de infravermelho para dados de pressão e temperatura. (Adaptado de KRUG, 2004 e cortesia Perkin Elmer/ Anton Paar)	<b>14</b>
Figura 7 – Frasco de digestão com válvula de alívio. (Adaptado de KRUG, 2004 e cortesia MILESTONE)	<b>14</b>
Figura 8 – Parte superior do forno de microondas doméstico	<b>18</b>
Figura 9 – Parte de trás do microondas.	<b>18</b>
Figura 10 – Suporte metálico com o vaso digestor montado.	<b>19</b>
Figura 11– Aparato do vaso de digestão desmontado. Da esquerda para direita tem-se, suporte metálico aterrado, a tampa do vaso digestor e a tampa do frasco de reação, o frasco de reação, o corpo do vaso digestor e a camisa externa de resina epóxi e fibra de vidro	<b>19</b>
Figura 12 – Bloco microdigestor de Kjeldahl Microprocessado para 8 tubos.	<b>21</b>
Figura 13 – Aparato para a destilação de arraste de vapor. Consistem em um balão de fundo redondo de 1L, manta aquecedora, tubos de vidros retorcidos para conexões necessárias, funil de separação de 50 mL, balão de Kjeldahl de 250 mL, um sistema de refluxo, condensador, tubos de silicone e um erlenmeyer.	<b>22</b>



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fator de dissipação de alguns materiais (medidas realizadas em 3000MHz). Adaptado de Kingstone & Haswell, 1997.	11
Tabela 2 – Resumo das quantidades de amostra e reagentes utilizados em ambas as metodologias. (Adaptado de GAERTNER, 2006)	17
Tabela 3 – Caracterização do forno de microondas doméstico com aquecimento de 6 mL de água destilada, potência do microondas 10%.	24
Tabela 4 – Replicata para a caracterização do forno de microondas doméstico com aquecimento de 6 mL de água destilada, potência do microondas 10%.	24
Tabela 5 – Caracterização do forno de microondas doméstico com aquecimento de 10 mL de água destilada, potência do microondas 10%.	24
Tabela 6 – Replicata para a caracterização do forno de microondas doméstico com aquecimento de 10 mL de água destilada, potência do microondas 10%.	24
Tabela 7 – Pressão de vapor da água de 200 a 245 oC. (Adaptado de LIDE, 2008)	25
Tabela 8 – Valores de PB (%) para cada repetição de cada amostra, a média dos valores e o desvio padrão relativo do Método Padrão (MP)	26
Tabela 9 – Valores de PB (%) para cada repetição de cada amostra, a média dos valores e desvio padrão relativo do Método Padrão (MM)	26
Tabela 10 - Médias dos valores de PB(%) e os valores de DPr(%) e entre os métodos estudados.	26

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b>	
<b>AGRADECIMENTOS</b>	
<b>EPÍGRAFE</b>	
<b>RESUMO</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>iv</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.</b>	<b>01</b>
<b>1.1 A criação do forno de microondas.</b>	<b>01</b>
<b>1.2 Radiação de Microondas, Migração Iônica e Rotação de Dipolo.</b>	<b>02</b>
<b>1.3 “Efeito microondas”.</b>	<b>05</b>
<b>1.4 Metodologia de Kjeldahl.</b>	<b>06</b>
<b>1.5 A utilização do forno de microondas para análises em laboratórios.</b>	<b>09</b>
<b>1.6 Fatores de dissipação.</b>	<b>10</b>
<b>1.7 Os vasos de digestão para microondas.</b>	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>15</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Materiais: Reagentes e Equipamentos.</b>	<b>16</b>
<b>3.2 Métodos.</b>	<b>16</b>
<b>3.2.1 Adaptação do forno de microondas doméstico.</b>	<b>17</b>
<b>3.2.2 Confecção do vaso digestor de Teflon<sup>TM</sup> e o suporte metálico para o vaso.</b>	<b>19</b>
<b>3.2.3 Caracterização do forno de microondas.</b>	<b>20</b>
<b>3.2.4 Método de Kjeldahl (Metodologia Padrão, MP).</b>	<b>20</b>
<b>3.2.5 Metodologia de digestão da amostra por microondas (Metodologia do microondas, MM).</b>	<b>21</b>
<b>3.2.6 Destilação por arraste de vapor e titulação.</b>	<b>21</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>23</b>
<b>4.1 Confecção do vaso digestor, corpo externo e suporte metálico.</b>	<b>23</b>
<b>4.2 Caracterização do Microondas.</b>	<b>23</b>
<b>4.3 Validação do Método de Microondas pelo método de Kjeldahl.</b>	<b>25</b>
<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>27</b>
<b>6 REFERÊNCIAS</b>	<b>28</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 A criação do forno de microondas

No período da Segunda Guerra Mundial, na Grã-Bretanha, foi desenvolvido um dispositivo que gerava microondas chamado de magnétron, este dispositivo era o principal componente do RADAR (“Radio Detection And Ranging”) utilizado para encontrar aeronaves inimigas. O funcionamento desse sistema é simples, a detecção do objeto é feita através do sinal refletido nele pelo sinal emitido (microondas) e o sistema de RADAR capta o eco deste sinal, determinando sua possível posição, forma, velocidade e direção do movimento do objeto (SANSEVERINO, 2002).

Segundo Krug (2004) o magnétron consiste da combinação de um anodo, um cátodo e uma série de cavidades de ressonância, todos arrumados em uma geometria cilíndrica, rente ao catodo deste tubo existe um campo magnético. Quando se aplica uma alta voltagem através dos eletrodos, geram-se elétrons que entram em ressonância sob a influência do campo magnético. Isso produz oscilação do magnétron, nessas condições, os elétrons cedem a energia com frequência variável ou fixa a qual é irradiada. A eficiência na produção de microondas de um magnétron é afetada principalmente pelo superaquecimento do mesmo. A causa principal do superaquecimento é consequência às ondas que retornam por reflexão ao seu ponto de origem.

Devido à grande necessidade da produção de magnétron na Inglaterra o governo britânico contatou os Estados Unidos para utilizarem o parque industrial norte americano para a produção em massa desse aparelho (SANSEVERINO, 2002 e GALLAWA, 2009).

Com a sugestão do laboratório de Radiação do M.I.T. (Massachusetts Institute of Technology) de um encontro de cientistas britânicos e com o engenheiro Percy L. Spencer da companhia Raytheon, foi proposto, por Spencer, que o método de produção do magnétron usado pelos cientistas britânicos era impróprio e pouco prático. Depois disso, Spencer convenceu os cientistas britânicos a levar o magnétron, um segredo militar, a sua casa. Onde fez diversas mudanças radicais no aparelho, que tornaram o processo de fabricação mais viável e uma melhoria na eficiência (SANSEVERINO, 2002).

Os cientistas que trabalhavam com o magnétron sabiam que além da emissão de microondas havia também geração de calor. Entretanto, foi Spencer que teve a ideia de utilizar essa radiação eletromagnética para aquecer alimentos. Em 1945, Spencer ao acaso percebeu que um doce que se encontrava em seu bolso começou a derreter quando ele ficou em frente a um tubo de magnétron que estava ligado, por causa deste fato conduziu alguns experimentos simples, como preparar pipoca, espalhando alguns grãos de milho em frente ao tubo (SANSEVERINO, 2002 e GALLAWA, 2009).

Depois de algum tempo a Raytheon solicitou a primeira patente sobre a utilização de microondas para aquecimento de alimentos. A Raytheon, em 1947, apresentou o primeiro forno de microondas chamado “Radarange” que pesava cerca de 340 kg, com 1,5m de altura e com um sistema de refrigeração interna, com um custo de US\$ 2.000 e 3.000. Foi um sucesso a comercialização do forno de microondas no final da década de 60, esses fornos tinham dimensões parecidas com os fornos atuais e sem a necessidade de refrigeração, com preços em torno de US\$ 500. Nas décadas de 70 e 80 o forno de microondas tornou-se popular em escala mundial (SANSEVERINO, 2002 e GALLAWA, 2009). A frequência de operação destes fornos é de 2450 MHz (SANSEVERINO, 2002 e ZLOTORZYNSKI, 1995).

## **1.2 Radiação de Microondas, Migração Iônica e Rotação de Dipolo.**

As microondas são radiações eletromagnéticas não-ionizantes que abrangem comprimentos de onda de 0,001 a 1 m e frequências que variam de 300 a 300.000 MHz. Segundo o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e das Leis Internacionais de Rádio, apenas quatro frequências são permitidas para uso industrial, científico e doméstico, são eles:  $915 \pm 25$ ;  $2450 \pm 13$ ;  $5800 \pm 74$  e  $22135 \pm 125$ , em MHz (KRUG, 2004 e SENISE, 1985).

Os fornos de microondas comercializados para uso doméstico e laboratorial trabalham na faixa de frequência de 2450 MHz. A faixa do espectro eletromagnético em que se encontra a radiação de microondas está ilustrada na Figura 1. Essa radiação não tem energia suficiente para romper ligações químicas por causa disso não há alteração em sua estrutura molecular, mas provocam a movimentação das moléculas em solução por meio de migrações de elétrons e rotações de dipolo (COELHO, 2002 e KRUG, 2004).

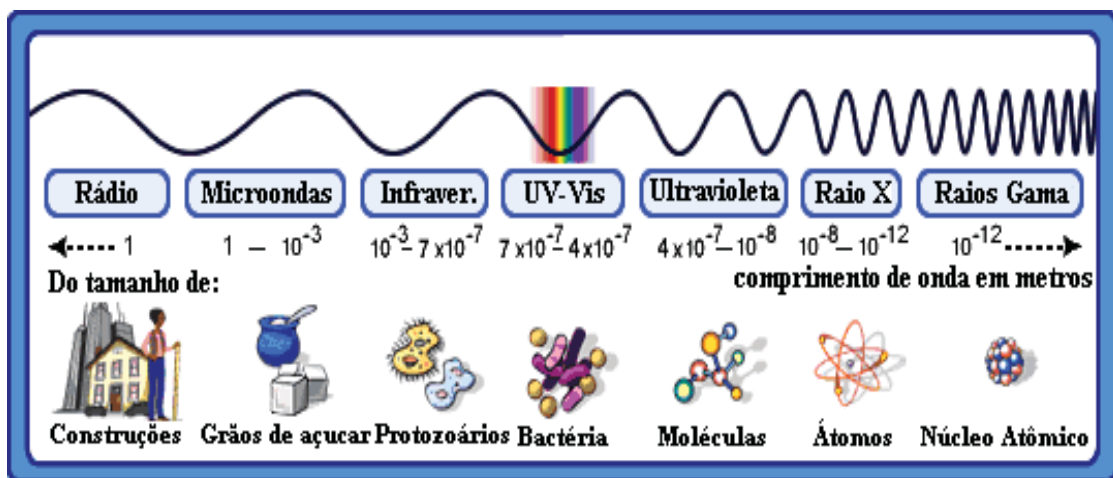


Figura 1 - Espectro Eletromagnético. (Adaptado de <http://www.if.ufrgs.br/oei/stars/espectro.htm>)

O mecanismo de aquecimento envolvido na radiação de microondas está no rearranjo das cargas de moléculas polares e dos íons livres de materiais dielétricos. O rearranjo se dá pela orientação criada pelo campo elétrico proveniente da radiação de microondas, o deslocamento dos íons gera um fluxo de corrente (Migração Iônica, Figura 2) que sofre uma

resistência causada por outras espécies com o fluxo oposto ao deslocamento. (KRUG, 2004 e FORTUNY, 2008)

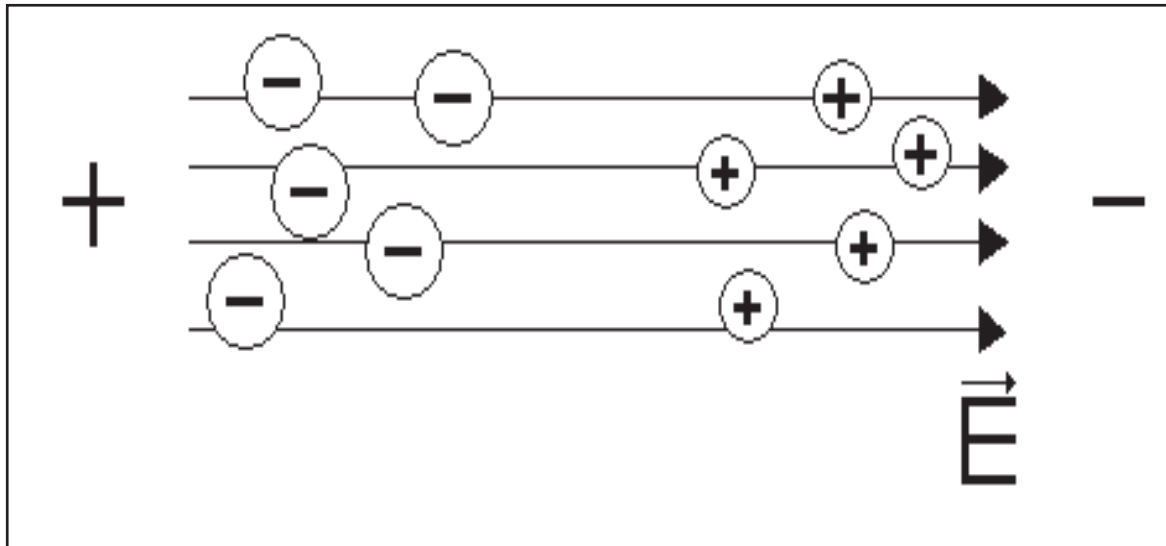


Figura 2 – Esquema da migração iônica. (Adaptado de KRUG, 2004)

A energia dissipada nessa resistência, gerada pela oposição de fluxos de íons, geram calor e conseqüentemente aumenta-se a temperatura do sistema. A capacidade de transformar a energia de microondas em calor e o tipo de deslocamento das cargas é determinada pela natureza do material e seu estado físico (líquido ou sólido) (KRUG, 2004).

A rotação de dipolo está relacionada com o efeito que o campo elétrico oscilante das microondas causa as moléculas que possuem momento dipolar permanente ou induzido. Ocorre um alinhamento das moléculas dipolares com os pólos do campo elétrico. A geração de campos elétricos por ondas eletromagnéticas provocam a alternância dos pólos positivos e negativos do mesmo, causando uma agitação e desordem das moléculas dipolares, transformando em calor a energia absorvida para o realinhamento das moléculas. O efeito causado pelas microondas é denominado aquecimento dielétrico. A Figura 3 esquematiza o movimento de uma molécula de água com um campo elétrico (KRUG, 2004; STUERGA, 2002; SABADINI, 2001; GABRIEL, 1998 e THUÉRY, 1989.)

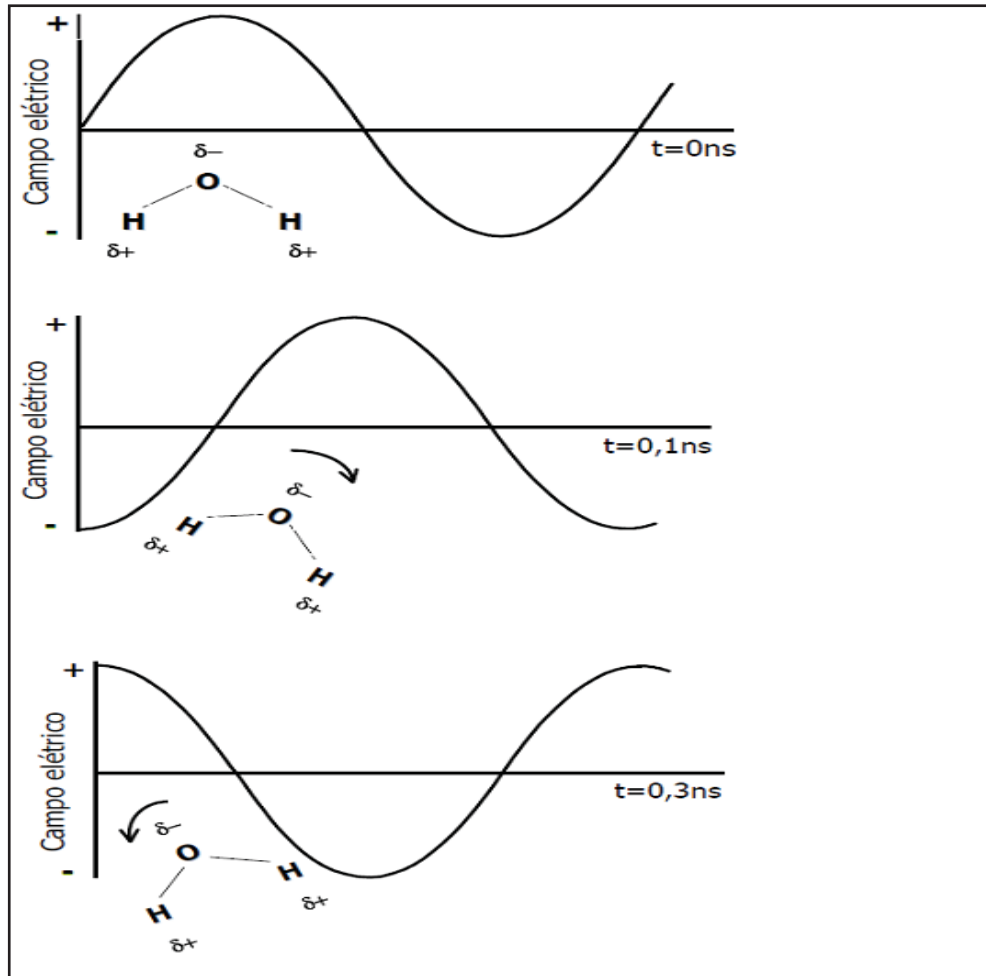


Figura 3 - Esquema da rotação de uma molécula de água induzida por um campo elétrico. (adaptado de KRUG, 2004)

### 1.3 “Efeito microondas”

A forma de aquecimento dielétrico é diferente da convencional. Na convencional, a forma de aquecimento depende da condutividade térmica do material, das correntes convectivas, a taxa de aquecimento é mais lenta e o sentido da transferência de calor é da superfície até o seio, já o aquecimento dielétrico as radiações adentram no material da forma que a transferência de calor ocorre do seio a superfície, causando um aquecimento em massa do material e um rápido aumento da temperatura do sistema (FORTUNY, 2008; KU, 2002; BERLAN, 1995; e THUÉRY, 1989). A grande seletividade de aquecimento dielétrico é uma característica marcante. Em um caso específico de mistura, esse aquecimento preferencial de

certos elementos pode resultar nas formações de pontos quentes no interior da amostra (FORTUNY, 2008; STUERGA, 1996 e BERLAN, 1995). Esse fato é responsável por diversos fenômenos observados, tais como o aumento do ponto de ebulição de alguns líquidos (FORTUNY, 2008; DE LA HOZ, 2005 e FINI, 1999), velocidades de reações aumentadas em certas sínteses (FORTUNY, 2008; DE LA HOZ, 2005 e PERREUX, 2004) e o aumento da regioselectividade em reações orgânicas (FORTUNY, 2008; SANSEVERINO, 2002 e LOUPY, 2001).

Existem relatos na literatura da existência de efeito não completamente térmicos quando um sistema é irradiado por microondas. De acordo com essa consideração, a radiação por microondas altera as propriedades termodinâmicas de sistemas reacionais reduzindo a energia livre de Gibbs da ativação de reações, seja pelo alinhamento das moléculas, efeito entrópico, ou pelo armazenamento de energia vibracional derivada da energia de microondas de uma molécula ou um grupo funcional, efeito entálpico, ou de beneficiar a eficácia das colisões moleculares, por causa da orientação que o campo elétrico causa nas moléculas polares envolvidas na reação. (FORTUNY, 2008; PERREUX, 2004 LOUPY, 2001; MIKLVAC, 2001 e FINI, 1999)

Os efeitos de aquecimento por irradiação de microondas são multifacetados e não foram plenamente esclarecidos. Entretanto, independentemente da natureza do efeito pode-se afirmar a existência do “efeito de microondas”, sendo aplicada em diversas análises com resultados que podem ser vantajosos (FORTUNY, 2008).

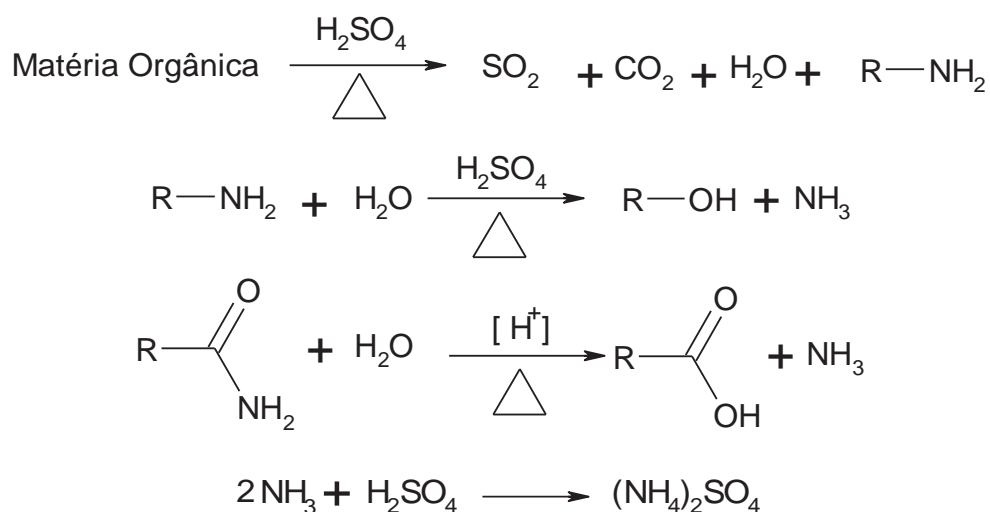
#### **1.4 Metodologia de Kjeldhal**

A digestão de Kjeldhal para determinação de nitrogênio total, proposta em 1883, é uma técnica muito utilizada, por ser confiável. Ao longo do tempo essa técnica sofreu apenas



algumas modificações permanecendo praticamente a mesma (GAERTNER, 2006 e VOGEL, 1992).

O processo de Kjeldhal é fundamentado na digestão da matéria orgânica a 400<sup>0</sup>C com uma solução de ácido sulfúrico concentrado, em presença de uma mistura catalisadora de sulfato de cobre, penta hidratado ou não, e sulfato de dipotássio para acelerar a oxidação da matéria orgânica. Compostos de mercúrio, cobre e selênio catalisam o processo de digestão. Para acelerar a velocidade da reação, eleva-se o ponto de ebulição do ácido sulfúrico concentrado pela adição de Sulfato de Potássio (HARRIS, 2005). O nitrogênio presente na solução final da digestão é determinado por destilação de arraste de vapor, em seguida titulado com ácido diluído. As reações que ocorrem no processo de digestão da matéria orgânica estão esquematizadas a seguir (GAERTNER, 2006 e SILVA, 1990):



Ocorre a oxidação do carbono contido na matéria orgânica e o dióxido de carbono se desprende da solução. Ao decorrer da etapa de digestão a coloração da substância muda de uma coloração escura para um verde claro. A coloração da solução ao final do processo depende da mistura catalisadora, no caso foi verde porque se utilizou Sulfato de cobre penta-hidratado, caso utilize Sulfato de cobre a coloração final seria azul. Além do nitrogênio contido nas proteínas existem o nitrogênio na forma de amina, amida e nitrila que é

transformada em amônia com a qual reage com o ácido sulfúrico concentrado formando o sulfato de amônio (GAERTNER, 2006).

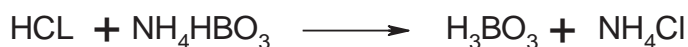
O nitrogênio presente na solução ácida resultante é determinado por destilação com arraste de vapor e posterior titulação com ácido diluído (ácido clorídrico). A solução resultante da digestão é tratada com excesso de hidróxido de sódio ocorrendo à liberação de amônia. As reações envolvidas na destilação estão descritas abaixo (GAERTNER, 2006).



A amônia formada na reação é colhida em um frasco, adaptado ao aparato da destilação, contendo ácido bórico e o indicador vermelho de metila. A amônia reage com o ácido bórico formando o borato de amônio, como representado na reação abaixo (GAERTNER, 2006).



A etapa correspondente a titulação, o borato de amônia é titulado com uma solução de ácido clorídrico padronizado até a viragem do indicador, conforme a reação abaixo (GAERTNER, 2006).



O nitrogênio total é determinado pela equação descrita por GAERTNER, 2006:

$$N_T(\%) = \frac{V_{HClp}(\text{mL}) \times N_{HCl}(\text{mol.L}^{-1}) \times MM_N(\text{mg})}{m_{\text{amostra}}(\text{g})} \times 100 \quad (\text{I})$$

Onde:  $N_T$  corresponde porcentagem de nitrogênio total na amostra,  $V_{HClp}$  o volume de ácido clorídrico padronizado em mililitros,  $N_{HCl}$  a normalidade do ácido clorídrico padronizado em  $\text{mol.L}^{-1}$  e  $MM_N$  a massa molecular de nitrogênio em miligramas (GAERTNER, 2006).

Segundo, Gaertner (2006), em amostras de alimentos, por convenção, a proteína bruta (PB) é expressa pelo fator ( $F_N$ ) 6,25, considerando que a maioria das proteínas contém na suas moléculas aproximadamente 16% de nitrogênio. A expressão abaixo determina a porcentagem (%) da proteína bruta na amostra.

$$PB = N_T \times F_N \text{ (II)}$$

### 1.5 A utilização do forno de microondas para análises em laboratórios

A digestão de amostras mais tradicionais foi proposta por Kjeldhal em 1883, conduzida tanto em meio ácido quanto básico, é uma metodologia lenta e requer muitas horas de aquecimento quando utilizada em blocos de aquecimento. A aceleração da etapa de pré-tratamento com a utilização da energia de microondas para a preparação de diversos tipos de amostras orgânicas e inorgânicas proporcionou o desenvolvimento de métodos tão precisos e exatos quanto os meios convencionais. Passou muito tempo utilizando o forno microondas com aplicações exclusivamente culinárias até a sua primeira utilização para fins de análise. Abu-Samra et. al. (1975), modificaram um forno doméstico para digestão de amostras biológicas visando à identificação de alimentos (MOURA, 2006 e ABU-SAMRA, 1975).

Ao longo do tempo, os fornos de microondas foram modificados para serem utilizados em laboratórios químicos, criando-se dispositivos de segurança que permitissem o trabalho com soluções agressivas aquecidas e o desenvolvimento de “softwares” e sistemas que possibilitassem o controle da quantidade de energia irradiada e o monitoramento preciso da temperatura e pressão dentro do sistema. Basicamente, existem dois tipos de fornos de microondas para uso laboratorial disponíveis no mercado: o sistema fechado ou pressurizado e o sistema focalizado (MOURA, 2006).

O uso da radiação de microondas pode ser aplicado em diversos outros campos da química, como síntese de compostos organometálicos, síntese orgânica, compostos inorgânicos, catálise, etc. A aplicação da radiação de microondas no preparo de amostras tem se expandido cada vez mais em áreas que envolvem decomposições por vias seca e úmida, fusão, extrações, acelerações de reações químicas, por exemplo. Há pesquisas que vem avaliando o efeito da radiação microondas na formação de complexos, compostos coloridos, processos cromatográficos, entre outros. Atualmente, a utilização dos fornos de microondas para fins analíticos são reconhecidos por possuírem excelentes desempenhos para amostras orgânicas e inorgânicas. Destacando-se também aos sistemas que exploram microondas focalizadas em frascos fechados e aos sistemas em fluxo contínuo (KRUG, 2004).

Existem no mercado internacional diversos fornos de microondas que se adaptam a variadas finalidades, entretanto ainda com preços elevados que impossibilitam seu uso como equipamento de rotina em laboratório. Desse modo, muitos pesquisadores têm escolhido por desenvolver projetos próprios de fabricação de fornos de microondas ou empregar fornos domésticos para fins laboratoriais, com ou sem adaptações (FERREIRA, 2006; ARRUDA, 1997 e PECORARO, 1997).

## **1.6 Fator de dissipação**

Um material qualquer quando irradiado com microondas podem ocorrer três possibilidades: reflexão das microondas pelo material sem ser afetado pelas mesmas; as microondas atravessam o material sem causar nenhuma mudança no material (transparência); ou a absorção da radiação total ou parcial (KRUG, 2004).

Cada material tem a sua habilidade de conversão de energia eletromagnética das microondas em calor medida pelo fator de dissipação ( $\text{tg}\delta$ ). Este fator é definido como a

capacidade que cada material tem em absorver energia de microondas, ou seja, a razão entre o fator de perdas ( $\epsilon''$ ), capacidade do material em converter energia eletromagnética armazenada em calor, e a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) que quantifica a capacidade do material em armazenar a energia eletromagnética. A Tabela 1 mostra fatores de dissipação para alguns materiais (FORTUNY, 2008 e KRUG, 2004).

*Tabela 1 – Fator de dissipação de alguns materiais (medidas realizadas em 3000MHz).*

Material	Temperatura(°C)	Fator de dissipação ( $\text{tg}\delta \times 10^4$ )
Água	25	1570,0
Quartzo fundido	25	0,6
Sílica	25	0,6
Nylon 66	25	128,0
Polietileno	25	3,1
Polipropileno	25	2,0
Poliestireno	25	3,3
Teflon PTFE	25	1,5
Teflon PFA	25	1,5

(adaptado de Kingstone & Haswell, 1997)

A absorção de energia eletromagnética está diretamente relacionada com o grau de penetração da radiação no material. Sendo nula em materiais como os metais que refletem microondas e infinita nos meios transparentes, como quartzo e Teflon<sup>TM</sup> (considerados praticamente transparentes) (KRUG, 2004).

## 1.7 Os vasos de digestão para microondas

Os recipientes para digestão têm que ser transparentes à radiação de microondas para que sejam absorvidas pela solução do meio reacional. Os materiais mais utilizados para a confecção dos vasos de reação são o PTFE (Teflon<sup>TM</sup>, marca registrada da DuPont), PFA

(perfluoroalcoxi) e o TFM<sup>TM</sup> (marca registrada da Hoeschst para PTFE quimicamente modificado). O Teflon<sup>TM</sup> pode sofrer deformações à temperatura ambiente, mas a deformação dos vasos das bombas de digestão é considerada desprezível em temperaturas menores que 150 °C. Em maiores temperaturas a deformação aumenta com a temperatura, dificultando a vedação eficaz dos frascos vedados, diminuindo sua vida útil. O ponto de fusão do PFA encontra-se entre 300 e 310 °C, sua estabilidade térmica limita a sua utilização para condições em que a temperatura não ultrapasse 260°C. O ponto de fusão do TFM<sup>TM</sup> situa-se entre 320 e 340°C e sua temperatura máxima operacional é de 300°C. Para trabalhar em temperaturas mais altas o TFM<sup>TM</sup> é recomendado, entretanto diminui muito a vida útil utilizando em longos períodos (KRUG, 2004).

Existem diversos tipos de frascos de digestão para fins analíticos com volumes que variam de 25 a 120 mL, podendo ser equipados com sensores de pressão e temperatura individuais ou coletivos. Entre estes tipos estão os com membrana de ruptura (Figura 4), pistão (Figura 5), pistão com refrigeração (Figura 6) e com válvula de alívio (Figura 7). A classificação dos tipos de vasos de digestão baseia-se na possibilidade de continuar ou não a digestão após um aumento súbito de pressão. O frasco com membrana de ruptura seria denominado “sem fechamento”, pois permanece aberto após a ruptura da membrana. Assim, um vaso com abertura momentânea da válvula denomina-se “com fechamento” (KRUG, 2004).

Os vasos de digestão fechados para microondas são recomendados nos casos onde é preciso aproveitar o efeito das altas temperaturas para dissolver amostras de difícil decomposição. Nesse sistema há uma maior eficiência na dissolução em altas temperaturas, riscos reduzidos de perdas de analitos por volatilização, riscos reduzidos de contaminações devidas ao ambiente de trabalho e menor consumo de reagentes (KRUG, 2004).

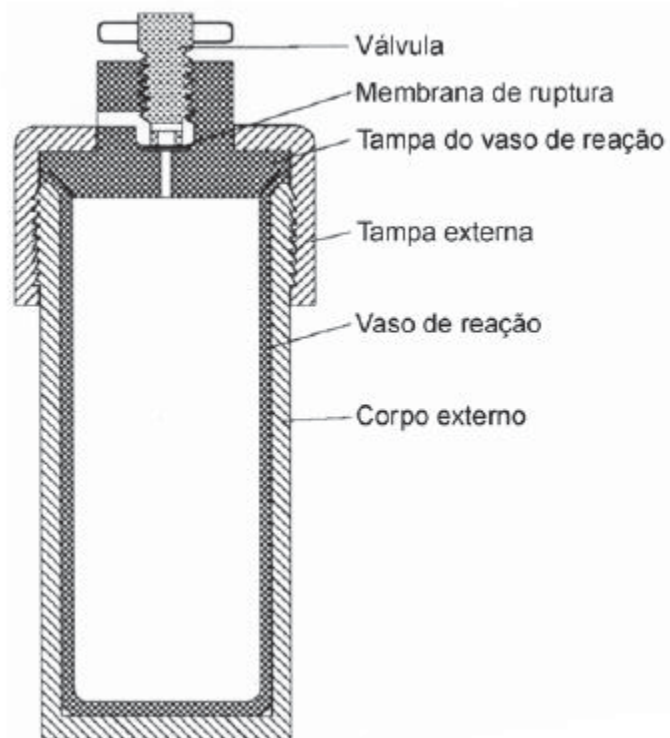


Figura 4 – Vaso de digestão com membrana de ruptura (Adaptado de KRUG, 2004)

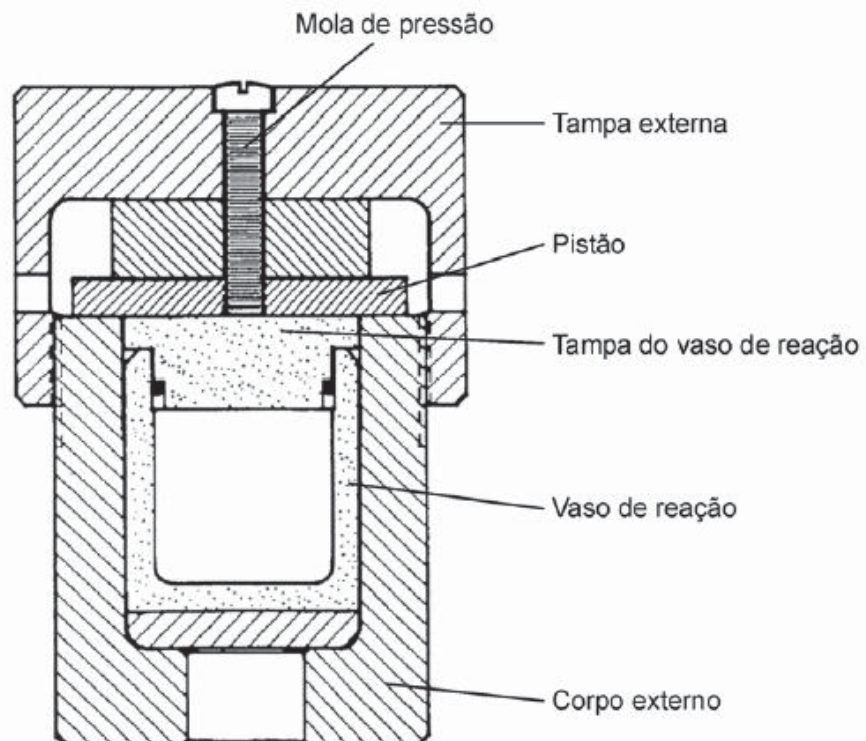


Figura 5 – Vaso de digestão com pistão (Adaptado de KRUG, 2004)

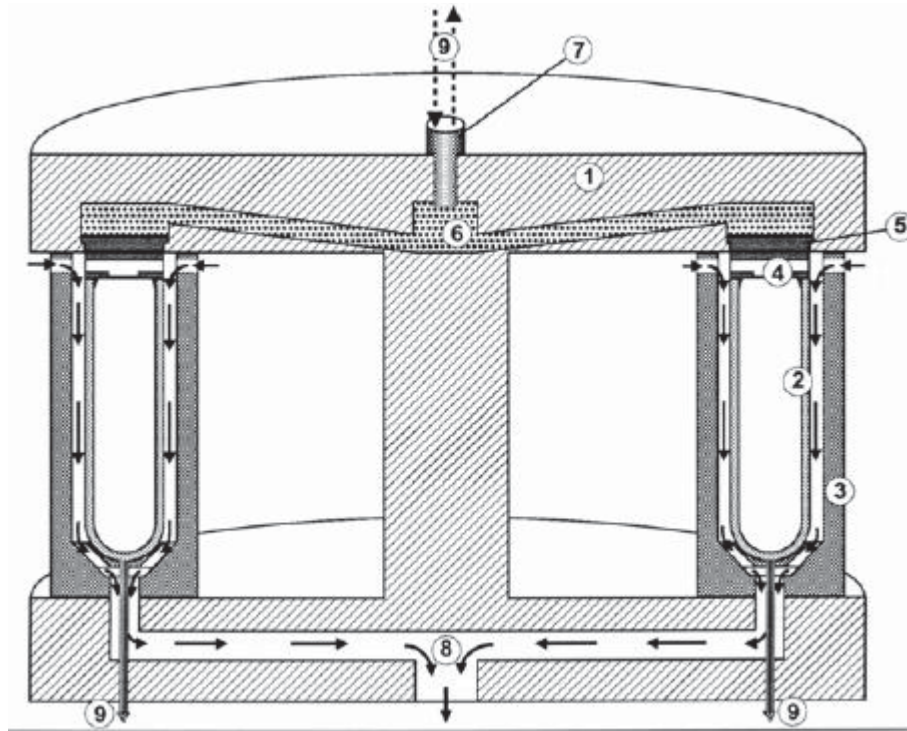


Figura 6 – Corte transversal de rotor de forno de microondas com duas bombas de digestão tipo pistão com refrigeração: 1 = rotor; 2 = vaso de reação; 3 = copo externo de proteção; 4 = macho de PTFE; 5 = pistão; 6 = óleo de silicone; 7 = transdutor de pressão; 8 = ar frio / 9 = transmissor de infravermelho para dados de pressão e temperatura. (Adaptado de KRUG, 2004 e cortesia Perkin Elmer/Anton Paar)

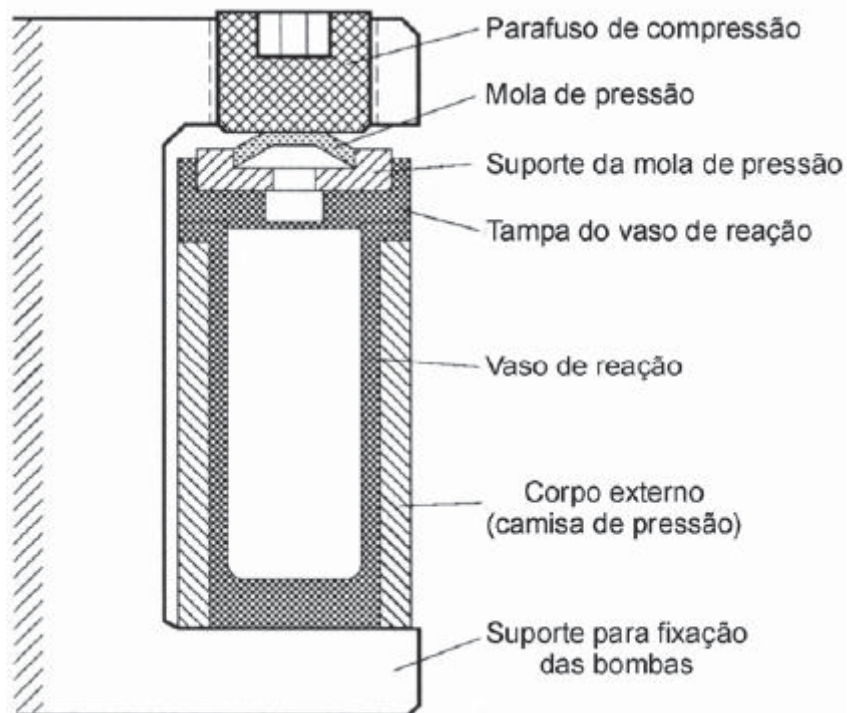


Figura 7 – Frasco de digestão com válvula de alívio. (Adaptado de KRUG, 2004 e cortesia MILESTONE)



## **2 OBJETIVOS**

O objetivo desta Monografia de Conclusão de Curso é a de confeccionar um vaso ou frasco de digestão para um forno de microondas doméstico com a finalidade de determinar o nitrogênio total em amostras de proteína bruta e avaliar a pressão e a temperatura durante o processo de digestão.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais: Reagentes e Equipamentos

Os reagentes e equipamentos utilizados para a prática foram: solução de hidróxido de sódio (NaOH) 40%(v/v); ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ); mistura catalisadora na proporção de 20g de sulfato de cobre pentaidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) para 1g de sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ); solução padronizada de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (HCL); solução de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ); solução de ácido Bórico 2%(v/v); indicador vermelho de metila; bloco microdigestor de Kjeldahl Microprocessado para 8 tubos; tubos de digestão de Kjeldahl; Forno de Microondas Doméstico Continental AW – 30; Destilador de arraste de vapor; forno de microondas doméstico com um manômetro acoplado para avaliação de pressão; frasco de Teflon<sup>TM</sup>.

#### 3.2 Métodos

Para a comprovação da funcionalidade do vaso foi necessário adaptações no forno de microondas doméstico com a instalação de um manômetro para monitorar a pressão dentro do vaso digestor e a caracterização do forno. Além da confecção e o processo de validação do vaso digestor com a construção de um suporte metálico, devidamente aterrado, para o vaso digestor para garantir a segurança de trabalho, a confecção de uma camisa externa para o vaso de resina epóxi e fibra de vidro e a comparação dos resultados obtidos na determinação de nitrogênio total em proteína bruta utilizando a metodologia padrão (MP) e a metodologia da digestão de amostras com o forno de microondas doméstico (MM) para a prova de sua

funcionalidade. Na Tabela 2 encontra-se o resumo das quantidades de amostra e reagentes utilizadas para as duas metodologias de digestão, a MP e a MM.

Tabela 2 – Resumo das quantidades de amostra e reagentes utilizados em ambas as metodologias. (Adaptado de GAERTNER, 2006)

Componente	MP	MM
Amostra (g)	0,2	0,2
Mistura Catalisadora (g)	2,0	1,5
Ácido sulfúrico concentrado (mL)	5,0	5,0
Água destilada (após a digestão) (mL)	20	20
Hidróxido de Sódio 40% (v/v)	30	30
Peróxido de Hidrogênio (mL)	---	10
[HCL] (mol.L <sup>-1</sup> )	0,1	0,1

MP = Método Padrão e MM = Método do Microondas.

### 3.2.1 Adaptação do forno de microondas doméstico

Na adaptação do manômetro no forno de microondas doméstico foi efetuado um orifício em sua parte superior, como mostra a Figura 8, nesse orifício foi colocado um tubo de aproximadamente 10 cm do mesmo material do vaso, com um diâmetro de aproximadamente 1cm, o suficiente para passar o fio terra e o capilar de aço que conecta no manômetro preso por um suporte universal adaptado na parte de trás do microondas, como mostra a Figura 9. A posição do vaso dentro do microondas foi determinado por tentativa e erro.



*Figura 8 – Parte superior do forno de microondas doméstico*



*Figura 9– Parte de trás do microondas.*

### 3.2.2 Confeção do vaso digestor de Teflon™ e o suporte metálico para o vaso

O vaso digestor foi confeccionado em Teflon™, na oficina de tornearia do departamento de física, medindo 50 mm de diâmetro externo, 30 mm diâmetro interno, comprimento de 150 mm e volume interno de 13 mL. O corpo externo, que compõe este vaso foi confeccionado com fibra de vidro e resina epóxi. Por medidas de segurança, desenvolveu-se um suporte metálico, em aço inox, para fixação do referido vaso, como pode ser observado na Figura 10.



Figura 10 – Suporte metálico com o vaso digestor montado.

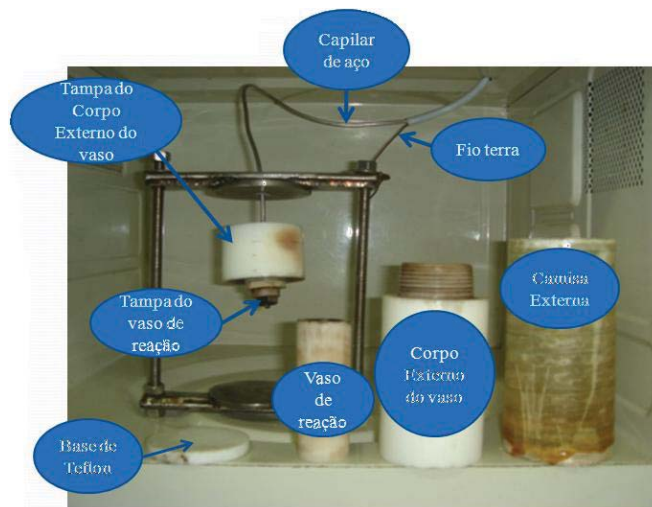


Figura 11 – Aparato do vaso de digestão desmontado. Da esquerda para direita tem-se, suporte metálico aterrado, a tampa do vaso digestor e a tampa do frasco de reação, o frasco de reação, o corpo do vaso digestor e a camisa externa de resina epóxi e fibra de vidro

### 3.2.3 Caracterização do forno de microondas

Utilizou o vaso digestor com 6 mL de água destilada, aquecendo a água destilada por 1 minuto, aproximadamente, em potência máxima até alcançar a pressão de 15 kgf/cm<sup>2</sup>, em seguida, com uma potência de 10% aqueceu por 3, 6 e 12 minutos, avaliando a pressão mínima ( $P_{\min.}$ ), pressão máxima ( $P_{\max.}$ ) e a variação de pressão ( $\Delta P$ ) com o intuito de manter a pressão dentro do frasco de 15 kgf/cm<sup>2</sup>. Em seguida foi feito o mesmo procedimento descrito acima, mas com um volume de água destilada de 10 mL.

### 3.2.4 Método de Kjeldahl (Metodologia Padrão, MP)

Para essa metodologia padrão foram feitas triplicatas de cada amostra de alimentos, farelo de abacate sem óleo, salsicha e leite integral. Para isso pesaram-se, aproximadamente, 0,2 g de cada amostra e 2,0 g da mistura catalisadora. Em seguida, colocou-se a amostra e a mistura catalisadora no tubo de digestão e adicionou-se 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Deixando o tubo de digestão com um funil de vidro para fazer o refluxo, no bloco de aquecimento ([Figura 3.2.4.1](#)), o aquecimento ocorreu em quatro etapas. A primeira deixou-se a amostra atingir 100°C, ao atingir essa temperatura o aquecimento foi constante nessa temperatura durante uma hora. Na segunda, terceira e última etapa foi análoga a primeira com um acréscimo acumulativo de 100°C para cada etapa, ou seja, na segunda etapa a temperatura a atingir é de 200°C, na terceira 300°C e na última 400°C. No final desse processo a amostra tem que apresentar uma solução límpida azul. Para cada amostra foi feita a destilação por arraste de vapor descrita na seção 1.4.

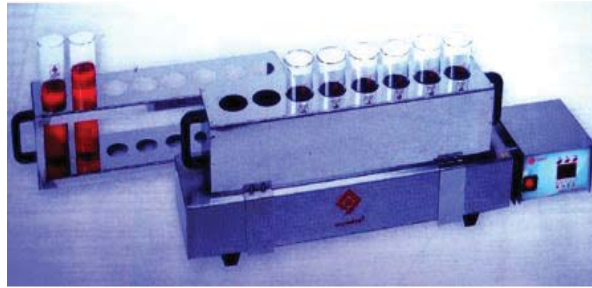


Figura 12 – Bloco microdigestor de Kjeldahl Microprocessado para 8 tubos.

### 3.2.5 Metodologia de digestão da amostra por microondas (Metodologia do microondas, MM)

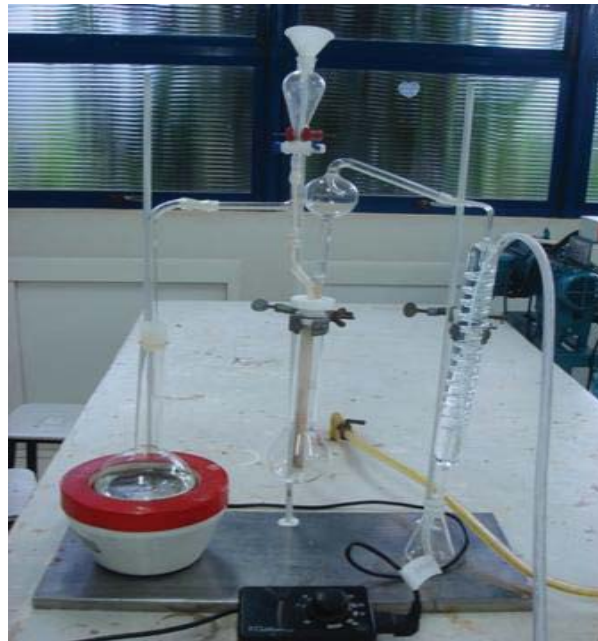
Como na metodologia de Kjeldahl foram efetuadas triplicatas de cada amostra de alimentos, com uma diferença na massa da mistura catalisadora e no procedimento de aquecimento. A amostra pesada foi de 0,2 g, aproximadamente, a mistura catalisadora de 1,5g. Colocou-se a amostra e a mistura catalisadora no vaso digestor de Teflon<sup>TM</sup> adicionando 5,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. Aqueceu a amostra por 1 minuto em potencia máxima até atingir a pressão de 15 kgf/cm<sup>2</sup>. Depois, em potencia de 10%, aqueceu-se por mais 2 minutos. Após o resfriamento da amostra adicionou-se lentamente 1 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Repetiu o processo de aquecimento e a adição de peróxido de hidrogênio até que a solução ficasse límpida e azul. Para cada amostra foi feita a destilação por arraste de vapor descrita na seção 1.4.

### 3.2.6 Destilação por arraste de vapor e titulação

Para cada amostra foi efetuada a destilação de arraste de vapor, a figura 3.2.6.1 mostra o sistema de destilação. No balão de fundo redondo colocou-se água destilada, aquecida pela

manta, no funil de decantação colocou-se uma solução hidróxido de sódio 40% (v/v) e no erlenmeyer uma solução 2% (v/v) de ácido bórico e no balão de Kjeldahl a amostra digerida.

Na titulação a solução resultante do erlenmeyer adicionou-se algumas gotas do indicador vermelho de metila, com o auxílio de uma bureta de 50 mL colocou-se a solução de HCl padronizada 0,1N. A Figura 13 apresenta as quantidades de amostra e reagentes utilizados em ambas as metodologias.



*Figura 13 – Aparato para a destilação de arraste de vapor. Consistem em um balão de fundo redondo de 1L, manta aquecedora, tubos de vidros retorcidos para conexões necessárias, funil de separação de 50 mL, balão de Kjeldahl de 250 mL, um sistema de refluxo, condensador, tubos de silicone e um erlenmeyer.*



## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Confeção do vaso digestor, corpo externo e suporte metálico.**

Considerando que o ponto de fusão do Teflon™ situa-se entre 300 a 340 °C (seção 1.6) e sob pressão o mesmo pode estourar, foi-se necessário o desenvolvimento de um corpo externo, confeccionado de fibra de vidro e resina epóxi, os quais são considerados transparentes a radiação de microondas, resistentes a temperatura e oferece resistência mecânica.

De acordo com Krug (2004), a penetração é nula nos materiais que refletem a radiação de microondas, como os metais, portanto o emprego do suporte metálico, bem como o tubo de aço inox, foram aterrados na carcaça do aparelho de microondas, que foi devidamente conectado ao fio terra da rede elétrica do laboratório. Com este procedimento, observou-se que não houve a reflexão de microondas nos metais empregados, quando estes foram submetidos à radiação.

### **4.2 Caracterização do Microondas**

Na etapa de caracterização do forno de microondas observou-se, nas Tabelas 3 e 4 que o aquecimento da água destilada foi suficientemente estável, pois de acordo com a Tabela 7, a temperatura máxima atingida nos dois testes de caracterização foi de 241°C (temperatura correspondente a  $P_{máx.}$  de 32 kgf.cm<sup>-2</sup>) para cada tempo de aquecimento a 10% da potencia do forno. Assim, a utilização do vaso digestor a frio mantém sua estabilidade de aquecimento por mais tempo.

Tabela 3 – Caracterização do forno de microondas doméstico com aquecimento de 6 mL de água destilada, potência do microondas 10%

Tempo (min)	$\Delta P$ (kgf.cm <sup>-2</sup> )	P <sub>min.</sub> (kgf.cm <sup>-2</sup> )	P <sub>máx.</sub> (kgf.cm <sup>-2</sup> )
3	7	13	20
6	5	17	22
12	12	20	32

Tabela 4 – Replicata para a caracterização do forno de microondas doméstico com aquecimento de 6 mL de água destilada, potência do microondas 10%

Tempo (min)	$\Delta P$ (kgf.cm <sup>-2</sup> )	P <sub>min.</sub> (kgf.cm <sup>-2</sup> )	P <sub>máx.</sub> (kgf.cm <sup>-2</sup> )
3	4	13	17
6	6	19	25
12	5	24	29

Entretanto, quando começou a caracterização do forno de microondas com 10 mL de água destilada (Tabelas 4.3 e 4.4) constatou que o aquecimento na replicata foi muito alto, esse fato se deve pelo vaso ter sido aquecido por condução da solução (quente) para o vaso de Teflon<sup>TM</sup> (frio). Deste modo, constatou um problema com a utilização do vaso digestor de Teflon<sup>TM</sup>, a sua utilização seguida pode comprometer a estabilidade do aquecimento desejado, já que o vaso demora muito para resfriar. Para o tempo de 12 minutos parou o teste por medidas de segurança, pois a pressão começou a passar dos 35 kgf.cm<sup>-2</sup>.

Tabela 5 – Caracterização do forno de microondas doméstico com aquecimento de 10 mL de água destilada, potência do microondas 10%

Tempo (min)	$\Delta P$ (kgf.cm <sup>-2</sup> )	P <sub>min.</sub> (kgf.cm <sup>-2</sup> )	P <sub>máx.</sub> (kgf.cm <sup>-2</sup> )
3	2	10	12
6	2	13	15
12	4	21	25

Tabela 6 – Replicata para a caracterização do forno de microondas doméstico com aquecimento de 10 mL de água destilada, potência do microondas 10%

Tempo (min)	$\Delta P$ (kgf.cm <sup>-2</sup> )	P <sub>min.</sub> (kgf.cm <sup>-2</sup> )	P <sub>máx.</sub> (kgf.cm <sup>-2</sup> )
3	5	20	25
6	5	27	32
12	-----	-----	-----

Optou-se por trabalhar na faixa de temperatura de 200°C a 240°C, pois o risco de deformação do Teflon™ aumentaria muito.(KRUG, 2004) O fator de multiplicidade de conversão da unidade de pressão  $kgf.cm^{-2}$  para  $kPa$  é de 98066,5 (LIDE, 2008).

Tabela 7 – Pressão de vapor da água de 200 a 245 oC. (Adaptado de LIDE, 2008)

Temperatura (°C)	Pressão (kPa)
200	1553,6
201	1586,4
202	1619,7
203	1653,6
204	1688,0
205	1722,9
206	1758,4
207	1794,5
208	1831,1
209	1868,4
210	1906,2
230	2795,1
235	3060,4
240	3344,7
245	3648,8

#### 4.3 Validação do Método de Microondas pelo método de Kjeldahl

Utilizando as equações I e II (seção 1.4) obteve-se os valores de PB(%) para cada repetição de cada amostra para os dois métodos. Esses valores estão dispostos nas Tabelas 8 e 9, com as médias e desvios padrões relativos. A precisão de um método analítico pode ser expressa como desvio padrão relativa (coeficiente de variação) de uma série de medidas. A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. Na Tabela 8 os valores de Dpr (%) do MP para cada uma das três amostras afirmam a proximidade dos seus respectivos valores de PB%).

Tabela 8 – Valores de PB (%) para cada repetição de cada amostra, a média dos valores e o desvio padrão relativo do Método Padrão (MP)

MP	Farelo de Abacate (sem óleo)	Salsicha	Leite Integral
PB <sup>I</sup> (%)	7,62	13,50	5,78
PB <sup>II</sup> (%)	7,22	15,13	6,74
PB <sup>III</sup> (%)	8,10	14,32	6,26
Média	7,65	14,32	6,26
DPr(%)	4,70	4,65	6,30

Como na MP os valores de DPr(%) na MM também apresentam proximidade entre seus valores de PB(%) como mostra a Tabela 9.

Tabela 9 – Valores de PB (%) para cada repetição de cada amostra, a média dos valores e o desvio padrão relativo do Método Padrão (MM)

MM	Farelo de Abacate (sem óleo)	Salsicha	Leite Integral
PB <sup>I</sup> (%)	8,40	17,12	6,26
PB <sup>II</sup> (%)	7,94	15,52	5,78
PB <sup>III</sup> (%)	9,20	15,74	7,22
Média	8,51	16,13	6,42
DPr(%)	6,12	4,40	9,33

Comparando os valores dos dois métodos, obtiveram-se os valores de desvio padrão relativo do farelo de abacate sem óleo, salsicha e do leite integral de 13,0%, 2,82% e 1,30%, respectivamente. A Tabela 10 mostra esse resultado. Desse modo, a avaliação do método com a utilização do vaso digestor para a digestão de amostras com aquecimento de microondas é válido.

Tabela 10 - Médias dos valores de PB(%) e os valores de DPr(%) e entre os métodos estudados.

Valores	Farelo de Abacate (sem óleo)	Salsicha	Leite Integral
Média de PB(%) MP	7,65	14,32	6,26
Média de PB(%) MM	8,51	16,13	6,42
Média dos dois métodos	8,07	4,53	6,34
DPr(%)	5,51	2,82	1,30

## 5 CONCLUSÃO

A utilização do forno de microondas doméstico possibilitou atingir os objetivos de confirmar a eficiência do frasco ou vaso digestor confeccionado, monitorando sua pressão e, conseqüentemente, sua temperatura através da comparação com o método tradicional. Diminuição do tempo de digestão de, aproximadamente, 240 para 90 minutos.

Os resultados deste trabalho permitem concluir que, a otimização do método de digestão de amostras orgânicas complexas, empregando o forno de microondas doméstico adaptado viabiliza o seu uso para o campo de pesquisas e também a utilização do método proposto para determinações de metais em diversas amostras que necessitem de digestão.

## 6 REFERÊNCIAS

ABU-SAMRA, A.; MORRIS, J.S.; KOIRTYOHANN, **Wet ashing of some biological samples in a microwave oven.** Anal Chem., V. 47, N. 8, p. 1475, 1975

ARRUDA, M. A. Z. ; SANTELLI, R. E. . **Mecanização No Preparo de Amostras Por Microondas: O Estado da Arte.** Química Nova, São Paulo, v. 20, n. 06, p. 638-643, 1997.

BERLAND, J. **Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures,** Radiat. Phys. Chem., v.45, n.4, p.581-589, 1995.

COELHO, L.M; COELHO, N.M.N. **Digestão em microondas: uma nova proposta para o tratamento de amostras.** Universidade Federal de Uberlândia, 2002.

DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A.; **Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects,** CHEM. SOC. REV.,v. 34, p. 164-178, 2005.

FERREIRA, F.V.; SILVA, F.C.; SOUZA, M.C.B.V. **Adaptação de forno de microondas doméstico para realização de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas.** Química Nova, v.29, n.02, p.376-380, 2006.

FINI, A.; BRECCIA, A. **Chemistry by microwaves,** Pure Appl. Chem., v. 71, n.4, p. 573-579, Istituto di Scienze Chimile, Universita di Bologna, Italia, 1999.

FORTUNY M.; RAMOS A. L. D.; DARIVA C; EGUES S. M. S. e SANTOS A.F., **Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo.** Quimica Nova, Vol. 31, No 6, p.1553 – 1561, 2008.

GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEAD, B. S. J.; MINGOS, D. M. P.; **Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating**. Chem. Soc. Rev., v. 27, p.213-223, **1998**.

GAERTNER, E. ; GALVANI, F. “**Adequação da Metodologia Kjeldahl para determinação de Nitrogênio total e Proteína Bruta**”. Circular Técnica nº 63, EMBRAPA. Corumbá, MS. Maio, 2006.

GALLAWA, J. C. <http://www.gallawa.com/microtech/history.html>, ACESSADO EM 04 DE NOVEMBRO, 2009, 17H17MIN.

HARRIS, D.C. “**Análise Química Quantitativa**”. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. , sexta edição traduzida, Cap. 07, p130-133,2005. Rio de Janeiro, RJ.

KINGSTONE, H.M.; HASWELL, S.J.. **Microwave-enhanced chemistry**. Washinton, American Chemical Society, 1997, 772 pp.

KU, H.S.; SIORES, E.; TAUBE, A.; BALL, J.A.R.; **Productivity improvement through the use of industrial microwave Technologies**, Computers & Industrial Engineering, v. 42, p.281-290, 2002.

KRUG, F.J., *et. al.*, **Digestão de Amostras Assistida por Microondas**. Métodos de Decomposição de Amostras, Cap. 5 Aquecimento por microondas: conceitos teóricos, p. 1– 3, 2004.

KRUG, F.J., *et. al.*, **Digestão de Amostras Assistida por Microondas**. Métodos de Decomposição de Amostras, Cap. 5 Aquecimento por microondas: conceitos teóricos, p.3 – 12, 2004.

LIDE, D. R., *et. al.*, **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition** (CD-ROM Version 2008), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2008.

LOUPY, A.; PERREUX, L.; LIAGRE, M.; BURLE, K.; MONEUSE, M. **Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms**, Pure Appl. Chem., v. 73, n.1, p.161-166, 2001.

MIKLAVC, A.; **Strong Acceleration of Chemical Reactions Occurring Through The Effects of Rotational Excitation on Collision Geometry**, CHEMPHYSCHEM, n. 8/9, p. 552-555, National Institute of Chemistry, Slovenia, 2001.

MOURA F.A.L., **Avaliação da digestão de amostras de piche assistida por radiação de microondas e determinação de metais por ICP OES**. Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química na Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Niterói, 2006.

PECORARO, E. ; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JUNIOR, M. **Adaptações Em Forno de Microondas Doméstico Para Utilização Em Laboratório**. Química Nova, v. 20, n. 1, p. 89-92, 1997.

PERREUX, L.; LOUPY, A. **Non-thermal Effects Of Microwaves in Organic Synthesis**. Microwaves in Organic Synthesis, Wily-VCH, p. 61 – 114, França, 2004.

SANSEVERINO, A.M. **Microondas em Síntese Orgânica**, Química Nova, V. 25, No. 4 , p. 660-667, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SENISE, J. T.; **Revista Brasileira de Engenharia Química 1985**, v.8 , 51.



SILVA, D. J. **Análise de alimentos (métodos químicos e biológicos)**. 2 ed. Viçosa: UFV, 1990. 165p.

SABADINI, E. ; BARBOSA, A. C. R. N. ; M.S.CRUZ, C. V. ; GRAZIANI, M. B. ; LORENZETTI, M. C. F. . **Aquecimento em forno de microondas / Desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais**. Química Nova, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001.

STUERGA, D.; GAILLARD, P.; **Microwaves heating as a new way to induce localized enhancements of reaction rate. Non-Isothermal and heterogeneous kinetics**, Tetrahedron, v. 52, n.15, p.5505-5510, Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences Mirande, Dijon, França, 1996.

STUERGA, D.; DEMOTTE, M.A.; LOUPY, A. **Microwaves in Organic Synthesis**, Wiley-VCH: Weinheim, p.1-33, 2002.

THUÉRY, J.; **LES MICROONDES ET LEURS ÉFFETS SUR LA MATIÈRE**, Lavoisier: Paris, 1989.

VOGEL, A. I. **“Análise Química Quantitativa”**. Tradução: Horácio Macedo. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A., 1992. p. 712.

ZLOTORZYNSKI, A., **The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry**. Critical Reviews in Anal. Chem., V. 25, No. 1, p. 43, 1995.