



UFSM

Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A
DETERMINAÇÃO DE CLORO EM TEMPEROS**

María Cecilia Geisenblösen Cajaraville

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2012

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A
DETERMINAÇÃO DE CLORO EM TEMPEROS**

por

María Cecilia Geisenblosen Cajaraville

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

2012

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

**AValiação de Métodos de Preparo de Amostras para a
Determinação de Cloro em Temperos**

elaborada por

MARÍA CECILIA GEISENBLOSEN CAJARAVILLE

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Edson Irineu Müller (UFSM-RS)

Paola de Azevedo Mello (UNIPAMPA-RS)

Santa Maria, 24 de maio de 2012

A mis padres, cuyo esfuerzo ha hecho posible este logro y por ser siempre mi ejemplo de dedicación y carácter.

A mi esposo, por su amor y apoyo, y por motivarme día a día a alcanzar mis metas.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação e pelo exemplo de dedicação ao ensino e a pesquisa científica.

Ao Prof. Dr. Edson I. Müller, pela participação na banca examinadora e pelas sugestões que contribuíram para esta dissertação.

A Prof^a. Dr^a. Paola A. Mello, pela participação na banca examinadora e pelas sugestões que contribuíram para esta dissertação.

Aos Profs. Drs. Valderi L. Dressler e José Neri G. Paniz pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho e pelo apoio durante todo o mestrado.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química, Ademir e Valéria, pelo sempre dedicado auxílio.

Ao Programa CAPES-UdelaR pela possibilidade de estudar na República Federativa do Brasil e pela concessão da bolsa de estudos.

Aos colegas e professores da Universidad de la República pela amizade e incentivo para a realização deste mestrado.

Aos colegas do Setor de Química Industrial e Ambiental da UFSM, pelo apoio e transmissão de conhecimento durante todo meu mestrado. Agradeço em especial às colegas Paola A. Mello e Camila Knorr pela colaboração prestada, principalmente, na fase final do desenvolvimento deste trabalho.

Finalmente agradeço a minha família e aos meus amigos pelo carinho, apoio e palavras de incentivo em todas as horas. Agradeço principalmente a meus pais Polo e Elo, meus irmãos David e Marcos, minhas tias Laura e Cecilia, meu marido Ignacio e seus irmãos e pais.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. Preparo de amostra para posterior determinação de halogénios	4
2.1.1. Piroidrólise	8
2.1.2. Decomposição por via úmida	9
2.1.3. Extração	12
2.1.4. Combustão	14
2.1.4.1 Combustão em sistemas abertos	15
2.1.4.1.1 Tubo de combustão	15
2.1.4.2. Combustão em sistema fechado	17
2.1.4.2.1. Frasco de combustão de schöniger	17
2.1.4.2.2. Bomba de combustão	20
2.1.4.2.3. Combustão iniciada por micro-ondas.....	21
2.2. Técnicas para determinação de halogénios.....	23
2.2.1. Técnicas clássicas.....	24
2.2.2. Potenciometria.....	24
2.2.3. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	25
2.2.4. Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	27
2.2.5. Cromatografia de íons	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30

3.1. Instrumentação	30
Forno de micro-ondas para decomposição em sistema fechado	30
Forno de micro-ondas focalizadas	31
Cromatografia de íons.....	32
Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado	33
Outros equipamentos utilizados	33
3.2. Reagentes	34
3.3. Procedimentos de descontaminação	35
3.4. Amostras e materiais de referencia certificados.....	36
3.4.1. Pré-tratamento das amostras	36
3.5. Procedimentos de decomposição das amostras	37
3.5.1. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas	37
3.5.2. Procedimentos de extração assistida por micro-ondas em sistema fechado.....	38
3.5.3. Procedimentos de extração assistida por radiação micro-ondas focalizadas.....	40
3.5.4. Procedimento de extração manual	40
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	42
4.1. Procedimentos de descontaminação	42
4.2. Interferências da solução extratora	42
4.3. Procedimentos de decomposição	45
4.3.1. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)	45
4.3.2. Extração assistida por micro-ondas em sistema fechado.....	48
4.3.3. Extração assistida por sistema de micro-ondas focalizadas.....	48
4.4. Comparação dos métodos utilizados para o preparo das amostras.....	49
5 CONCLUSÕES.....	54
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de um sistema comercial de tubo de combustão acoplado à cromatografia de íons (Adaptado de Metrohm, www.metrohm.com).....	16
Figura 2	Sequência operacional em um frasco de combustão de Shöniger (adaptada de Magalhães ⁶⁴).....	18
Figura 3	Bomba de combustão (adaptada de Magalhães ⁶⁴).....	20
Figura 4	Forno de micro-ondas no momento da combustão iniciada por micro-ondas, sem capa do rotor e proteção do frasco com corte para observação da combustão.....	22
Figura 5	Suporte de quartzo com papel filtro, empregado na combustão iniciada por micro-ondas.....	31
Figura 6	Sistema de micro-ondas focalizadas de duas cavidades com condensadores de circulação de água.....	32
Figura 7	(a) Pastilhas de amostra de salsa (b) Amostra de salsa posicionada na base do suporte de quartzo utilizado.....	37
Figura 8	Cromatograma obtido para solução de referência de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios em HNO_3 1 mol l^{-1} diluído 30x.....	43
Figura 9	Cromatograma obtido para solução de referência de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,01 \text{ mol l}^{-1}$	44
Figura 10	Cromatograma obtido para solução de referência de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,001 \text{ mol l}^{-1}$	44
Figura 11	Frasco de quartzo com amostra de salsa após MIC utilizando como solução absorvedora $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l^{-1}	47

- Figura 12 (a) Frasco de quartzo com amostra de salsa após extração assistida com micro-ondas em sistema fechado utilizando água como solução extratora. (b) Frascos de polietileno com solução obtida após extração assistida com micro-ondas em sistema fechado utilizando água como solução extratora..... 48
- Figura 13 (a) Frasco de vidro com amostra de salsa após extração assistida com micro-ondas em sistema focalizado utilizando água como solução extratora. (b) Frascos de polietileno com solução obtida após extração assistida com micro-ondas focalizadas utilizando água como solução extratora..... 49
- Figura 14 Concordância entre o valor obtido para cloro empregando MIC e outros métodos..... 51
- Figura 15 Concordância entre o valor obtido para cloro empregando MIC e outros métodos com micro-ondas fechado, utilizando 1 g de amostra e 10 ml de solução extratora..... 52
- Figura 16 Concordância entre o valor obtido para cloro empregando MIC e outros métodos com sistema de micro-ondas focalizadas, utilizando 1 g de amostra e 10 ml de solução extratora 53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação dos métodos de preparo de amostras para posterior determinação de halogênios (adaptado de Knapp ⁵²).....	7
Tabela 2	Parâmetros operacionais para a determinação de Cl por ICP OES ..	33
Tabela 3	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas.....	38
Tabela 4	Programas de aquecimento utilizados para a extração de cloro de 0,5 g de amostras por extração assistida por micro-ondas em sistema fechado e 6 ml de solução absorvedora.....	39
Tabela 5	Programa de aquecimento utilizado para a extração de cloro de 1 g de amostras por extração assistida por micro-ondas em sistema fechado e 10 ml de solução absorvedora.....	39
Tabela 6	Programa de aquecimento utilizado para extração assistida por micro-ondas em sistema focalizado, para extração de cloro.....	40
Tabela 7	Determinação de cloro por ICP OES (BCR 62) e IC (NIST 1547), em material de referencia certificado para amostras vegetais, após decomposição por MIC e comparação com valores certificados (BCR 62) e informados (NIST 1547).....	46
Tabela 8	Concentração de cloro presente nas amostras determinadas por IC e ICP OES, após decomposição por MIC, n=3. E concordância entre os valores obtidos por uma e outra técnica de determinação.....	47
Tabela 9	Limite de detecção dos diferentes métodos de preparo de amostra avaliados para posterior determinação de cloro por IC.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS

BCR, Bureau Community Reference

IC, cromatografia de íons, do inglês, *ion chromatography*

ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*

ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma optical emissionspectrometry*

LOD, limite de detecção, do inglês, *limit of detection*

LOQ, limite de quantificação, do inglês, *limit of quantification*

m/v, massa por volume

m/z, razão massa/carga

MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês, *microwave-induced combustion*

NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês, *neutron activation analysis*

OMS, Organização Mundial da Saúde

PTFE, politetrafluoretileno

rpm, rotações por minuto

RSD, desvio padrão relativo, do inglês, *relative standard deviation*

TMAH, hidróxido de tetrametilamônio, do inglês, *tetramethyl ammoniumhydroxide*

XRF, fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*

RESUMO

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO EM TEMPEROS

Autora: María Cecilia Geisenblosen Cajaraville

Orientador: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

Neste trabalho foram avaliados métodos de preparo de amostras para a determinação de cloro por cromatografia de íons (IC) em amostras de temperos. O método de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) em sistema fechado foi testado utilizando materiais de referencia certificados de amostras vegetais. A concentração de cloro nas amostras decompostas por MIC foi determinada por IC e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Concordâncias entre 100 e 105% foram obtidas para as duas técnicas de determinação avaliadas. Além disso, foi verificado que não houve diferença significativa entre as duas técnicas de determinação ($\alpha = 0,05$). Os métodos de preparo de amostras comparados foram: extração manual, extração assistida com micro-ondas focalizadas e extração assistida com micro-ondas em sistema fechado. O método de extração manual foi aplicado para diferentes quantidades de amostra, desde 250 até 1000 mg usando 27 ml de água e 5 minutos de agitação manual. Os resultados obtidos para o método de extração manual foram adequados permitindo recuperações de entre 97 e 104 %. Para avaliar o método de extração assistida com micro-ondas em sistema fechado foram testados diferentes programas de temperatura, massas de amostra, quantidade de solução extratora, tipo de solução extratora (H_2O , $(NH_4)_2CO_3$, HNO_3 e TMAH) e concentração da mesma. Foi observado que para todas as condições a concordância entre o valor obtido por este método e por MIC foi próxima a 100%. Os ensaios de recuperação de analito para o método de extração assistida por micro-ondas apresentaram recuperações entre 88 e 102%, porém, os valores de desvio padrão relativo foram um pouco elevados em comparação com os obtidos para extração assistida por micro-ondas em sistema fechado, com as mesmas soluções extratoras.

ABSTRACT

EVALUATION OF SAMPLE PREPARATION METHODS FOR THE DETERMINATION OF CHLORINE IN SPICES

Author: María Cecilia Geisenblosen Cajaraville

Advisor: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

In this study, sample preparation methods were evaluated for the determination of chlorine by ion chromatography (IC) in spice samples. The microwave-induced combustion method (MIC) was tested using certified reference materials of plants tissue. The chlorine concentration in the samples decomposed by MIC was determined by IC and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The agreement was between 100 and 105%. The sample preparation methods that were compared were: manual extraction, microwave assisted extraction in a closed system and focused microwave assisted extraction. The manual extraction method was applied to different quantities of sample from 0,25 to 1,0 g using 27 ml of water and 5 minutes of manual shaking. The results for the manual extraction method were acceptable and the recoveries obtained were between 97 and 104%. In order to evaluate the microwave assisted extraction in a closed system method different parameters were tested, such as temperature programs, sample weight and extraction solution volume, concentration and type (H_2O , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, HNO_3 e TMAH). For all conditions, the level of agreement between the values obtained by this method and MIC was close to 100%. On the other hand, focused microwave assisted extraction method has been tested for 1 g using different extraction solutions in different concentrations. The recovery for this method was between 88 and 102%, while the relative standard deviation values were slightly higher in comparison with those obtained with the same extraction solutions in closed systems.

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a comissão do Codex Alimentarius, criada pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) e pela Organização mundial da Saúde (OMS), os condimentos, que incluem as plantas aromáticas secas ou temperos, são componentes naturais secos ou misturas utilizadas nos alimentos. Uma vez que são utilizados na alimentação, o conhecimento de sua composição é fundamental.¹⁶

Nesse sentido, os halogênios são considerados essenciais para plantas e animais. Assim, vários trabalhos têm sido desenvolvidos para a determinação de halogênios em diferentes tipos de amostras, tais como os alimentos, além de amostras ambientais, industriais, farmacêuticas, dentre outras. Porém, não constam indicações em normativas de organismos internacionais, como a Organização Mundial da Saúde (OMS), a Comissão do CODEX *Alimentarius* ou a Federação de Drogas e Alimentos dos Estados Unidos (FDA), a respeito dos níveis máximos permitidos destes elementos em nenhum tipo de alimento.

Diversas técnicas analíticas tem sido utilizadas para a quantificação de cloro em diversos tipos de amostras, tais como a análise por ativação neutrônica (NAA), cromatografia de íons (IC), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e potenciometria com eletrodo de íon seletivo (ISE). No entanto, para a utilização da maioria destas técnicas é necessário uma etapa de preparo das amostras.

A etapa de preparo de amostras para posterior determinação de halogênios é uma etapa considerada bastante crítica pois, em meio ácido, os halogênios podem ser convertidos em seus ácidos voláteis correspondentes o que pode acarretar em perda de analito por volatilização. Assim, não é possível utilizar o procedimento típico de preparo para amostras vegetais (digestão com ácidos minerais oxidantes em sistemas abertos) para a posterior determinação desses elementos. Por essa razão, diversos procedimentos alternativos de combustão e de extração de halogênios têm sido empregados.^{31, 85}

De acordo com estes aspectos, o presente trabalho teve como objetivo a avaliação de diferentes métodos de preparo de amostras para a subsequente determinação de cloro em temperos por cromatografia de íons (IC). A exatidão foi avaliada usando materiais de referência certificados (CRMs) de amostras vegetais. Os métodos investigados para o preparo das amostras foram a combustão iniciada por micro-ondas (MIC), a extração manual e a extração assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado e aberto.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão bibliográfica está subdividida em duas partes principais. Na primeira, são descritos os principais procedimentos de preparo de amostras para posterior determinação de halogênios por diferentes técnicas analíticas. Na segunda, são apresentadas as técnicas mais utilizadas na etapa de quantificação.

É importante destacar que, embora a determinação de halogênios em amostras vegetais para consumo humano, como condimentos, seja importante para a proteção da saúde, não foram encontrados trabalhos recentes que descrevam a determinação conjunta deste grupo de elementos neste tipo de amostras.

2.1. PREPARO DE AMOSTRAS PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS

A etapa de preparo de amostras visa disponibilizar os analitos numa forma que seja compatível com o método de determinação que será utilizado. O tratamento a ser utilizado vai depender da natureza da amostra, dos analitos a serem quantificados, da concentração em que estes se encontram, do método de detecção, da precisão e da exatidão desejadas, dentre outros fatores. Assim, o tratamento da amostra pode variar desde um procedimento simples de dissolução, até a completa transformação da amostra sólida em uma solução compatível com o método de determinação.⁵⁸

Em muitos casos, o preparo da amostra consiste na etapa mais demorada e pode apresentar os maiores custos. Além disso, esta etapa torna-se uma fonte de erros devido a um maior risco de contaminação e a perdas de analito por volatilização, e a possibilidade de adsorção, dissolução incompleta, entre outros.⁵

Há três fontes principais de contaminação que podem ser responsáveis por erros na etapa de preparo da amostra: as impurezas no ar, nos reagentes ou nos materiais. A poluição do ar pode conferir elevados valores do branco. Tal risco pode ser minimizado com a utilização de sistemas fechados ou trabalhando em áreas limpas. No que diz respeito à contaminação por impurezas dos reagentes, esta pode ser amenizada através da diminuição da quantidade de reagentes e emprego de substâncias de alta pureza adquiridas comercialmente ou purificadas em laboratório. Com relação aos materiais utilizados, deve ser considerada sua resistência, disponibilidade de pureza e custo. Dentre os disponíveis, o quartzo apresenta-se como alternativa dada a sua elevada pureza, dependendo do tipo e do método de produção para a sua obtenção, mas o alto custo restringe seu uso. Alternativamente, fluoropolímeros de elevada pureza podem ser usados, porém, a temperatura máxima de trabalho geralmente é limitada até temperaturas inferiores a 300 °C.^{55, 57}

No caso de sistemas abertos, podem ocorrer perdas de elementos por volatilização, principalmente, em altas temperaturas (> 500 °C), além daqueles em que pode ocorrer perda em temperatura ambiente. Os analitos podem ser perdidos

na forma elementar, como óxidos e haletos, sendo esta última a maneira predominante.

Em geral, a maioria das amostras requer etapas de pré-tratamento preliminares à etapa de decomposição dependendo do estado em que esta foi coletada. A maioria destas operações envolve métodos predominantemente físicos, como lavagem, secagem, moagem, peneiramento, refrigeração, agitação mecânica, ou simples polimento, dependendo do tipo de amostra.

A lavagem é um tipo de pré-tratamento utilizado em alguns materiais, particularmente, partes de vegetais. O objetivo é eliminar a contaminação devido à poeira ou resíduos de pulverização no local da coleta. Deve-se levar em consideração que há o risco de perdas de elementos por lixiviação.⁴⁹

Outro procedimento de pré-tratamento muito empregado para amostras de material vegetal é a operação de secagem até massa constante. Este método é usado quando a quantidade de água no material não é constante ou se encontra em forma não determinada. É importante destacar que a temperatura de secagem deve ser escolhida visando a não ocorrência de perdas de elementos por volatilização e, excepcionalmente, degradação (decomposição) térmica da amostra.⁴⁹

Em muitos casos, depois da etapa de secagem, uma operação de moagem é utilizada para a correta homogeneização de amostras naturais. A homogeneidade da amostra possibilita que ela possa ser subdividida, mantendo-se a representatividade. Outra vantagem da operação de moagem consiste no fato de que a diminuição do tamanho das partículas aumenta a relação entre área superficial e o volume da solução. Essa relação facilita os processos de dissolução, decomposição e extração.⁷³

Desta forma, torna-se necessária uma adequada avaliação dos procedimentos de pré-tratamento de amostras disponíveis para se efetuar uma escolha coerente com o objetivo da análise.

Quanto à determinação de halogênios, o preparo de amostras para sua posterior quantificação, sem provocar perdas por volatilização ou contaminação, é uma tarefa difícil. É imprescindível levar em consideração que, quando o preparo da amostra é feito utilizando os ácidos comumente utilizados para decomposição de amostras orgânicas, como o HNO₃, pode ocorrer perdas por volatilização devido à

formação dos ácidos voláteis correspondentes. Por isso, as técnicas de preparo mais utilizadas para a determinação de halogênios são baseadas em combustão ou extração utilizando soluções de pH neutro ou básico como soluções absorvedoras.³²

Na Tabela 1 são apresentados os métodos de preparo de amostras mais utilizados para a posterior determinação de halogênios.

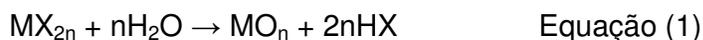
Tabela 1 Classificação dos métodos de preparo de amostras para posterior determinação de halogênios (adaptado de Knapp⁵²)

MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS	CLASSIFICAÇÃO
Piroidrólise	
Decomposição por via úmida	<p><i>Em sistemas abertos</i></p> <p>Aquecimento convencional</p> <p>Aquecimento por radiação micro-ondas</p> <p><i>Em sistemas fechados</i></p> <p>Aquecimento convencional</p> <p>Aquecimento por radiação micro-ondas</p>
Extração	<p><i>Em sistemas abertos</i></p> <p>Aquecimento convencional</p> <p>Aquecimento por radiação micro-ondas</p> <p>Agitação manual</p> <p>Assistido com ultrassom</p> <p><i>Em sistemas fechados</i></p> <p>Aquecimento convencional</p> <p>Aquecimento por radiação micro-ondas</p>
Combustão	<p><i>Em sistemas abertos</i></p> <p>Tubo de combustão</p> <p>Decomposição via seca</p> <p>Decomposição à baixa temperatura com oxigênio excitado (Cool Plasma Asher[®])</p> <p>Sistema Wickbold com chama hidrogênio-oxigênio</p> <p><i>Em sistemas fechados</i></p> <p>Frasco de combustão de Schöniger</p> <p>Bomba de combustão</p> <p>Combustão iniciada por micro-ondas</p>

2.1.1. Piroidrólise

A piroidrólise é um método de preparo de amostra em que elevadas temperaturas (~1000 °C) são utilizadas para favorecer a formação dos produtos de hidrólise. Principalmente, é utilizada para a decomposição de amostras sólidas, geralmente materiais inorgânicos. Compostos de halogênios, boro e enxofre são hidrolisados na presença de vapor de água e os correspondentes ácidos voláteis são arrastados por um gás e condensados.³⁰

A crescente necessidade da determinação de halogênios e outros elementos como boro e enxofre em vários tipos de amostras, com boa precisão e exatidão, favoreceu o desenvolvimento da técnica.¹¹⁸ Mais tarde, estudos foram feitos para determinar as constantes de equilíbrio da decomposição de vários compostos demonstrando claramente sua potencialidade analítica.^{21,22} Nesses trabalhos, os autores concluíram que a reação genérica para a liberação de halogênios ocorre de acordo com a Equação (1).



Onde M é um elemento metálico e X um halogênio.

De forma geral, a amostra é depositada num suporte o qual é introduzido num reator aquecido eletrotermicamente. Os materiais mais utilizados na construção do suporte e do reator são platina, quartzo ou níquel¹⁰⁹. Um fluxo de gás (geralmente ar ou um gás inerte), carregando vapor de água, atravessa o sistema passando pela amostra. O vapor é condensado com ajuda de um condensador refrigerado e absorvido numa solução de pH na faixa de 8 a 11. As soluções absorvedoras mais utilizadas são soluções diluídas de hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, bicarbonato de sódio ou um tampão e sua concentração e volume vão depender da quantidade de analito e de outros elementos presentes na amostra passíveis de formar ácidos voláteis na reação de piroidrólise.³⁰

A eficiência da liberação do analito depende da temperatura do reator, da forma química do analito na amostra e da natureza da amostra. Uma das principais vantagens no preparo da amostra por piroidrólise é a separação dos analitos de outros constituintes da matriz que poderiam causar interferências, dependendo da técnica de determinação.³⁰

Em muitos casos, principalmente quando a amostra for considerada refratária, o uso de um acelerador é essencial para aumentar a velocidade de reação e liberação dos analitos. Alguns óxidos de vanádio, urânio, alumínio e tungstênio podem ser usados. Ao atuarem como fundentes, permitem que a decomposição e liberação dos analitos ocorram a temperaturas mais baixas.⁸²⁻⁸³

Assim, a piroidrólise é um método de preparo de amostra simples e de baixo custo que pode ser utilizada na decomposição de materiais diversos para a determinação de halogênios, boro e enxofre^{10, 24, 74, 82-83, 103-104, 118}.

Bettinelli *et. al.*¹⁰ determinaram flúor, cloro, bromo e iodo em carvão, amostras vegetais e ambientais após decomposição por piroidrólise. A amostra foi introduzida num tubo reator de quartzo aquecido num forno a 1000 °C. Os produtos voláteis foram condensados e absorvidos numa solução alcalina (Na_2CO_3 1,8 mmol l^{-1} / NaHCO_3 1,7 mmol L^{-1}). A determinação dos halogênios foi feita por ICP-MS e IC e os resultados comparados com técnicas independentes como NAA.

Dressler *et.al.*²⁴ também utilizaram a piroidrólise para a decomposição de amostras geológicas e biológicas e determinação de flúor. Nesse trabalho entre 5 e 120 mg de amostra foram colocados num suporte inserido num tubo de quartzo. Nitrato de vanádio foi testado como acelerador da reação de piroidrólise numa razão de 0 a 4. A amostra foi piroidrolisada por 10 minutos numa temperatura de 1150-1170 °C numa corrente de ar. A solução absorvedora foi água e a determinação de flúor foi feita por potenciometria. O método foi validado através da determinação de flúor em diferentes materiais de referência e foi demonstrado que o uso de acelerador não é necessário nessas condições e para esses tipos de amostras.

2.1.2. Decomposição por via úmida

A decomposição de amostras utilizando ácidos oxidantes é um dos métodos mais antigos e mais utilizados para o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas. De maneira geral, a decomposição por via úmida destrói ou remove a matriz, reduzindo ou eliminando alguns tipos de interferências na determinação.^{33, 66}

Normalmente, a decomposição é feita utilizando uma mistura de ácidos concentrados oxidantes (HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4) e não oxidantes (HCl , HF , H_3PO_4), sob aquecimento. Geralmente, ácido nítrico é o reagente de maior emprego para a decomposição de matéria orgânica, por não interferir com a maioria das técnicas de determinação e pelo fato de poder ser encontrado comercialmente com pureza adequada.^{33, 66} A decomposição pode ser feita em frascos abertos ou fechados, com aquecimento convencional, como em bloco digestor ou chapa de aquecimento, ou com radiação micro-ondas.⁶⁶

Quando sistemas abertos são utilizados alguns elementos podem ser perdidos completa ou parcialmente por volatilização.¹⁷ Portanto, o método de decomposição por via úmida em sistemas abertos não é adequado para o tratamento de amostras para posterior determinação de halogênios.³³ Além disso, uma outra desvantagem dos sistemas abertos é a necessidade de maior utilização de ácidos e maior teor de ácido residual.¹⁷

Já a decomposição por via úmida em sistemas fechados oferece algumas vantagens em comparação com os sistemas abertos. Quando sistemas fechados são utilizados, possíveis erros por contaminação da atmosfera são minimizados e perdas por volatilização são evitadas tornando possível o preparo de amostras para determinação de elementos que formam compostos voláteis, como os halogênios.^{33, 66} Além disso, outra vantagem dos métodos de decomposição em sistemas fechados é a maior eficiência de decomposição devido ao aumento do ponto de ebulição dos ácidos inorgânicos utilizados. Devido à relação direta entre a temperatura e a velocidade de decomposição nos sistemas fechados, os tempos de decomposição são menores.^{33, 66}

Existem vários sistemas comercialmente disponíveis que utilizam a decomposição em sistemas fechados com aquecimento convencional, como a bomba Parr (Parr Instruments Company, USA), o sistema Berghof com frascos de digestão de PTFE (Berghof GmbH, Germany) e o sistema de decomposição em altas pressões e temperaturas (High Pressure Asher, HPA, Anton Paar, Graz). Dentre esses, o sistema HPA apresenta várias vantagens já que a decomposição é feita a altas pressões e temperaturas. Neste sistema, a pressão gerada dentro dos frascos de quartzo é equilibrada por uma pressão externa de N_2 . Os frascos podem

ser aquecidos a temperaturas de até 320 °C, obtendo-se, deste modo, soluções livres de carbono, compatíveis com várias técnicas analíticas de determinação.^{33, 66}

Atualmente, o sistema de decomposição por via úmida em sistema fechado, empregando aquecimento por radiação micro-ondas, tem sido amplamente utilizado. Devido a rápida transferência de calor, é possível fazer decomposições em menores tempos.^{39, 50} Além disso, os sistemas modernos, desenvolvidos especificamente para sua utilização em processos de decomposição, possuem diversos itens de segurança que permitem o monitoramento contínuo da pressão e da temperatura dentro dos frascos.¹²² Em alguns sistemas, o controle destes parâmetros permite definir a potência e os tempos adequados das etapas do processo para a completa decomposição da amostra.⁸⁷

Larsen *et. al.*⁶¹ utilizaram um sistema fechado de decomposição por via úmida em frascos de PTFE recobertos de aço para determinação de iodo em materiais de referência de alimentos. A determinação foi feita por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado. Para a decomposição, 0,1-0,5 gramas de amostra foram pesados nos frascos de PTFE, aos quais foram adicionados inicialmente 3,5 ml de HNO₃ e posteriormente 1,5 ml de ácido perclórico. A bomba foi imediatamente fechada e aquecida a 160 °C por 4 horas. O método se apresentou apropriado para o propósito, visto que as perdas de iodo por volatilização foram evitadas mediante sua oxidação a espécies não voláteis pela ação do ácido perclórico. Esse procedimento evitou também dificuldades na determinação geradas pelo efeito de memória destas espécies.

Em outro trabalho, Haldimann *et al.*⁴² também realizaram a determinação de iodo em alimentos por decomposição em via úmida utilizando a técnica ICP-MS. A decomposição da amostra foi feita em sistema de elevada pressão com frascos de quartzo e tampas de PTFE. A massa de amostra utilizada foi entre 100 e 200 mg e a decomposição foi feita utilizando unicamente ácido nítrico sem necessitar da adição de outro reagente para a oxidação das espécies de iodo e, portanto, a espécie de iodo predominante nas soluções foi I⁻. Segundo os autores, as perdas de iodo por volatilização foram minimizadas com a utilização do sistema de frascos fechados e de elevada pressão e as possíveis perdas foram compensadas pelas perdas proporcionais do isótopo ¹²⁹I, utilizado como padrão interno. Além disso, os problemas do retorno do sinal à linha base e o efeito de memória, próprios de

espécies voláteis de iodo, foram evitados pela utilização de uma câmara de nebulização de tamanho reduzido.

A decomposição em via úmida foi também empregada para determinação de cloro, bromo e iodo em amostras de leite e posterior determinação por ICP OES. Foi feita a comparação da digestão utilizando um sistema de micro-ondas focalizadas (aberto) e um forno de micro-ondas fechado. No sistema com radiação focalizada, 0,5 g de leite em pó (ou 5 ml de leite fluido) foram digeridos com 10 ml de HNO_3 e 5 ml de H_2O . Para a digestão no sistema de micro-ondas fechado, 0,250 g de leite em pó (ou 2,5 ml de leite fluido) foram decompostos com 4 ml de HNO_3 e 1 ml de H_2O_2 . Com o objetivo de evitar perdas por volatilização, uma solução de AgNO_3 foi adicionada previamente à digestão. Sendo assim, os analitos eram precipitados como os respectivos sais, evitando com isso sua volatilização. Os autores observaram que os resultados obtidos para bromo e cloro sem a utilização do sal de prata eram errados devido a erros na correção de fundo para cloro e perdas por volatilização do bromo. Além do mais, concluíram que os métodos de digestão em sistema aberto e fechado se apresentaram adequados para a posterior determinação de bromo e cloro. Contudo, para o iodo, somente a digestão em micro-ondas fechado apresentou valores de recuperação adequados.⁸¹

2.1.3. Extração

Os métodos de extração, por definição, têm um objetivo diferente daqueles de decomposição, já que o analito de interesse é separado da amostra pela extração com uma solução extratora, sem a necessidade de dissolução de toda a matriz da amostra.

Tais métodos são normalmente utilizados com temperaturas relativamente baixas, apresentam uma vantagem quando o objetivo é a determinação de elementos voláteis como os halogênios. Também são uma boa alternativa para a determinação de elementos que não são compatíveis com ácido nítrico, o qual é comumente utilizado nos procedimentos de decomposição.

Em muitos casos, os processos de extração são auxiliados com aplicação de ultrassom ou aquecimento. Atualmente, a tecnologia de micro-ondas tem sido muito

utilizada em química analítica para melhorar algumas operações analíticas tradicionais em química. Processos de extração podem ser acelerados pela utilização de programas de baixa potência, tendo em vista que a própria natureza da radiação micro-ondas confere uma alta eficiência ao processo. Na maioria dos trabalhos, o sistema de micro-ondas com cavidade tem sido utilizado. Estes sistemas apresentam a vantagem de serem fechados e, portanto, problemas de contaminação podem ser evitados. Por outro lado, para alguns procedimentos analíticos, pode ser mais adequado o uso de micro-ondas focalizadas. Os sistemas de micro-ondas que utilizam micro-ondas focalizadas apresentam alguns benefícios importantes, tais como: maior segurança por operarem a pressão atmosférica; possibilidade de trabalhar com maior quantidade de amostra que pode gerar grandes quantidades de gases; possibilidade de adição programada de reagentes (ou amostra) em qualquer momento durante o processo; diferentes métodos podem ser simultaneamente aplicados para diversas amostras por causa da possibilidade de se operar cada frasco de reação independentemente.⁸⁶

A escolha do tipo e da concentração da solução extratora é de extrema importância pois, da mesma forma que o tempo de extração, depende de cada analito.^{23, 31} Para o caso dos halogênios, muitas vezes pode ser necessária a utilização de um agente redutor para evitar perdas por volatilização na forma de X_2 ou HX (onde X = Br, Cl, F, e I). As soluções que têm sido mais utilizadas para a extração e absorção de halogênios são: água^{15, 63, 120}, hidróxido de sódio¹⁵, hidróxido de tetrametil amônio (TMAH)^{29, 43, 53, 101, 111} e aminas terciárias CFA-C³⁶.

Buykx *et.al.*¹⁵ estudaram a eficiência de três soluções para a extração simultânea de brometo, cloreto, fluoreto e sulfato em amostras de solo, resíduos e materiais de construção. Uma solução ácida (H_3PO_4 0,01 mol l⁻¹), uma neutra (água purificada), e uma básica (NaOH 0,01 mol l⁻¹) foram testadas. Em um frasco de polietileno de alta densidade (HDPE) de 250 ml, foram colocados 10 g de amostra sólida e adicionados 100 ml de solução extratora. Após agitação por 2 horas, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos e os sobrenadantes filtrados com um filtro de 0,45 µm. Segundo os autores, os resultados encontrados para brometo, cloreto e sulfato foram similares para os três tipos de soluções extratoras, nas amostras estudadas.

Wheal *et.al.*¹²⁰ empregaram uma solução HNO₃ 4% para a extração de cloro de amostras de tecido vegetal. Aproximadamente 0,1 grama de amostra, seca até peso constante a 80°C por mais de 24 h, foi colocado num frasco de digestão de polipropileno com tampa de rosca. Posteriormente, foram adicionados 40 ml de HNO₃ 4% (v/v), os tubos foram tampados e um vórtex foi usado para que a solução entrasse totalmente em contato com a amostra. Os frascos foram colocados, então, em um bloco aquecedor a 95 °C durante 90 min e, durante a extração, foram agitados várias vezes para permitir a completa mistura. Após a extração, as amostras foram filtradas e, após a decantação, o sobrenadante foi submetido a determinação por ICP OES. Os resultados obtidos, utilizando o método de extração descrito, foram próximos a 95% para materiais de referência certificados. Os autores concluíram que a utilização do método de ajuste de matriz e os parâmetros de correção de fundo utilizados foram adequados para superar a interferência do carbono na determinação deste elemento.

2.1.4. Combustão

A combustão é um método que tem sido utilizado para a decomposição de matéria orgânica pela reação com oxigênio em temperaturas elevadas. Na maioria dos casos, o ar atmosférico ou oxigênio puro podem ser usado como fonte para a oxidação da matéria orgânica. Uma das principais vantagens do método é o baixo risco de contaminação, tendo em vista que emprega apenas oxigênio, reagente de elevada pureza quanto às concentrações de elementos-traço, em relação ao HNO₃ amplamente utilizado na decomposição por via úmida.³²

Durante a combustão, geralmente, converte-se carbono em CO₂, hidrogênio em H₂O e nitrogênio em N₂ ou óxidos de nitrogênio. Os demais produtos da combustão podem ser absorvidos em uma solução apropriada aos analitos e à técnica analítica de detecção. Além disso, outra vantagem da técnica de combustão consiste no baixo teor de carbono residual nas soluções de decomposição, evitando, assim, interferências na detecção.⁶⁴

A seguir, são descritos brevemente alguns dos métodos de combustão, dando ênfase aqueles mais utilizados para o preparo de amostras para posterior determinação de halogênios.

2.1.4.1. Combustão em sistemas abertos

2.1.4.1.1. Tubo de combustão

O método de tubo de combustão tem sido muito utilizado para a determinação de C, H, N, S e halogênios em amostras orgânicas. Neste sistema, a amostra é posicionada num recipiente de porcelana, o qual é introduzido no interior de um tubo de combustão aquecido. A combustão da amostra é auxiliada pela passagem de um fluxo constante de gás, que transporta os produtos gasosos gerados até um dispositivo de coleta.

Quando o método é utilizado para a quantificação de halogênios, a amostra é oxidada em uma corrente de oxigênio sobre um catalisador de platina aquecido ao rubor. Após a oxidação da amostra, os produtos formados, contendo os halogênios gasosos e os seus correspondentes ácidos voláteis, são borbulhados em uma solução apropriada, onde os halogênios são absorvidos e reduzidos a haletos.

Andrew *et.al.*² desenvolveram um sistema de combustão acoplada à cromatografia de íons para a determinação de enxofre e cloreto em hidrocarbonetos líquidos. No sistema, os produtos da combustão eram coletados numa solução diluída de H₂O₂, a qual era carregada numa coluna de concentração. Após passar pela coluna, a amostra era colocada no sistema de injeção de um cromatógrafo de íons com supressão química e detecção por condutividade.

Em outro trabalho Nagashima, *et. al.*⁸⁰ propuseram um sistema de decomposição de amostra em um tubo de combustão para a subsequente determinação de F, Cl, Br e S, também por cromatografia de íons. Amostras orgânicas sólidas eram pesadas num suporte e colocadas no interior do tubo de combustão. O tubo era aquecido a 950 °C e os produtos gasosos gerados eram carregados por um fluxo de oxigênio/hélio até uma solução de H₂O₂ 0,5% (v/v) e

NaOH 2 mmol l⁻¹. Para a determinação dos analitos, foi utilizada uma fase móvel composta por 1,8 mmol l⁻¹ de Na₂CO₃ e 1,7 mmol l⁻¹ de NaHCO₃, um sistema de supressão química e detecção por condutividade.

Atualmente, estão disponíveis comercialmente equipamentos totalmente automatizados, que combinam a decomposição da amostra em tubo de combustão e determinação é feita por cromatografia de íons. Um exemplo destes sistemas está representado na Figura 1. Neste sistema, amostras sólidas ou líquidas são oxidadas pela passagem de oxigênio em temperaturas superiores a 900 °C. Os compostos contendo halogênios são convertidos nos correspondentes ácidos voláteis ou halogênios gasosos e levados até uma solução absorvedora oxidante, onde os halogênios formam os íons haleto. ²⁶

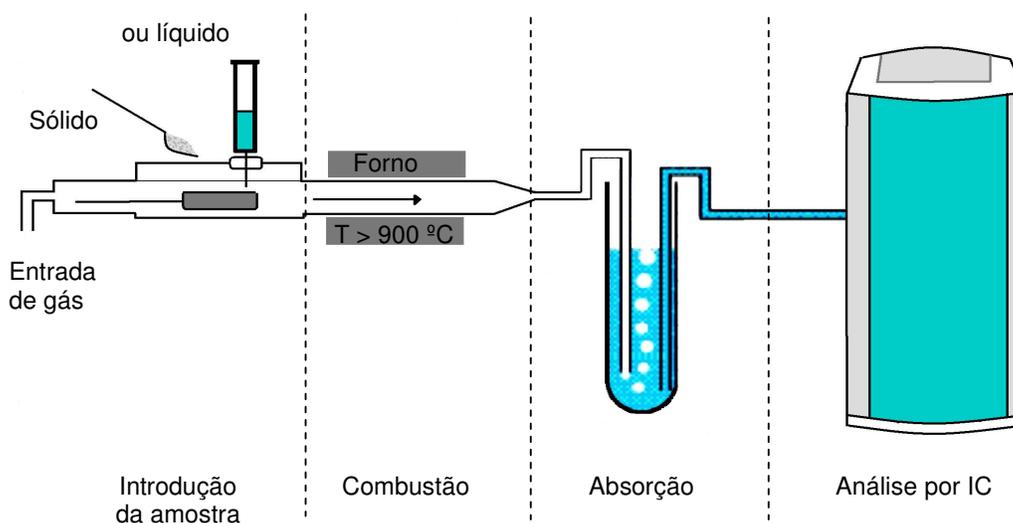


Figura 1. Esquema de um sistema comercial de tubo de combustão acoplado à cromatografia de íons (Adaptado de Metrohm, www.metrohm.com)

Outros trabalhos também descrevem aplicações do tubo de combustão para a decomposição de diferentes tipos de amostras ^{7-8, 40, 107} e posterior determinação de halogênios. Entretanto, não foram encontradas referências que empregassem esta técnica para amostras vegetais.

2.1.4.2. Combustão em sistema fechado

2.1.4.2.1. Frasco de combustão de Schöniger

A técnica de combustão utilizando o frasco de combustão de Schöniger (também chamado frasco de combustão com oxigênio) mostra-se vantajosa em comparação com outras técnicas de combustão. Por exemplo, quando comparada com a técnica do tubo de combustão, é muito mais simples e os materiais utilizados são relativamente menos complexos e de baixo custo. Além disso, no frasco de combustão com oxigênio, é possível oxidar completa e rapidamente amostras orgânicas e biológicas e recuperar quantitativamente tanto cinzas quanto produtos voláteis, sendo a contaminação pouco provável neste caso.⁶⁴

De maneira geral, a amostra é envolvida em papel (geralmente papel de filtro com baixo teor de cinzas) e colocada num suporte de platina suspenso na tampa do frasco de combustão. O frasco de decomposição, contendo um volume adequado da solução absorvedora, é preenchido com oxigênio, sob pressão atmosférica. O papel que envolve a amostra é, então, imediatamente aceso e inserido no frasco (a ignição pode ser feita de forma manual, eletricamente ou por meio de uma lâmpada no infravermelho). Após a combustão, o frasco pode ser agitado manualmente para facilitar a lavagem interna do suporte e das paredes do frasco (Figura 2).^{32, 64}

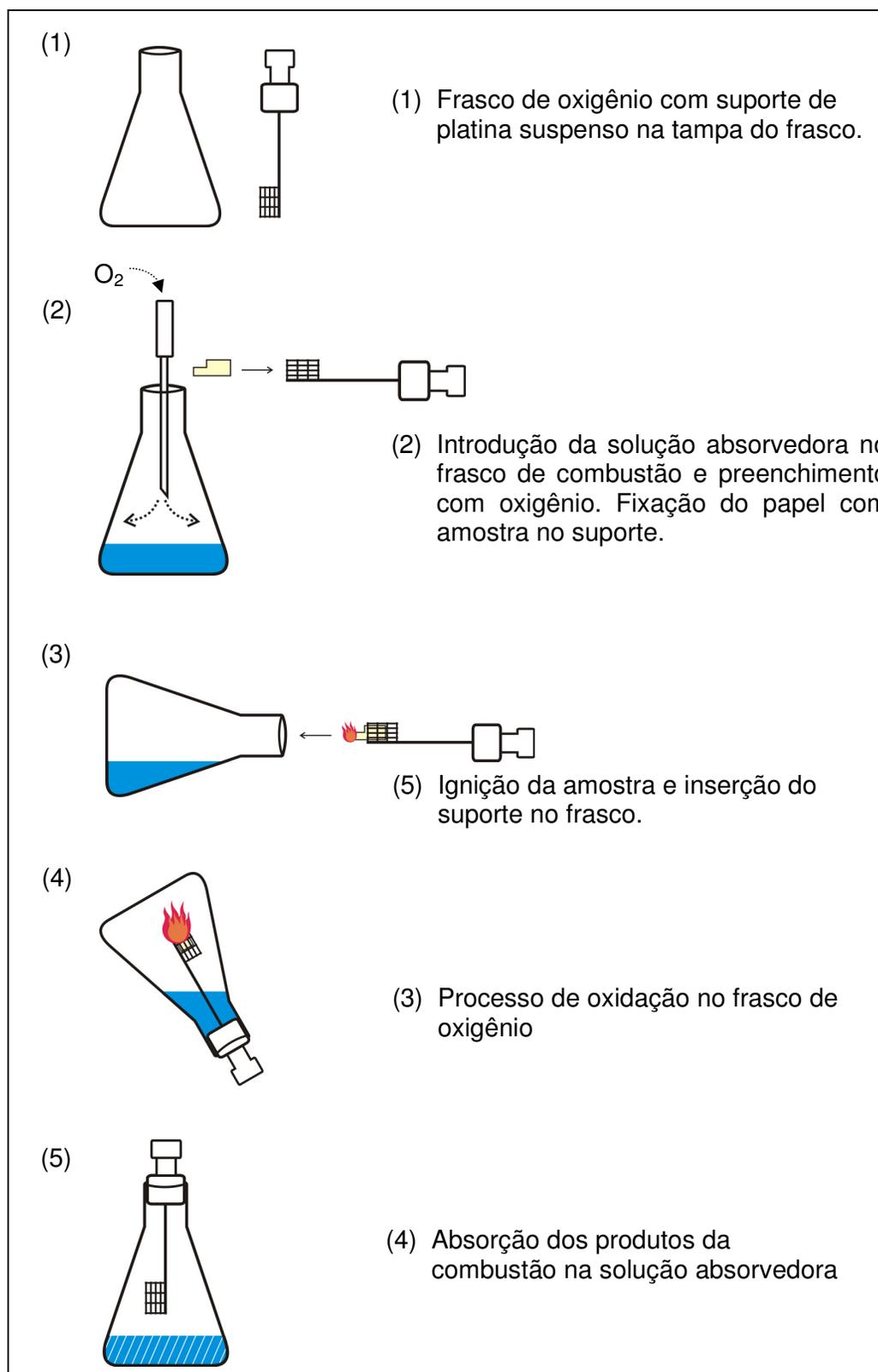


Figura 2. Sequência operacional em um frasco de combustão de Shöniger. (adaptada de Magalhães⁶⁴)

A massa da amostra é limitada pelo volume do frasco utilizado, sendo que tanto a amostra como o papel consomem oxigênio. De maneira geral, massas de amostra inferiores a 100 mg podem ser decompostas em frascos de 1000 ml.⁶⁴ As principais desvantagens do sistema são a massa limitada de amostra que pode ser decomposta e a relação desfavorável entre a superfície do frasco e a amostra. Além disso, foram observadas perdas de alguns elementos devido à formação de ligas com o suporte de platina.⁴⁴

Uma aplicação do frasco de combustão de Schöniger foi proposta por Pietrogrande *et al.* para a determinação simultânea de cloro e bromo em compostos orgânicos.⁹⁴ A combustão de 5 a 7 mg da amostra foi feita num frasco de 300 ml. Os gases liberados durante o processo eram absorvidos em 5 ml de uma solução de NaOH 0,2 mol l⁻¹ e 0,5 ml de uma solução de sulfato de hidrazina 3%. Durante os 30 min de repouso após a combustão, o eletrodo era ativado. Em seguida, o frasco era aberto, o suporte de platina era retirado e a determinação era feita por titulação potenciométrica com a utilização de um titulador automático e um eletrodo combinado de prata. O método permitiu a obtenção de resultados de uma forma simples e sem a necessidade de realizar processos de separação.

Recentemente, Geng *et al.*³⁷ aplicaram o frasco de combustão de Schöniger para a decomposição de carvão e determinação de flúor. Foram colocadas massas de amostra de 30 mg num papel filtro, o qual foi posicionado no suporte de platina. Foi utilizado um frasco de quartzo de 500 ml contendo 5 ml de H₂O como solução absorvedora. A etapa de determinação foi feita como emprego de um eletrodo seletivo de flúor. Foi observada uma melhora na exatidão da determinação pela utilização de um sistema catalisador, que combinou um metal e um óxido metálico (WO₃ + Sn). Através da análise de sete materiais de referência, os autores verificaram que o método de combustão catalisada em frasco de Schöniger e determinação por eletrodo íon seletivo pode ser satisfatoriamente aplicado para a determinação de flúor nesse tipo de amostra.

Outros trabalhos descrevem a aplicação do frasco de oxigênio para a decomposição de materiais biológicos^{38, 54, 89, 105, 121}, materiais vegetais^{41, 51} e compostos orgânicos^{1, 14, 18-19, 28, 45, 47, 67, 76, 95, 99, 114}.

2.1.4.2.2. Bomba de combustão

Neste sistema, a amostra, na forma de comprimido e em contato com dois eletrodos de platina, é colocada dentro de uma bomba de aço, como mostrado na Figura 3. Dentro do recipiente de combustão, 5 a 10 ml de uma solução absorvedora adequada são acrescentados ao sistema com o objetivo de absorver os produtos gasosos formados após a combustão. Posteriormente, a bomba é fechada e preenchida com oxigênio a uma pressão de 20 a 30 atm. A combustão é iniciada pelo aquecimento dos eletrodos de platina através da passagem de uma corrente elétrica.³² Após a combustão, o sistema é normalmente submerso em água ou em banho de gelo para acelerar o resfriamento. Subsequentemente, o sistema é aberto e é feita a determinação dos analitos na solução absorvedora.⁶⁴

A principal vantagem deste método é massas relativamente grandes de amostra (geralmente massas maiores a 500 mg) podem ser totalmente decompostas, em aproximadamente 30 min. Além disso, comparando-se com os sistemas de decomposição por via úmida, os teores encontrados para carbono residual são extremamente baixos.⁶⁴

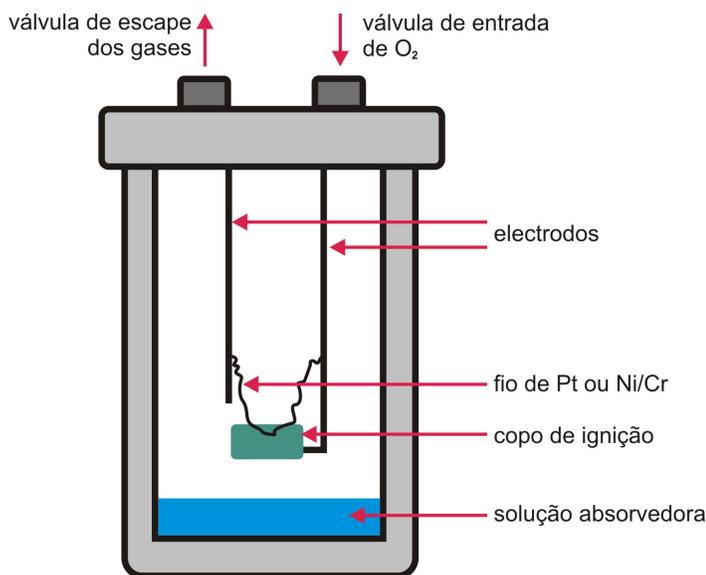


Figura 3. Bomba de combustão (adaptada de Magalhães)⁶⁴

Contudo, o sistema apresenta algumas desvantagens como baixa eficiência na etapa de limpeza e a necessidade de constante supervisão do operador. Além

disso, problemas de contaminação têm sido relatados por alguns autores. Os riscos de contaminação podem estar associados com as soluções absorvedoras. Entretanto, quando metais-traço têm de ser determinados, os riscos são maiores pela possível contaminação com o material utilizado no revestimento da bomba. Com o objetivo de diminuir estes riscos, materiais como quartzo e sílica fundida vem sendo usados para evitar contato entre a parede interna da bomba e a solução absorvedora.³²

A decomposição em bomba de combustão pode ser empregada para decompor combustíveis e efluentes orgânicos industriais para posterior determinação de F, Cl, Br, I, P e S por cromatografia de íons.³⁴ Os autores demonstraram que uma solução preparada com 10 ml de K_2CO_3 (25 g l^{-1}) e 5 gotas de H_2O_2 30% pode ser empregada como solução absorvedora para todos os elementos estudados utilizando 500 mg de amostra.

Adicionalmente, vários trabalhos podem ser encontrados na literatura descrevendo a utilização da bomba de combustão para decomposição de diversos materiais como carvão^{23, 65, 79}, resíduos químicos^{9, 35} e resíduos sólidos^{97, 119}, visando à determinação de halogênios. Porém, não foram encontrados trabalhos cujo objetivo fosse o emprego da bomba de combustão para determinação de halogênios em plantas.

2.1.4.2.3. Combustão iniciada por micro-ondas

O sistema de combustão iniciada por micro-ondas (MIC), proposto por Barin⁶ para a decomposição de produtos farmacêuticos e determinação de metais e não-metais combina as vantagens dos métodos clássicos de combustão (como a bomba de combustão e o frasco de combustão de Schöniger) com aquelas dos métodos convencionais de decomposição em sistemas fechados com aquecimento por radiação micro-ondas. Este sistema permite a decomposição completa da amostra em pouco tempo, numa atmosfera pressurizada de oxigênio e com consumo mínimo de ácido.³¹

As principais características do sistema são: baixos valores do branco, menores tempos de decomposição, emprego de materiais inertes, baixos teores de

carbono residual, utilização de massas de amostras de até 500 mg, mínimo consumo de reagentes e obtenção de soluções compatíveis com diferentes métodos de determinação.⁶⁴

Em geral, o procedimento de decomposição por MIC consiste em colocar um disco de papel de filtro (15 mm de diâmetro, 12 mg), previamente descontaminado, umedecido com 50 μl de NH_4NO_3 6 mol l^{-1} (solução iniciadora) na base de um suporte de quartzo. Em seguida, aproximadamente 500 mg de amostra na forma de um comprimido são colocados acima do papel de filtro. Após isso, o suporte com a amostra é inserido dentro do frasco de decomposição contendo 6 ml de solução absorvedora. Posteriormente, os frascos são fechados e colocados no rotor. Por fim, os frascos são pressurizados com oxigênio (aproximadamente 20-30 bar), durante 1 minuto, através orifício de entrada/saída dos gases e o rotor é colocado no micro-ondas. Na Figura 4 pode ser observado o momento da combustão.



Figura 4. Forno de micro-ondas no momento da combustão iniciada por micro-ondas, sem a capa do rotor e proteção do frasco com corte para observação da combustão.

Vários autores tem utilizado a decomposição por MIC para vários tipos de amostras como: produtos farmacêuticos⁶, materiais biológicos^{31, 70}, alimentos⁷¹, elastômeros⁷⁷, petróleo^{68, 91, 93}, coque petroquímico^{68, 71, 91-92} e resíduos de vácuo^{68, 91}, entre outros.

Pereira⁹¹ propôs um método para a determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após a decomposição das amostras em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas. Neste trabalho, foram testados diferentes materiais para envolver o petróleo e o resíduo de vácuo para colocar as amostras nos suportes. O filme de polietileno foi escolhido devido à contaminação de cloreto nos outros materiais testados. Ademais, foram testadas diferentes soluções absorvedoras (H_2O , H_2O_2 , Na_2CO_3 e $(NH_4)_2CO_3$) obtendo-se, em todos os casos recuperações superiores a 95%. A água foi escolhida como solução absorvedora devido a sua baixa contaminação com cloreto e por não causar interferências na determinação por IC, ICP OES e ICP-MS. Os autores observaram que a recuperação dos analitos foi superior a 95% quando uma etapa de refluxo era utilizada após a combustão.

Posteriormente, outro trabalho utilizando a combustão iniciada por micro-ondas foi proposto por Mesko⁷¹⁻⁷², para determinação de halogênios em carvão, coque petroquímico e alimentos após suas decomposições. Até 500 mg de amostra foram decompostos, utilizando 20 bar de oxigênio. Recuperações sempre próximas de 100% foram obtidas para todos os halogênios com uma única solução absorvedora, $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol l⁻¹. As determinações dos elementos foram feitas por cromatografia de íons. Cloro, Br e I também foram determinados por ICP OES, ICP-MS e F por ISE. As concordâncias entre as diferentes técnicas de determinação foram superiores a 95% para todos os analitos. Os autores concluíram que, o método utilizado é útil para decomposição de carvão e coque de petróleo com o objetivo de determinação posterior de halogênios por IC, ICP OES, ICP-MS e ISE.

2.2. TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE HALOGENIOS

A determinação de halogênios apresenta algumas dificuldades, principalmente devido a sua grande volatilidade, efeito de memória e baixa sensibilidade. Apesar disso, são varias as técnicas que têm sido utilizadas para esse fim em diferentes tipos de amostras. Dentre elas, podem-se citar os métodos clássicos como a titulação^{84, 95} e os métodos instrumentais, como a ativação neutrônica (NAA)⁵⁹⁻⁶⁰, cromatografia de íons (IC)^{10, 12, 27, 46, 98, 103-104, 110}, fluorescência

de raios-X (XRF)^{25, 75, 113}, espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)^{89-90 3, 10, 13, 29, 61, 72, 78, 100, 103-105, 111}, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)^{56, 81, 93, 96, 106, 117}, eletrodo íon seletivo (ISE)⁴⁶ e espectrometria de absorção atômica (AAS)^{11, 90, 115-116}. A seguir, serão descritas algumas das principais técnicas de determinação.

2.2.1. Técnicas clássicas

Os métodos de titulação são limitados para o uso em alguns tipos de amostras por serem relativamente demorados e geralmente não oferecem uma sensibilidade adequada às exigências da determinação. Entretanto, estes métodos podem oferecer resultados precisos e exatos quando o analito se encontra numa concentração alta (contaminantes na faixa de 0,01-0,5% ou constituintes majoritários).

A técnica de volumetria de precipitação pode ser utilizada para a determinação de cloro, bromo e iodo. É empregado o nitrato de prata como reagente. Três métodos que utilizam esta técnica são conhecidos, (i) o método de Möhr, baseado na formação de um precipitado corado (Ag_2CrO_4), (ii) o método de Volhard, no qual o ponto de equivalência é evidenciado pela formação de um composto corado solúvel; (iii) o método de Fajans, que usa indicadores de adsorção (no ponto de equivalência o indicador é adsorvido no precipitado alterando a cor da solução). A principal limitação destas técnicas é a dificuldade de determinação do ponto de equivalência quando a solução da amostra apresenta coloração, o que ocasiona um maior limite de detecção (LOD) do método.

2.2.2. Potenciometria

Flúor, cloro, bromo e iodo podem ser determinados com eletrodos íon-seletivo. Esses eletrodos são sensíveis a um íon em particular. Basicamente, quando o eletrodo é mergulhado, gera-se uma diferença de potencial devido à reação seletiva e espontânea. Para medir essa diferença de potencial, além do

eletrodo íon-seletivo, é necessário um eletrodo de referência que possua um potencial constante.

A principal vantagem do eletrodo íon-seletivo é a sua habilidade de realizar medidas diretas ou indiretas em amostras complexas sem preocupação pela turbidez ou cor da amostra, além do baixo custo do equipamento. ⁴

Para se efetuarem as medidas, fatores como pH das amostras e força iônica devem ser controlados. Além disso, a determinação é suscetível a interferências de outros íons, principalmente sulfeto e cianeto sobre cloreto, e ainda, brometo e iodeto sobre cloreto. Interferências do método podem, além do mais, ser observadas quando a espécie a medir não se encontra na forma “livre”, estando enlaçada a outras espécies ou adsorvida. Faz-se necessário, nestes casos, realizar-se um pré-tratamento da amostra previamente à medição.

Este método tem sido utilizado, principalmente, para a determinação de flúor, por oferecer limites de detecção relativamente baixos. Sua ampla aplicação também se deve ao fato de as técnicas multielementares comumente utilizadas, como ICP OES e ICP-MS, não serem adequadas para este elemento.

2.2.3. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Em um instrumento de ICP OES, a amostra é introduzida num gás parcialmente ionizado e de elevada temperatura (plasma). O plasma é gerado normalmente a partir de argônio e mantido por um gerador de radiofrequência de 27 ou 40 MHz. ⁸⁸

A tocha de plasma é composta por três tubos concêntricos de quartzo (tubo externo, intermediário e injetor). O principal objetivo do tubo externo é proteger a bobina de indução das altas temperaturas do plasma. Para evitar o derretimento desse tubo, um fluxo de argônio é direcionado tangencialmente entre o tubo externo e o intermediário, num fluxo de 10 a 20 l min⁻¹. Este mesmo fluxo de argônio é também utilizado para manter o plasma, sendo assim, também é denominado gás do plasma. Já o tubo intermediário tem a finalidade de forçar o gás do plasma a fluir

tangencialmente dentro do tubo externo e dar forma ao plasma. Por sua vez, através do tubo injetor, a amostra, após ser nebulizada, é conduzida até o plasma num fluxo entre 0,6 e 1 l min⁻¹. Há, ainda, outro fluxo de gás que pode ser introduzido, chamado de fluxo de gás auxiliar, que é aplicado entre o tubo intermediário e o tubo interno (tubo injetor). Este fluxo serve para afastar o plasma do tubo injetor evitando que a solução seque e, conseqüentemente, sólidos sejam depositados na ponta do injetor.⁸⁸

Devido às altas temperaturas de até 10000 K, a maior parte da amostra é destruída. Isso faz com que o resultado analítico da determinação, em geral, seja mais independente da composição química da amostra do que em outras técnicas analíticas onde não ocorre destruição da amostra. No plasma, átomos e íons são excitados para emitir radiação eletromagnética correspondente, principalmente, às faixas espectrais do ultravioleta e visível. A emissão ocorre em linhas discretas que são separadas pelos comprimentos de onda por espelhos de difração. Tais radiações, então, são utilizadas para identificação e quantificação.⁸⁸

Normalmente, em ICP OES, a relação entre a intensidade e a concentração é linear numa faixa de 4 a 6 ordens de magnitude, e os fatores de proporcionalidade devem ser determinados empiricamente antes da análise (calibração).

A utilização de ICP OES, para a determinação de halogênios, é menos comum do que para a determinação de metais, principalmente porque as linhas de emissão mais sensíveis dos não-metais se encontram em comprimentos de onda abaixo de 200 nm. Nesta faixa de comprimentos de onda, a radiação é absorvida por componentes do ar como oxigênio molecular ou vapor de água, sendo necessário eliminar estas espécies. Para se prevenir este problema, os espectrômetros devem ser purgados com um gás inerte ou o sistema óptico deve ser evacuado. Entretanto, Moraes *et al.* utilizaram um ICP OES com vista axial e óptica purgada com argônio e conseguiram determinar cloro e bromo em amostras de elastômeros após combustão iniciada por micro-ondas. As linhas de emissão analisadas possuíam comprimentos de onda menores que 200 nm. Os limites de detecção obtidos foram de 35 e 11,1 µg g⁻¹ para Cl e Br, respectivamente.⁷⁷

2.2.4. Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A técnica de ICP-MS é também muito utilizada para análise elementar pela elevada sensibilidade e capacidade multielementar. Esta técnica baseia-se na separação dos íons positivamente carregados, formados no plasma, utilizando um espectrômetro de massa.⁴⁸

Em ICP-MS, a amostra é introduzida no plasma de maneira similar ao sistema de ICP OES. As altas temperaturas do plasma geram íons positivos (M^+) que são amostrados pela interface entre o plasma e o espectrômetro de massa por diferença de pressão. A interface é constituída por dois cones denominados cone de amostragem e skimmer. Após a entrada dos íons no espectrômetro de massa, estes são separados de acordo com sua razão massa-carga (m/z) e conduzidos até o detector. A separação é feita através da aplicação de corrente contínua e corrente alternada nos pólos de um quadrupolo, permitindo que somente os íons com uma determinada m/z sejam conduzidos através do quadrupolo, enquanto que os outros íons com diferente m/z são excluídos.⁴⁸

Uma relevante limitação da técnica de ICP-MS é a formação de espécies poliatômicas a partir de espécies iônicas, que podem ter origem na matriz da amostra, no solvente ou no próprio plasma. Estas interferências podem aumentar os limites de detecção. A principal interferência poliatômica na determinação de cloretos ($^{37}\text{Cl}^+$), por exemplo, é a formação de $^{36}\text{ArH}^+$. Com o intuito de minimizar-la, têm sido desenvolvidos sistemas, como a cela dinâmica de reação (DRC) e cela de colisão (CC), que eliminam em grande parte esse tipo de interferência. Estes sistemas introduzem um gás, que pode ser reativo ou não, entre a interface e o separador de massa. Este gás reage ou colide com a espécie poliatômica e, pela aplicação de um campo de radiofrequência, as novas espécies são eliminadas antes da sua entrada no separador de massas.¹¹² Outra limitação da determinação de halogênios por ICP-MS é a menor sensibilidade do instrumento para esses elementos, em relação a maioria dos outros, devido aos seus altos potenciais de ionização.

2.2.5. Cromatografia de íons

A cromatografia é um conjunto de diversos métodos que permitem a separação de misturas complexas em seus componentes. Nas separações cromatográficas, a amostra é carregada em uma fase móvel, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. Esta fase móvel atravessa uma fase estacionária, com a qual é imiscível, e que se encontra fixada a uma coluna ou outra superfície sólida. Os componentes da amostra são distribuídos de forma diferente entre as fases móvel e estacionária, de acordo com a interação com elas. Como resultado das diferentes mobilidades dos componentes da amostra, estes são separados e podem ser analisados de forma quantitativa ou qualitativamente.¹⁰⁸

No caso da cromatografia de íons, o mecanismo de interação com a fase estacionária é a troca iônica. A fase estacionária utilizada é constituída de uma matriz polimérica de sílica ou copolímero do tipo poliestireno-divinilbenzeno, na qual é ligado um grupo funcional carregado. Os grupos iônicos mais comumente utilizados para intercâmbio catiônico são os do ácido sulfônico ($--SO_3^-H^+$, um ácido forte) e ácido carboxílico ($--COO^-H^+$, um ácido fraco). Os trocadores aniônicos contêm grupamentos amino terciário ($--NR_3^+OH^-$, bases fortes) ou amino primário ($--NH_3^+OH^-$, bases fracas). As fases móveis também possuem espécies carregadas e, portanto, ocorre uma competição da distribuição das espécies presentes na amostra entre a fase móvel e a fase estacionária.¹⁰⁸ A principal vantagem desta técnica consiste em muitas espécies aniônicas poderem ser determinadas simultaneamente com uma única alíquota de amostra.

A determinação dos íons pode ser feita empregando um detector de condutividade. Os detectores de condutividade resultam em alta sensibilidade, são universais para as espécies carregadas e, como regra, respondem de forma previsível a mudanças na concentração. Além disso, são simples e de barata fabricação e manutenção, fáceis de miniaturizar e, normalmente, são robustos e de longa vida. Estes detectores possuem uma limitação devida a interferências causadas pela alta condutividade dos íons presentes na fase móvel, principalmente devido ao íon sódio, impossibilitando a quantificação de outros analitos e, portanto, reduzindo consideravelmente a sensibilidade do detector. Este problema foi solucionado mediante a introdução de uma coluna supressora do eluente,

introduzida imediatamente após a coluna analítica de troca iônica. Esta coluna é recheada com uma segunda resina de intercâmbio iônico, que converte os íons da fase móvel em espécies moleculares pouco ionizadas e de condutância relativamente baixa ou nula, sem alterar os íons do analito.¹⁰⁸ Desta forma a sensibilidade, para a determinação de ânions, pode ser aumentada significativamente, em um fator de 10 vezes ou superior, quando são utilizados supressores.

Num trabalho recente, Saari-Nordhaus¹⁰² *et. al.* descreveram um novo sistema de supressão gerado eletroquimicamente de forma contínua. Além de suprimir a fase móvel e aumentar o sinal do analito, foi possível remover o ácido carbônico como CO₂ (g), reduzindo, desta forma, o sinal de condutividade de fundo para valores próximos a zero.

Quando a decomposição da amostra é feita por combustão, a solução absorvedora utilizada, geralmente de pH neutro ou levemente alcalino, é adequada à separação cromatográfica, não sendo necessários ajustes. Assim, vários trabalhos relatam o emprego da cromatografia de íons para determinação de halogênios após métodos de combustão aplicados a diferentes tipos de amostras, como cimento⁹⁸, materiais poliméricos²⁰, compostos orgânicos halogenados⁶², combustíveis e resíduos^{35, 34}.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. INSTRUMENTAÇÃO

Forno de micro-ondas para decomposição em sistema fechado

Para a o preparo das amostras por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e extração assistida com micro-ondas em sistema fechado, foi utilizado um sistema pressurizado com aquecimento por radiação micro-ondas Multiwave 3000[®] (Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, Áustria, www.anton-paar.com). O sistema é equipado com oito frascos de quartzo, com capacidade interna de 80 ml. As condições máximas de operação são 280 °C, 80 bar e 1400 W para temperatura, pressão e potência, respectivamente.

Este sistema comercial possui sensores de temperatura e pressão que permitem acompanhar a decomposição e variar a potência irradiada quando os parâmetros máximos de temperatura ou pressão são atingidos.

O software original do forno de micro-ondas foi configurado para permitir uma taxa de aumento de pressão de 3 bar s⁻¹. Com essa modificação, o sistema de segurança do equipamento permite uma maior velocidade de aumento da pressão sem haver interrupção no momento da combustão, permitindo que ocorra a ignição das amostras em todos os frascos.

Para o procedimento de combustão iniciada por micro-ondas foi utilizado um dispositivo de quartzo (Figura 5) inserido dentro do frasco de decomposição. Este suporte é o mesmo utilizado em trabalhos anteriores^{6, 69-71, 77-78, 91} e apresenta uma modificação em relação ao disponível comercialmente com a finalidade de proteger a tampa de PTFE (politetrafluoretileno) e auxiliar na etapa de refluxo.

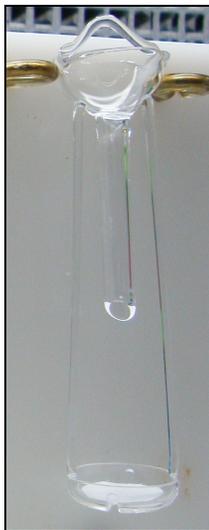


Figura 5. Suporte de quartzo com papel filtro, empregado na combustão iniciada por micro-ondas.

Forno de micro-ondas focalizadas

Foi também avaliado o método de extração utilizando um sistema comercial com aquecimento por radiação micro-ondas focalizadas, com duas cavidades (Star System 2, 800 W, CEM, Mathews, EUA). O mesmo é equipado com frascos de vidro de 180 ml de capacidade e condensadores desenvolvidos no laboratório de hialotecnia do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (Figura 6). Este sistema de micro-ondas trabalha a pressão atmosférica e permite controle independente da temperatura de cada cavidade.



Figura 6. Sistema de micro-ondas focalizadas de duas cavidades com condensadores de circulação de água.

Cromatografia de íons

As determinações dos halogênios foram feitas utilizando um cromatógrafo de íons Metrohm (modelo 850 Professional IC, Suíça), equipado com amostrador automático com capacidade para 148 amostras (modelo 858 Professional Sample Processor, Metrohm) e detector por condutividade. O cromatógrafo é também equipado com uma coluna de supressão química (modelo 833 Suppressor unit, Metrohm). Foi utilizada uma coluna analítica de troca aniônica com grupos quaternários suportados em poli(álcool vinílico) de 5 μm de diâmetro de partícula, Metrosep A Supp 5 (250x4mm i.d.). Foi também utilizada uma coluna-guarda Metrosep A Supp 5 Guard (5x4 mm d.i.), do mesmo material de preenchimento da coluna analítica. A vazão da bomba foi ajustada em 0,7 ml min⁻¹ e foi usada alça de amostragem de 20 μl .

Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

Para fins de comparação, a determinação de cloro também foi feita em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado Spectro Analytical Instruments (modelo Ciros CCD, Alemanha) com vista axial, equipado com sistema de nebulização pneumático composto por nebulizador de fluxo cruzado (tipo cross-flow, Spectro Analytical Instruments) e câmara de nebulização de duplo passo (Scott, Spectro Analytical Instruments). Uma tocha de quartzo com tubo injetor com 2,5 mm de diâmetro interno (Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansion, Austrália, www.geicp.com) e argônio (pureza > 99,998%, White Martins, São Paulo, Brasil) foram empregados para a formação do plasma.

Os parâmetros operacionais selecionados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros operacionais para a determinação de Cl por ICP OES

Parâmetro	
Potência do gerador de rádio frequência (W)	1550
Frequência do gerador de rádio frequência (MHz)	27
Vazão de Ar principal (l min ⁻¹)	14,0
Vazão de Ar auxiliar (l min ⁻¹)	1,00
Vazão de Ar nebulizador (l min ⁻¹)	0,9
Comprimento de onda (nm)	134,7

Outros equipamentos utilizados

As amostras foram cominuídas em moinho criogênico SPEX (Certi Prep, Model 6750, Metuchen, EUA).

Todas as pesagens foram feitas em uma balança digital Shimadzu, com resolução de 0,0001 g e capacidade de 220 g (modelo AY 220, Japão, www.shimadzu.com).

As amostras e os sais utilizados para a preparação das soluções estoque de calibração foram secos em estufa convencional Nova Ética, com circulação de ar (modelo 400/2ND, Nova Ética, Brasil).

Uma prensa de aço Specac (Manual Hydraulic Press 15 ton, Specac, Inglaterra, www.specac.com) foi utilizada para a obtenção dos comprimidos das amostras, tendo sido utilizada uma punção de 13 mm de espesura e corpo e aço de 13 mm de diâmetro, operando à pressão máxima de 5 toneladas.

Um aquecedor e agitador magnético (Velp Científica, modelo ARE, <http://www.instrulab.com.br>, Brasil) foi utilizado na descontaminação do papel de filtro usado como auxiliar na combustão.

3.2. REAGENTES

A água utilizada foi previamente destilada e deionizada em coluna de troca iônica convencional e, posteriormente, purificada em sistema Milli-Q[®] (Ultrapure Water Purification System, Millipore, Bedford, EUA, www.millipore.com), apresentando resistividade final de 18,2 MΩ cm.

A solução estoque de calibração para a determinação de cloreto foi preparada a partir do sal NaCl p.a. (Merck, Alemanha, www.merck.de), dissolvido em água. O sal foi previamente seco em estufa a temperatura de 250 °C, durante uma hora. As soluções analíticas foram preparadas por sucessivas diluições da solução estoque em água purificada.

A solução de (NH₄)₂CO₃ empregada como solução absorvedora e extratora foi preparada a partir de (NH₄)₂CO₃ p.a. (Merck, Alemanha, www.merck.de).

A concentração da solução de cloro preparada a partir do sal foi confirmada por comparação com uma solução estoque multielementar de 10 mg l⁻¹ de ânions (Fluka Analytical, Suíça, <http://www.sigmaaldrich.com>).

A fase móvel utilizada para a determinação de Cl por IC foi constituída por Na₂CO₃ p.a. (Merck, Alemanha, www.merck.de) e NaHCO₃ p.a. (Merck, Alemanha, www.merck.de) em concentrações de 3,2 mmol l⁻¹ e 1,0 mmol l⁻¹, respectivamente. Uma solução de H₂SO₄ 0,1 mol l⁻¹ em água, preparada a partir de H₂SO₄ p.a. (Synth, 1,84 kg l⁻¹, Brasil, www.labsynth.com.br), foi utilizada na regeneração periódica da coluna supressora.

A solução de NH_4NO_3 6 mol l^{-1} , utilizada como iniciador da combustão, foi preparada a partir de NH_4NO_3 p.a. (Merck, Alemanha).

As soluções de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) 0,22 e 0,11 mol l^{-1} , utilizadas como soluções extratoras, foram preparadas em água a partir de TMAH 25% em metanol (Sigma-Aldrich, St Louis, EUA), em água purificada.

Papel filtro Schleicher & Schull (n° 5891, 90 mm de diâmetro, Alemanha), foi utilizado no sistema de combustão iniciada por micro-ondas.

Oxigênio, com pureza de 99,9991% (White Martins, Brasil, www.whitemartins.com.br) foi utilizado no procedimento de combustão iniciada por micro-ondas.

Para as determinações por ICP OES o plasma foi gerado a partir de argônio de alta pureza (99,998%, White Martins, Brasil).

3.3. PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO

A vidraria utilizada e outros materiais comuns de laboratório foram descontaminados por imersão em ácido nítrico 5% (v/v) por, pelo menos 24 horas, e posteriormente, lavados com água purificada.

O papel filtro Schleicher & Schull (n° 5891, 90 mm de diâmetro, Alemanha), utilizado no sistema de combustão iniciada por micro-ondas, foi descontaminado por imersão em álcool etílico 20% (v/v) por 20 min em banho de ultrassom, posteriormente, lavados com água e secos em capela de fluxo laminar.

Os frascos de quartzo do forno de micro-ondas para decomposição em sistema fechado e os suportes para as amostras usados para decomposição por MIC, foram descontaminados em três etapas. Primeiramente foram utilizados 6 ml de ácido nítrico concentrado com aquecimento em forno de micro-ondas. Posteriormente, foram feitas duas descontaminações com 10 ml de água e aquecimento em forno de micro-ondas. O seguinte programa de aquecimento foi utilizado: *i*) 1400 W por 5 min e *ii*) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento).

Os frascos de vidro do forno de micro-ondas focalizadas foram descontaminados com 20 ml de ácido nítrico concentrado com o seguinte programa de aquecimento em forno de micro-ondas: *i)* rampa de 5 min até 100 °C e *ii)* rampa de 5 min até 115 °C e 10 minutos de tempo de permanência. Após a descontaminação com ácido nítrico foi feita uma descontaminação com 15 ml de água purificada com o seguinte programa de aquecimento em forno de micro-ondas: *i)* rampa de 5 min até 100 °C e 10 minutos de tempo de permanência.

3.4. AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERENCIA CERTIFICADOS

Três tipos diferentes de amostras comerciais de tempero, manjerição (*Ocimum basilicum*), orégano (*Origanum vulgare*), e salsa (*Petroselinum sativa*) foram adquiridos em estabelecimento comercial.

Para avaliação da exatidão foi empregado material de referencia certificado de folha de planta (Trace elements in olive leaves-*olea europea*, BCR 62) cuja concentração informada de cloro é de 700 $\mu\text{g g}^{-1}$. Foi também utilizado material de referencia certificado de folha de pêssego (Peach leaves, NIST SRM 1547), o qual possui concentração certificada de cloro de 360 $\mu\text{g g}^{-1}$.

3.4.1. Pré-tratamento das amostras

O pré-tratamento das amostras consistiu num processo de secagem em estufa (80 °C, por pelo menos 24 horas) e para homogenização e diminuição do tamanho de partícula foi feito um processo de moagem em moinho criogênico (resfriamento prévio por 2 minutos, e agitação a velocidade máxima por 2 minutos).

3.5. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

3.5.1. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas

Para o procedimento de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas, 500 mg das amostras foram prensadas (5 ton) na forma de comprimidos com 13 cm de diâmetro por 2 min usando uma prensa hidráulica (Figura 7 (a)).



Figura 7 (a) Pastilhas de amostra de salsa (b) Amostra de salsa posicionada na base do suporte de quartzo utilizado.

Estas pastilhas foram colocadas sob um papel filtro posicionado na base do suporte de quartzo (Figura 7 (b)). Foram adicionados 50 μl da solução de NH_4NO_3 6 mol l^{-1} diretamente no papel filtro, conforme já estabelecido^{31, 70}. Posteriormente, foram adicionados 6 ml da solução absorvedora carbonato de amônio 0,05 mol l^{-1} no frasco de quartzo e o suporte foi colocado no interior do frasco com auxílio de uma haste.

Após, os frascos foram fechados com a tampa de PTFE, os mesmos foram fixados no rotor e pressurizados com oxigênio com auxílio de uma ponteira de PTFE (pressão de 20 bar por 2 min). Na etapa de pressurização, a ponteira de PTFE foi posicionada no orifício utilizado para o alívio de pressão e, simultaneamente, a

válvula de escape dos gases foi mantida parcialmente aberta para permitir que o frasco fosse preenchido com oxigênio. Posteriormente, a válvula de cada frasco foi fechada e o rotor levado à cavidade do forno de micro-ondas e submetido ao programa apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas

Etapa	Potência, W	Tempo de rampa, min	Tempo de permanência, min
1	1400	-	5
2	0	-	20

Foi demonstrado em vários trabalhos com diferentes tipos de amostras orgânicas, que a combustão ocorre normalmente durante o primeiro minuto de irradiação. Assim, quando um programa de 5 minutos de irradiação é utilizado, após a combustão acontece uma etapa de refluxo da solução absorvedora devido ao aquecimento da mesma durante os seguintes 4 minutos. A avaliação desta etapa de refluxo é importante para a recuperação dos analitos de interesse.⁹¹

Ao término do programa, a pressão dos frascos foi aliviada e os digeridos foram diretamente transferidos para frascos de polipropileno e foi feita a aferição a 30 ml com água purificada.

3.5.2. Procedimentos de extração assistida por micro-ondas em sistema fechado.

O procedimento de extração assistida por micro-ondas em sistema fechado foi adaptado das referências 110 e 29. Foram testadas várias soluções para a extração de halogênios como água, ácido nítrico 1 mol l⁻¹, carbonato de amônio 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0 mol l⁻¹ e TMAH 0,11 e 0,22 mol l⁻¹.

Assim, foram transferidos cerca de 0,5 g de amostra para os frascos de quartzo e foram adicionados 6 ml da solução extratora. A seguir os frascos foram fechados e submetidos a dois programas diferentes de irradiação com micro-ondas (Tabela 4). Em um dos programas o tempo de irradiação foi de 20 minutos constituído por uma rampa de 10 minutos e um tempo de permanência de 10

Materiais e Métodos

minutos. O outro programa testado, com menor tempo de irradiação, para a mesma quantidade de solução extratora e amostra, consistiu em 5 minutos de rampa e 5 minutos de permanência (1000 W de irradiação).

Tabela 4. Programas de aquecimento utilizados para a extração de cloro de 0,5 g de amostra por extração assistida por micro-ondas em sistema fechado e 6 ml de solução absorvedora.

Etapa	Potência, W	Tempo de rampa, min	Tempo de permanência, min
1	1000	10 ou 5	10 ou 5
2	0	0	20

Outra proporção de solução extratora/amostra foi testada. Assim, foram transferidos cerca de 1 g de amostra para os frascos de quartzo e foram adicionados 10 ml da solução extratora. Os frascos foram fechados e submetidos ao programa de irradiação com micro-ondas mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 Programa de aquecimento utilizado para a extração de cloro de 1 g de amostras por extração assistida por micro-ondas em sistema fechado e 10 ml de solução absorvedora.

Etapa	Potência, W	Tempo de rampa, min	Tempo de permanência, min
1	1400	5	15
2	0	0	20

Contudo, quando a solução de TMAH foi utilizado, como solução extratora, a temperatura máxima de extração foi limitada a 80 °C para evitar riscos de degradação do reagente.^{53, 111}

Após o final do programa correspondente, a solução foi transferida do frasco de quartzo para um recipiente de polipropileno e aferida a 30 ml com água. Posteriormente as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 5 min e foi feita a determinação por IC e ICP OES.

3.5.3. Procedimentos de extração assistida por radiação micro-ondas focalizadas

No procedimento de extração assistida por micro-ondas focalizadas, foram testadas varias soluções extratoras, como água, ácido nítrico 1 mol l^{-1} , carbonato de amônio 0,1; 0,5 e $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ e TMAH 0,11 e $0,22 \text{ mol l}^{-1}$. Assim, foi transferido 1 g de amostra para os frascos de vidro e foram adicionados 10 ml da solução extratora. A seguir os condensadores foram colocados nos frascos de vidro os quais foram submetidos ao programa de irradiação com forno de micro-ondas focalizadas mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 Programa de aquecimento utilizado para extração assistida por micro-ondas em sistema focalizado, para extração de cloro.

Etapa	Temperatura, °C	Tempo de rampa, min	Tempo de permanência, min
1	100	5	15

Da mesma forma que no sistema fechado, quando a solução de TMAH foi utilizada como solução extratora, a temperatura máxima de extração foi limitada a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para evitar riscos de degradação do reagente.^{53, 111}

3.5.4. Procedimento de extração manual

O procedimento para extração manual de halogênios da amostra de temperos foi empregado para comparação. A solução usada para a extração de halogênios foi água. Assim, foram transferidos cerca de 250; 500 e 1000 mg de amostra para frascos de polipropileno de 50 ml. Foram adicionados 27 ml de água e após os frascos serem fechados foram submetidos a agitação manual por 5 minutos. Posteriormente, foram adicionados 1,5 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ e completou-se o restante do volume para 30 ml com água para obter uma concentração final de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ igual á das amostras decompostas por MIC ($0,01 \text{ mol l}^{-1}$). Finalmente, as

Materiais e Métodos

amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 5 minutos e a fase sobrenadante foi filtrada e analisada por IC.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO

Conforme já mencionado no item 2.1 (Preparo de amostras para posterior determinação de halogênios), a etapa de preparo de amostras pode estar associada a erros devido à contaminação de diversas fontes. Para minimizar essa contaminação foram feitas três etapas de descontaminação dos frascos de micro-ondas do sistema fechado e dos suportes de quartzo utilizados no sistema MIC assim como dos frascos do sistema de micro-ondas focalizadas segundo procedimento descrito no item 3.3 (*Procedimentos de descontaminação*), previamente a sua utilização. Com o mesmo objetivo, o papel de filtro utilizado foi também descontaminado seguindo o procedimento descrito por Pereira.⁹¹

Foi observado que os valores de cloreto nos brancos foram relativamente baixos para todas as soluções absorvedoras utilizadas nos sistemas avaliados quando comparadas com as concentrações de cloreto presentes nas amostras. Em todos os casos os valores de cloreto nos brancos representaram menos de 0,1% dos valores de cloro nas amostras. Portanto, os procedimentos de descontaminação assim como a pureza dos materiais utilizados foram aceitáveis.

4.2. INTERFERÊNCIAS DA SOLUÇÃO EXTRATORA

Foram feitos ensaios de determinação de cloreto em solução padrão, preparados nas diferentes soluções extratoras, para avaliar a interferência das mesmas na determinação por IC.

Previamente à determinação, o pH das amostras obtidas por extração com HNO_3 1 mol l^{-1} foi ajustado para $7,0 \pm 0,5$, utilizando uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ para evitar possíveis danos à coluna, visto que esta opera em uma faixa de pH entre 3 e 12. Para as extrações obtidas com as demais soluções não foi necessário fazer ajuste do pH.

Apresentação e discussão dos resultados

Assim, foi observado que quando HNO_3 1 mol l^{-1} foi utilizado como solução extratora a determinação de alguns halogênios sofreu interferências como no caso do bromo devido a proximidade do sinal muito intenso de nitrato ao sinal de bromo (Figura 8). Porém, o sinal de cloro não sofreu interferência pela presença do nitrato podendo ser determinado em baixas concentrações utilizando HNO_3 1 mol l^{-1} como solução extratora. Além disso, no caso do cloro a solução poderia ser diluída para eliminar a interferência devido a que o cloro encontrasse em alta concentração nas amostras estudadas.

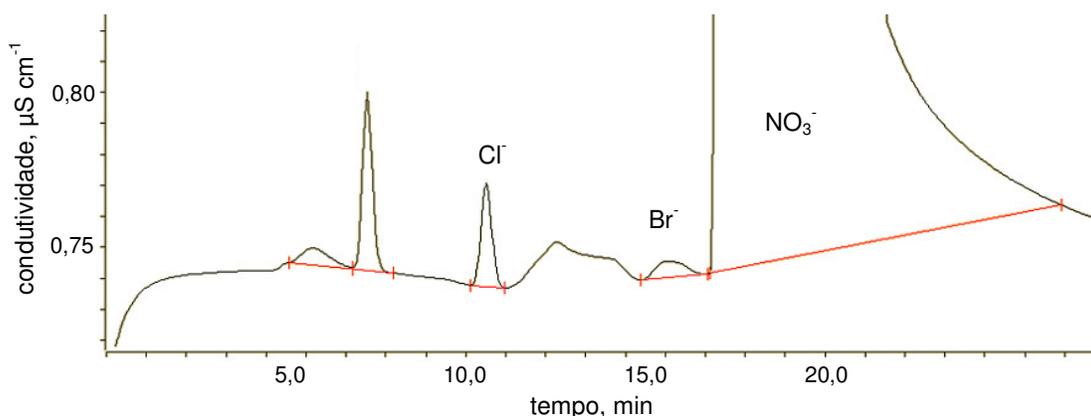


Figura 8 Cromatograma obtido para solução de referencia de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios em HNO_3 1 mol l^{-1} diluído 30x.

Quando uma solução de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios foi preparada em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ (correspondente à concentração final quando 10 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 mol l^{-1} é utilizado como solução extratora, após aferição a 30 ml com água e diluição 30 vezes), o perfil cromatográfico obtido é o representado na Figura 9. Pode ser observado que, utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 mol l^{-1} como solução absorvedora existe uma interferência no sinal de cloro fazendo que não seja possível sua determinação por cromatografia de íons nessas condições sem uma diluição maior. Devido a que a fase móvel utilizada para a determinação por cromatografia de íons é carbonato de sódio, é provável que a interferência observada do $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ na determinação de cloro seja devido contaminação da solução utilizada.

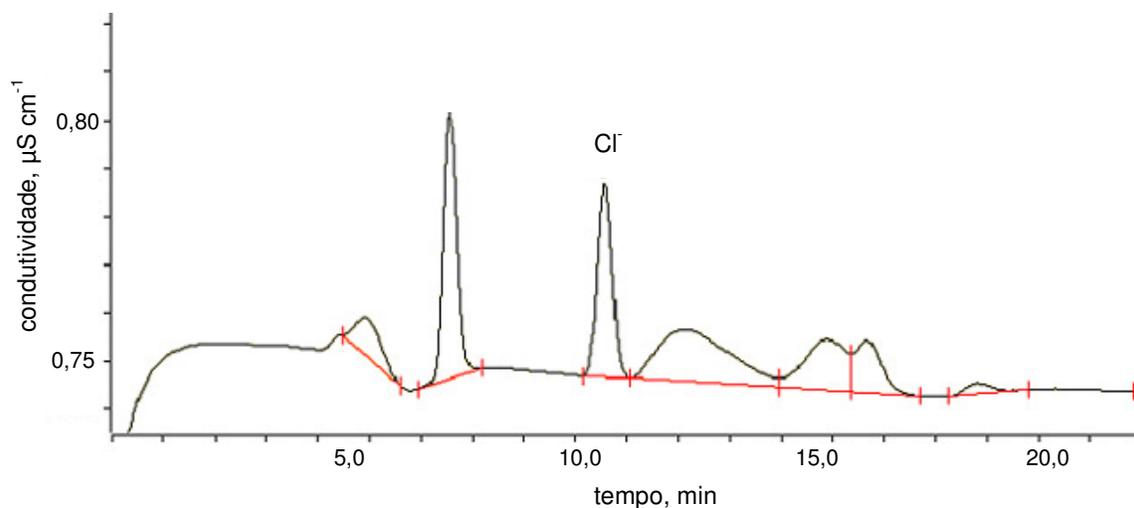
Apresentação e discussão dos resultados

Figura 9 Cromatograma obtido para solução de referência de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,01 \text{ mol l}^{-1}$.

Por outro lado, as soluções de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios preparadas em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,001 \text{ mol l}^{-1}$ (Figura 10) e em TMAH $0,0024 \text{ mol l}^{-1}$ (correspondentes as concentrações finais de solução extratora quando 10 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ e TMAH $0,22 \text{ mol l}^{-1}$, respectivamente, são utilizados como soluções extradoras após aferição a 30 ml com água e diluição 30 vezes) não apresentaram interferência para a determinação de cloro.

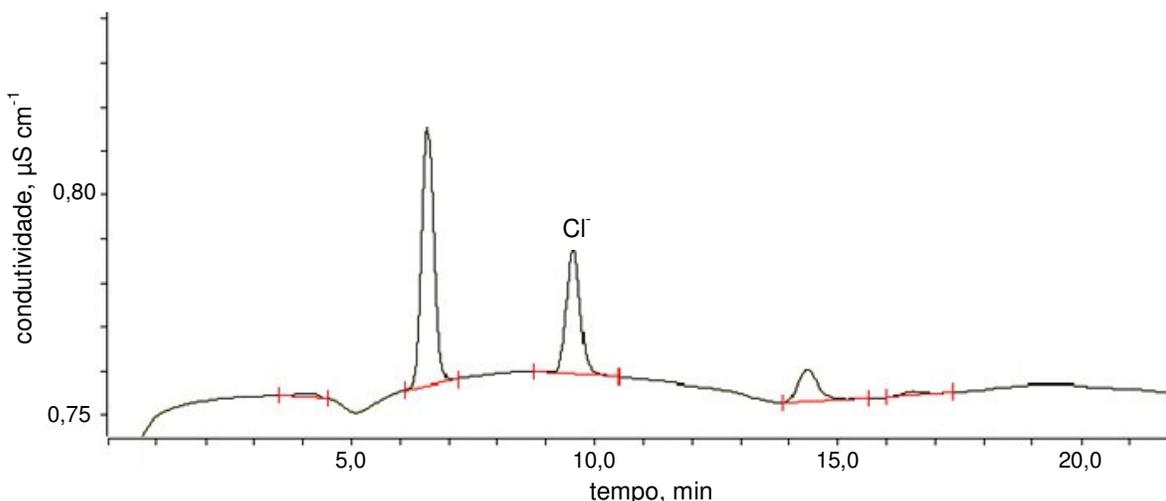


Figura 10 Cromatograma obtido para solução de referência de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ dos halogênios em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,001 \text{ mol l}^{-1}$.

4.3. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO

4.3.1. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

O sistema de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas utilizado neste trabalho é baseado no mesmo princípio proposto por Barin⁶. Este sistema tem sido utilizado por vários autores para a decomposição de amostras de produtos farmacêuticos⁶, material biológico^{31, 70}, alimentos⁷¹, elastômeros, petróleo^{68, 91, 93}, coque^{68, 71, 91-92} e resíduo de vácuo^{68, 91} entre outros. Desta forma, não foram avaliadas neste estudo algumas condições já estabelecidas em trabalhos anteriores como tempo de decomposição (utilização ou não de etapa de refluxo), potencia de irradiação, tempo de irradiação, massa de amostra, pressão de oxigênio e solução absorvedora, pois já tinham sido avaliados em trabalhos anteriores.

Assim, foi utilizado NH_4NO_3 6 mol l⁻¹ (50 µl), como iniciador da combustão e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,05 mol l⁻¹ (6 ml) como solução absorvedora. Os frascos de quartzo foram pressurizados com 20 bar de oxigênio e pastilhas de cerca de 500 mg de amostra foram queimadas utilizando o programa descrito no item 3.6.1.

Foi verificado em trabalhos anteriores, usando MIC para decomposição e posterior determinação de halogênios, que melhores resultados foram obtidos (RSD e recuperação) quando uma etapa de refluxo era aplicada após a combustão. Nessa etapa a solução absorvedora é evaporada e condensada nas paredes do frasco, lavando o suporte e o frasco, permitindo uma melhor recuperação dos analitos.⁹¹ Portanto, o programa utilizado foi de 5 minutos de irradiação, permitindo uma etapa de refluxo após a combustão da amostra.

Para verificar a eficiência de recuperação de cloro para decomposição por MIC, foi feita a combustão de 200 mg dos CRM de folhas de oliveira (BCR 62) e folhas de pessegueiro (NIST 1547). Na Tabela 7 podem ser observados os valores obtidos para a concentração de cloro nos CRM que foram concordantes com o valor certificado para NIST 1547 e informado para BCR 62. Aplicando o teste *t-student* foi verificado que não houve diferença estatística entre os valores certificados e os obtidos por MIC, ($\alpha = 0,05$). Portanto o método de MIC foi escolhido como método de

Apresentação e discussão dos resultados

referência para a comparação dos demais métodos de preparo de amostras testados.

Tabela 7 Determinação de cloro por ICP OES (BCR 62) e IC (NIST 1547), em material de referência certificado para amostras vegetais, após decomposição por MIC e comparação com valores certificados (BCR 62) e informados (NIST 1547)

Material de referência	Cloro, $\mu\text{g g}^{-1}$		Recuperação %
	MIC	Valor informado/ certificado	
Olive leaves BCR N ^o 62	735 \pm 70	700*	105
Peach leaves NIST 1547	350 \pm 20	360 \pm 19 **	97

* Valor informado

** Valor certificado

Foi feita a decomposição por combustão iniciada por micro-ondas das amostras utilizadas neste trabalho e as concentrações de cloro foram determinadas nas soluções resultantes utilizando IC e ICP OES. Na Tabela 8 estão apresentados os valores encontrados e os correspondentes desvios padrão e as porcentagens de concordância entre os valores obtidos por uma técnica e outra. Pode ser observado que em todos os casos os valores de concordância são próximos de 100%. Foi aplicado o teste *t-student*- Comparação de duas médias experimentais para comparação dos resultados obtidos pelas duas técnicas e foi verificado que não houve diferença estatística entre eles ($\alpha = 0,05$). No entanto, é importante notar que para as três amostras os valores obtidos por IC são maiores do que por ICP OES. Esta tendência é, provavelmente, devido a interferências na determinação por IC.

Apresentação e discussão dos resultados

Tabela 8 Concentração de cloro presente nas amostras determinadas por IC e ICP OES, após decomposição por MIC, n=3. E % concordância entre os valores obtidos por uma e outra técnica de determinação.

Amostra	Cloro, $\mu\text{g g}^{-1}$		Concordância, %
	ICP OES	IC	
Manjeriçã	16097 \pm 149	16679 \pm 346	103,6
Orégano	966 \pm 71	1017 \pm 42	105,3
Salsa A	6272 \pm 245	6282 \pm 417	100,2
Salsa B	-	4505 \pm 412 **	-

* Resultados representam a média e o desvio padrão de três determinações.

** Resultados representam a média e o desvio padrão de seis determinações.

As soluções obtidas após a combustão iniciada por micro-ondas apresentaram-se límpidas e sem cor como pode ser observado na Figura 11. Portanto, quando MIC é utilizado para o preparo da amostra, técnicas como a cromatografia de íons podem ser utilizadas para a determinação sem a necessidade de diluir muito a amostra. Porém, devido a que concentração de carbonato de amônio na solução final foi de $0,010 \text{ mol l}^{-1}$ foi necessária uma diluição de 10 vezes das amostras e dos brancos para evitar interferência no cromatograma.



Figura 11 Frasco de quartzo com amostra de salsa após MIC utilizando como solução absorvedora $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol l^{-1} .

4.3.2. Extração assistida por micro-ondas em sistema fechado

Na Figura 11 (a), pode ser observado o frasco de quartzo após o procedimento de extração de uma amostra no sistema assistido por micro-ondas em sistema fechado. As soluções obtidas não se apresentaram límpidas como pode ser observado na Figura 12 (b). Por tanto maiores diluições foram necessárias para realizar a determinação de cloro por IC. Entretanto, devido à alta concentração de cloreto nas amostras a diluição não representou um problema.

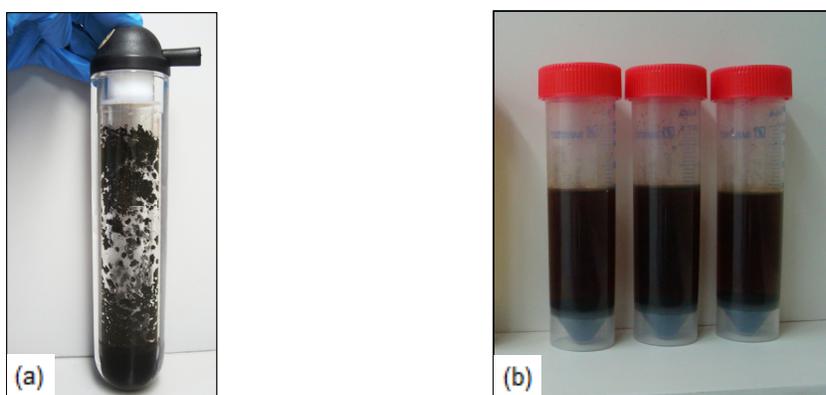


Figura 12 (a) Frasco de quartzo com amostra de salsa após extração assistida com micro-ondas em sistema fechado utilizando água como solução extratora. (b) Frascos de polietileno com solução obtida após extração assistida com micro-ondas em sistema fechado utilizando água como solução extratora.

4.3.3. Extração assistida por sistema de micro-ondas focalizadas

Da mesma forma que no processo de extração com micro-ondas em sistema fechado, no processo de extração com micro-ondas focalizadas não ocorre à decomposição da amostra e por tanto a matéria orgânica não é destruída. Na Figura 13 (a), pode ser observado o frasco de vidro utilizado, após a extração de uma amostra. As soluções obtidas não se apresentaram límpidas como pode ser observado na Figura 13 (b), porém, apresentaram-se com menor quantidade de material suspenso do que as obtidas no sistema fechado. Foi necessário diluir as

amostras 25x prévio a determinação por IC aumentando o limite de detecção o mesmo fator.

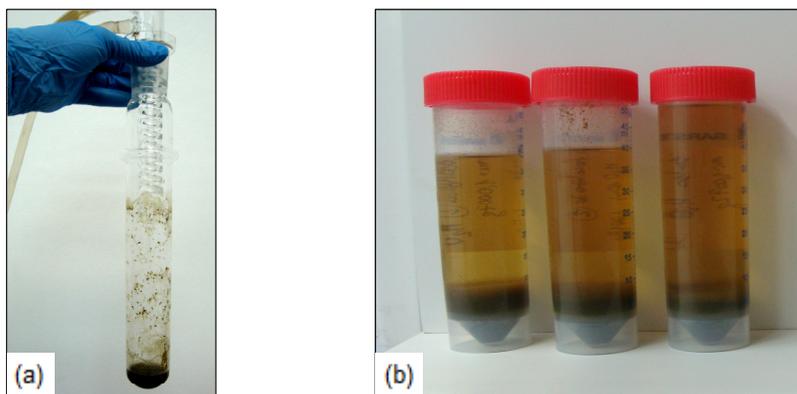


Figura 13 (a) Frasco de vidro com amostra de salsa após extração assistida com micro-ondas em sistema focalizado utilizando água como solução extratora. (b) Frascos de polietileno com solução obtida após extração assistida com micro-ondas focalizadas utilizando água como solução extratora.

4.4. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS UTILIZADOS PARA O PREPARO DAS AMOSTRAS

Os limites de detecção para determinação de cloro em temperos por IC utilizando diferentes métodos avaliados são apresentados na Tabela 9. Pode ser observado que os métodos que utilizam $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ como solução extratora possuem limite de detecção 10 vezes maior do que os correspondentes métodos utilizando outras soluções extratoras devido a interferência evidenciada para essa solução na determinação por IC e por tanto a necessidade de diluir a solução obtida da extração.

O método de preparo de amostra que apresenta o menor limite de detecção é o MIC ($3 \mu\text{g g}^{-1}$) devido a efetiva eliminação da matriz pelo método de combustão. Porém, o LOD desse método poderia ser 10 vezes menor se a solução utilizada para a extração fosse, por exemplo, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, ao invés de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $1,0 \text{ mol l}^{-1}$.

Apresentação e discussão dos resultados

Tabela 9 Limite de detecção dos diferentes métodos de preparo de amostra avaliados para posterior determinação de cloro por IC.

Método avaliado	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)
MIC ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 mol l^{-1})	3,0
Extração manual (H_2O)	4,5
Extração assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado (H_2O , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,1 e 0,5 mol l^{-1} , HNO_3 , TMAH 0,11 e 0,22 mol l^{-1})	4,5
Extração assistida por radiação micro-ondas focalizada (H_2O , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,1 e 0,5 mol l^{-1} , HNO_3 , TMAH 0,11 e 0,22 mol l^{-1})	5,0
Extração assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 mol l^{-1})	45
Extração assistida por radiação micro-ondas focalizada ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 mol l^{-1})	50

Com a finalidade de avaliar a eficiência dos métodos de preparo, foi feita uma comparação entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos de extração assistida com micro-ondas fechado, utilizando 0,5 gramas de amostra e 6 ml de solução extratora, e o obtido por MIC. Nesta etapa, foram feitos testes com as três amostras: orégano, manjericão e salsa e a determinação de cloro foi feita por ICP OES. Com a finalidade de simplificar, serão apresentados unicamente os resultados obtidos para a amostra de salsa.

Conforme observado na Figura 14, não houve diferença significativa entre as extrações feitas com H_2O ou $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,05 mol l^{-1} , utilizando o método de extração assistida por micro-ondas fechado, e a decomposição utilizando MIC, sendo que as porcentagens de concordância com os valores do MIC se encontraram entre 104 e 108% para a amostra de salsa (entre 90 e 108 % para as três amostras estudadas).

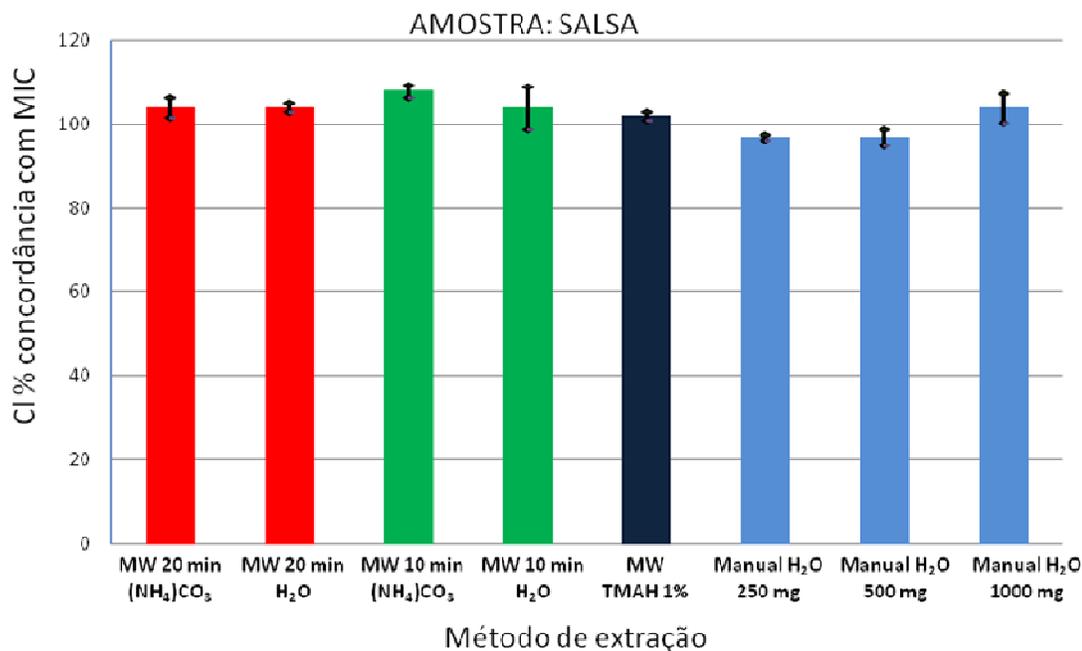


Figura 14 Concordância entre o valor obtido para cloro empregando MIC e outros métodos.

Foi também testado um programa de micro-ondas com a metade do tempo de irradiação (descrito no item 3.6.2 *Procedimentos de extração assistida por micro-ondas em sistema fechado*). Foi verificado que mesmo utilizando menor tempo de irradiação, este é suficiente para uma extração quantitativa do cloro presente na amostra, sendo que as porcentagens de concordância com MIC foram 104 e 108 % para água e carbonato de amônio 0,05 mol l⁻¹, respectivamente.

No mesmo gráfico pode ser observado que o método de extração manual utilizando 250, 500 e 1000 mg apresentou resultados próximos aos do MIC com valores de concordância de entre 97 e 104 %. Da mesma forma a solução de TMAH 0,11 mol l⁻¹ foi testada como solução extratora e apresentou-se apropriada para a extração de cloro sendo que o valor de concordância com o MIC foi de 102%.

Numa segunda etapa, outros métodos e condições de extração de cloro foram avaliados utilizando somente a amostra de salsa. Assim, foi testada, a extração de cloro utilizando um grama de amostra e 10 ml de solução absorvedora com programas de micro-ondas de 20 min (descrito nos itens 3.6.2 *Procedimentos de extração assistida por micro-ondas em sistema fechado* e 3.6.3 *Procedimentos de extração assistida por micro-ondas focalizadas*). Dois sistemas de micro-ondas

Apresentação e discussão dos resultados

foram testados, sistema fechado e sistema focalizado. A determinação da concentração de cloreto após as extrações foi feita por IC.

Observando os valores de concordância com a decomposição por MIC (Figura 15), é verificado que foram obtidos valores próximos de 100 % para todas as soluções extratoras. Porém, quando a extração foi feita com H₂O, carbonato de amônio e ácido nítrico, as concentrações de cloreto medidas foram aproximadamente 20% superiores as obtidas usando MIC. Esta diferença pode ser devida à interferência na medida por IC devida a matriz da amostra não ter sido decomposta no processo de extração.

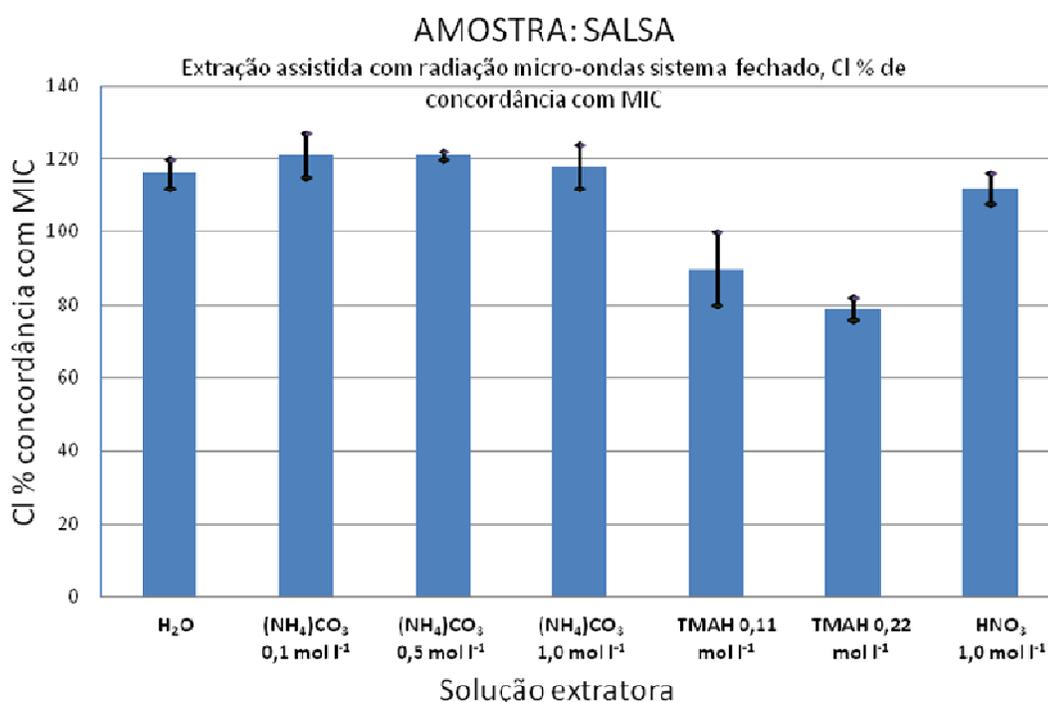


Figura 15 Concordância entre o valor obtido para cloro empregando MIC e outros métodos com Micro-ondas fechado, utilizando 1g de amostra e 10 ml de solução extratora.

Contudo, quando TMAH foi utilizado como solução extratora, as porcentagens de concordância foram as mais baixas, 90 e 79% para 0,11 e 0,22 mol l⁻¹, respectivamente.

Posteriormente, foi avaliada a eficiência de extração utilizando as mesmas soluções extratoras em um sistema de micro-ondas focalizadas. Pode ser observado na Figura 16 que a concordância com os valores obtidos empregando MIC situaram-se entre 88 e 102% (o valor inferior corresponde à extração utilizando (NH₄)₂CO₃ 0,1

Apresentação e discussão dos resultados

mol l⁻¹). Apesar do fato de todas as soluções extratoras apresentarem boa concordância com os valores obtidos para cloro por MIC, foi observado que os valores de RSD eram relativamente altos para todas as soluções extratoras, em comparação com os obtidos no sistema de extração com micro-ondas fechado.

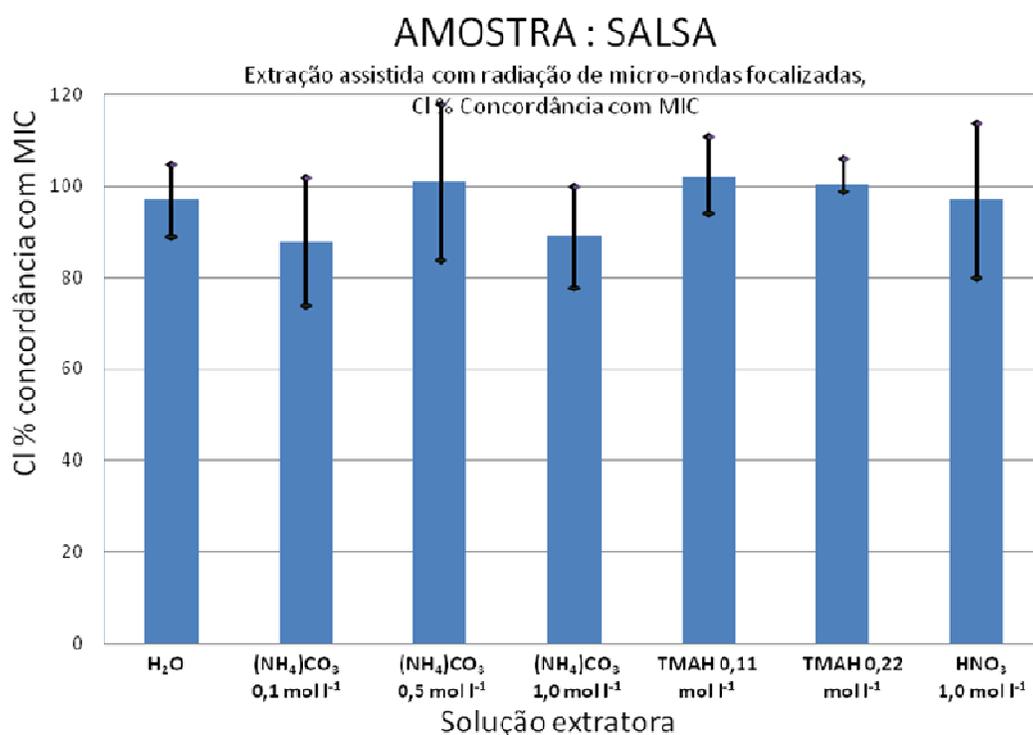


Figura 16 Concordância entre o valor obtido para cloro empregando MIC e outros métodos com sistema de MW focalizadas utilizando 1g de amostra e 10 ml de solução extratora

5 CONCLUSÕES

O método de decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas se apresentou adequado para a decomposição de temperos para posterior determinação de cloro. A recuperação de cloro nos dois materiais de referência certificados estudados, folhas de pessegueiro NIST 1547 e folhas de oliveira BCR N° 62, ficou entre 97 e 105 %, respectivamente.

Com base nos resultados obtidos para todos os valores dos brancos, as etapas de descontaminação dos materiais e as purezas dos reagentes foram adequadas.

Dentre as soluções extratoras avaliadas, a água foi a que se apresentou mais adequada para a extração de cloro sendo que as porcentagens de concordância com o MIC se encontraram entre 90 e 116 % para todos os métodos e programas de micro-ondas. Uma vantagem adicional é que a água como solução extratora é totalmente compatível com as técnicas de determinação como IC e ICP OES, sem necessidade de diluição. Os métodos de extração manual foram eficientes para a extração de cloro, demonstrando que não é necessária a assistência de energia de micro-ondas para uma extração quantitativa de cloro. Foi observado que a extração é efetiva até para 1 g de amostra utilizando 27 ml de água. Porém, é necessário realizar mais testes, para estabelecer a quantidade máxima de amostra que pode ser utilizada para esse volume de solução extratora.

O MIC foi o método que apresentou o menor limite de detecção para a determinação de cloro por IC. Além disso, o LOD pode ser ainda 10 vezes menor utilizando outra solução absorvedora que apresente boa recuperação dos analitos e que não interfira na determinação por IC.

Desta forma, considerando os resultados obtidos para os procedimentos estudados, pode-se verificar que o método de extração com água pode ser eficiente para a determinação de cloro em amostras de temperos por IC, sempre que as concentrações presentes nas amostras permitam uma diluição adequada para evitar interferência da matriz.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Al-Abachi, M.Q., Salih, E.S. Indirect spectrophotometric method for the microdetermination of chlorine or bromine in organic compounds using 1,5-diphenyl carbazide, *Analyst* 112 (1987) 485-488.
- 2 Andrew, M., Burholt, I.M.V., Kernoghan, N.J., Lynch, T.P., Mackison, R., Mealor, D., Price, J.A., Schofield, P. Simultaneous determination of sub-mg l⁻¹ levels of sulphur and chlorine in liquid hydrocarbons by a coupled combustion-ion chromatography technique, *Journal of Chromatography A* 640 (1993) 111-125.
- 3 Antes, F.G., Duarte, F.A., Paniz, J.N.G., Santos, M.D.P., Guimaraes, R.C.L., Flores, E.M.M., Dressler, V.L. Chlorine determination in petroleum coke using pyrohydrolysis and DRC-ICP-MS, *Atomic Spectroscopy* 29 (2008) 157-164.
- 4 Arnold, M.A., Meyerhoff, M.E. Ion-selective electrodes, *Analytical Chemistry* 56 (1984) 20R-48R.
- 5 Arruda, M.A.Z., Santelli, R.E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Química Nova* 20 (1997) 638-643.
- 6 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 Farmacêuticas, PPGCTF, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS,(2003).
- 7 Belcher, R., Fildes, J.E. Titrimetric methods for micro determination of sulphur and halogens in organic compounds by rapid combustion procedure: Simultaneous determination of sulphur and halogens, *Analytica Chimica Acta* 26 (1962) 155-&.
- 8 Belcher, R., Ingram, G. An apparatus for the micro-determination of sulphur and halogens in organic compounds by the rapid combustion process, *Analytica Chimica Acta* 7 (1952) 319-323.
- 9 Belevi, H., Mönch, H. Simultaneous determination of fluorine, chlorine and sulfur in incinerator residues by oxidative high pressure digestion and ion chromatography, *Analisis* 28 (2000) 988-994.
- 10 Bettinelli, M., Spezia, S., Minoia, C., Ronchi, A. Determination of chlorine, fluorine, bromine, and iodine in coals with ICP-MS and IC *Atomic Spectroscopy* 23 (2002) 105-110.
- 11 Bond, A.M., O'Donnell, T.A. Determination of fluoride by atomic absorption spectrometry, *Analytical Chemistry* 40 (1968) 560-563.
- 12 Brandt, G., Kettrup, A. Determination of organic group parameters - (AOCl, AOBr, AOS) in water by means of ion-chromatographic detection - Pyrohydrolysis and absorption, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 31 (1987) 129-143.

Referências bibliográficas

- 13 Bu, X., Wang, T., Hall, G. Determination of halogens in organic compounds by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003) 1443-1451.
- 14 Burns, D.T., Maitin, B.K. Improvements to the oxygen flask combustion procedure for assay of halogenated organic compounds, *Analyst* 108 (1983) 452-456.
- 15 Buykx, S.E.J., Hoop, M.A.G.T.v.d., Joode, P.d. Simultaneous extraction of bromide, chloride, fluoride and sulfate from soils, waste- and building materials, *Journal of Environmental Monit* 6 (2004) 552-558.
- 16 Commission, C.A. Code of Hygienic Practice for Spices and Dried Aromatic Plants, (1995)
- 17 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, *Journal of Food Composition and Analysis* 22 (2009) 238-241.
- 18 Das, P.S., Adhikari, B., Maiti, M.M., Maiti, S. A titrimetric method for estimation of fluorine in organic compounds, *Talanta* 35 (1988) 909-910.
- 19 Davies, G.J., Leonard, M.A. Semi-micro determination of fluorine in organic compounds by oxygen silica-flask combustion and gran-type potentiometric titration of fluoride with lanthanum nitrate, *Analyst* 110 (1985) 1205-1207.
- 20 Dimitrakakis, E., Janz, A., Bilitewski, B., Gidarakos, E. Determination of heavy metals and halogens in plastics from electric and electronic waste, *Waste Management* 29 (2009) 2700-2706.
- 21 Domange, L. Ann. Chim., v.7, p.225, 1937., *Apud Warf, J C, Cline, W D, Tevebaugh, R D, Pyrohydrolysis in Determination of Fluoride and Other Halides* 26 (1954) 342-346.
- 22 Domange, L., Wohlhuter, M., Compt. Rend., v.228, p.1591 1949. , In: Warf, J.C., Cline, W.D., Tevebaugh, R.D., "Pyrohydrolysis in Determination of Fluoride and Other Halides", American Chemical Society, Washington, (1954) 342-346.
- 23 Doolan, K.J. A pyrohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals, *Analytica Chimica Acta* 202 (1987) 61-73.
- 24 Dressler, V.L., Pozebon, D., Flores, E.L.M., Paniz, J.N.G., Flores, E.M.M. Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition, *Analytica Chimica Acta* 466 (2002) 117-123.
- 25 Eksperiandova, L.P., Fedorov, A.I., Makarovskaya, Y.N. X-ray fluorescence determination of bromine in halogenated organic compounds using quasisolid emitters, *Journal of Analytical Chemistry* 62 (2007) 1163-1166.
- 26 Emmenegger, C., Wille, A., Steinbach, A., "Sulfur and halide determination by combustion ion chromatography", Metrohm International Headquarters, Switzerland, (2010).

Referências bibliográficas

- 27 Evseeva, T.I., Poletaeva, I.L., Zemlyanukhina, N.A., Pavlova, I.V., Rybin, A.M., Malykh, M.Y., Fedorova, L.A. Determination of fluorine and chlorine in oxides and metals using the method of ionic chromatography, *Soviet Radiochemistry* 31 (1989) 742-745.
- 28 Farag, A.-F.B., Hassan, H.N.A., Khalil, A.-G.M., Abdel-Aziz, A.-A.F. Iodimetric determination of iodine or bromine in organic compounds using a 126-fold amplification method, *Analyst* 110 (1985) 1265-1266.
- 29 Fecher, P.A., Goldmann, I., Nagengast, A. Determination of iodine in food samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after alkaline extraction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 977-982.
- 30 Flores, E.L.M., Flores, E.M.M., Antes, F.G., Duarte, F.A., Barin, J.S., Dressler, V.L., Piroidrólise, In: Krug, F.J., "Preparo de amostras, Fundamento sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar", Seção Técnica de Biblioteca-CENA/USP, Piracicaba, (2008) 169-183.
- 31 Flores, É.M.d.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, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.
- 32 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 applications, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1051-1064.
- 33 Flores, E.M.M., Krug, F.J., Barin, J.S., Arruda, M.A.Z., Decomposição de materiais orgânicos por via úmida, In: Krug, F.J., "Preparo de amostras, Fundamento sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar", Seção Técnica de Biblioteca-CENA/USP, Piracicaba, (2008) 252-275.
- 34 Fung, Y.S., Dao, K.L. Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and wastes development, *Analytica Chimica Acta* 315 (1995) 347-355.
- 35 Fung, Y.S., Dao, K.L. Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion-ion chromatography, *Analytica Chimica Acta* 334 (1996) 51-56.
- 36 Gélinas, Y., Iyengar, G.V., Barnes, R.M. Total iodine in nutritional and biological reference materials using neutron activation analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 362 (1998) 483-488.
- 37 Geng, W., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A. Determination of total fluorine in coal by use of oxygen flask combustion method with catalyst, *Fuel* 86 (2007) 715-721.
- 38 Gomez, M., Rodriguez, I., Camara, C., Palacios, M.A. Evaluation of biological sample mineralisation methods for the determination of fluorine by graphite furnace molecular absorption spectrometry, *Analyst* 115 (1990) 553-557.
- 39 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.

Referências bibliográficas

- 40 Gouverneur, P., Van Dijk, H. A rapid combustion technique for the determination of small amounts of sulphur and halogens in organic liquids, *Analytica Chimica Acta* 9 (1953) 59-65.
- 41 Gustafsson, L., Njenga, L.W. Determination of total fluorine in vegetables and plants by open-flame ashing and microdiffusion: Comparison with furnace ashing and oxygen-flask combustion, *Analytica Chimica Acta* 212 (1988) 133-143.
- 42 Haldimann, M., Alt, A., Blanc, A., Blondeau, K. Iodine content of food groups, *Journal of Food Composition and Analysis* 18 (2005) 461-471.
- 43 Hammer, D., Andrey, D. Comparison of ion-selective electrode and inductively coupled plasma-mass spectrometry to determine iodine in milk-based nutritional Products, *Journal of AOAC International* 91 (2008) 1937-1401.
- 44 Hassan, H.N.A., Hassouna, M.E.M., Gawargious, Y.A. Spectrophotometric microdetermination of bismuth in organic compounds after oxygen-flask combustion, *Talanta* 35 (1988) 311-313.
- 45 Hiraki, N., Isozaki, A., Nagashima, H. Determination of iodine in organic compounds by ion-pair chromatography with C30 as a stationary phase, *Bunseki Kagaku* 54 (2005) 143-147.
- 46 Hoop, M.A.G.T.v.d., Cleven, R.F.M.J., van Staden, J.J., Neele, J. Analysis of fluoride in rain water comparison of capillary electrophoresis with ion chromatography and ion-selective electrode potentiometry, *Journal of Chromatography A* 739 (1996) 241-248.
- 47 Jain, A., Verma, A., Verma, K.K. Determination of bromine in organic compounds by high-performance liquid chromatography, *Talanta* 37 (1990) 595-598.
- 48 Jarvis, K.E., Gray, A.L., Houk, R.S., "Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Blackie, New York, (1992).
- 49 Júnior, S.D., Krug, F.J., Tratamentos preliminares, In: Krug, F.J., "Preparo de amostras, Fundamento sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar", Seção Técnica de Biblioteca-CENA/USP, Piracicaba, (2008) 59-66.
- 50 Kebbekus, B.B., Preparation of samples for metals analysis, In: Mitra, S., "Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., Publication, New Jersey, (2003) 237.
- 51 Keerthisinghe, G., McLaughlin, M.J., Randall, P.J. Improved recovery of fluoride in plant material using a low temperature sealed chamber digestion technique in conjunction with a fluoride ion-specific electrode, *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 22 (1991) 1831-1846.
- 52 Knapp, G. Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration, *Mikrochimica Acta* II (1991) 445-455.
- 53 Knapp, G., Maichin, B., Fecher, P., Hasse, S., Schramel, P. Iodine determination in biological materials - Options for sample preparation and final determination, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 362 (1998) 508-513.

Referências bibliográficas

- 54 Knapp, G., Maichin, B., Fecher, P., Hasse, S., Schramel, P. Iodine determination in biological materials Options for sample preparation and final determination, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 362 (1998) 508-513.
- 55 Knapp, G., Schramel, P., Sources of analyte contamination and loss during the analytical process, In: Mester, Z., Sturgeoun, R., "Sample Preparation for Trace Element Analysis", Elsevier B. V. , Amsterdam, (2003) 24-25.
- 56 Kregel-Rothensee, K., Richter, U., Heitland, P. Low-level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using prominent spectral lines in the 130-190 nm range, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 699-702.
- 57 Krug, F.J., Junior, D.S., Erros sistemáticos no preparo de amostras, In: Krug, F.J., "Preparo de amostras, Fundamento sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar", Seção Técnica de Biblioteca-CENA/USP, Piracicaba, (2008) 13-58.
- 58 Krug, F.J., Nóbrega, J.A., A Sequência Analítica, In: Krug, F.J., "Preparo de amostras, Fundamento sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar", Seção Técnica de Biblioteca-CENA/USP, Piracicaba, (2008) 1-42.
- 59 Langenauer, M., Krähenbühl, U., Furrer, V., Wyttenbach, A. Determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine in seven geochemical reference samples, *Geostandards Newsletter* 16 (1992) 41-44.
- 60 Langenauer, M., Krähenbühl, U., Wyttenbach, A. Determination of fluorine and iodine in biological-materials, *Analytica Chimica Acta* 274 (1993) 253-256.
- 61 Larsen, E.H., Ludwigsen, M.B. Determination of iodine in food-related certified reference materials using wet ashing and detection by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 435-439.
- 62 Lee, D.H., Kwon, S.H., Kim, S.H., Lee, S.H., Min, B. Determination of halogen elements in volatile organohalogen compounds by the wickbold combustion pretreatment method and ion chromatography, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 28 (2007) 59.
- 63 Liu, L., Determination of chloride in plant tissue, In: Kalra, Y.P., "Reference Methods for plant analysis", CRC Press, Boca Raton, (1998) 111-114.
- 64 Magalhães, C.E.C., Flores, E.M.M., Krug, F.J., Barin, J.S., Mesko, M.F., Decomposição de materiais orgânicos por combustão, In: Krug, F.J., "Preparo de amostras, Fundamento sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar", Seção Técnica de Biblioteca-CENA/USP, Piracicaba, (2008) 184-251.
- 65 Martinez-Tarazona, R., Cardin, J.M. The indirect determination of chlorine in coal by atomic absorption spectrophotometry, *Fuel* 65 (1986) 1705-1708.
- 66 Matusiewicz, H., Wet digestion methods, In: Mester, Z., Sturgeoun, R., "Sample Preparation for Trace Element Analysis", Elsevier B. V. , Amsterdam, (2003) 193-227.

Referências bibliográficas

- 67 McGillivray, R., Woodger, S.C. The application of the oxygen-flask combustion technique to the determination of trace amounts of chlorine and sulphur in organic compounds, *Analyst* 91 (1966) 611-620.
- 68 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).
- 69 Mello, P.D., Pereira, J.S.F., de Moraes, D.P., Dressler, V.L., Flores, E.M.D., Knapp, G. Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 911-916.
- 70 Mesko, M.F.; Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS,(2004).
- 71 Mesko, M.F.; Determinação de halogênios em carvão, coque petroquímico e alimentos após combustão iniciada por microondas. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS,(2008).
- 72 Mesko, M.F., Mello, P.A., Bizzi, C.A., Dressler, V.L., Knapp, G., Flores, E.M.M. Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 398 (2010) 1125-1131.
- 73 Mester, Z., Sturgeon, R., "Sample preparation for trace element analysis", XLI, Wilson & Wilson's, Ottawa, (2003).
- 74 Michel, A., Villemant, B. Determination of Halogens (F, Cl, Br, I), Sulfur and Water in Seventeen Geological Reference Materials, *Geostandards Newsletter* 27 (2003) 163-171.
- 75 Mino, Y., Yukita, M. Detection of high levels of bromine in vegetables using X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Health Science* 51 (2005) 365-368.
- 76 Miyahara, T., OGAI, F., KITAMURA, H., NARITA, K., TAKINO, Y., TOYO'OKA, T. Determination of fluorine in organic compounds by potentiometric titration with aluminum chloride solution combined with oxygen flask combustion, *Analytical Sciences* 14 (1998) 1145-1147.
- 77 Moraes, D.P.; Decomposição de elastômeros por combustão iniciada por microondas em sistema fechado. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS,(2006).
- 78 Moraes, D.P., Pereira, J.S.F., Diehl, L.O., Mesko, M.F., Dressler, V.L., Paniz, J.N.G., Knapp, G., Flores, E.M.M. Evaluation of sample preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397 (2010) 563-570.

Referências bibliográficas

- 79 Nadkarni, R.A., Pond, D.M. Application of ion chromatography for determination of selected elements in coal and oil shale, *Analytica Chimica Acta* 146 (1983) 261-266.
- 80 Nagashima, H., Okamoto, T., Dewa, Y., Hattori, T. Automatic analysis for halogens and sulfur in organic compounds by a coupled combustion/ion chromatography technique, *Bunseki Kagaku* 49 (2000) 337-343.
- 81 Naozuka, J., Mesquita Silva da Veiga, M.A., Vitoriano Oliveira, P., de Oliveira, E. Determination of chlorine, bromine and iodine in milk samples by ICP-OES, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003) 917-921.
- 82 Nardozi, M.J., Lewis, L.L. Pyrolytic separation and determination of fluoride in raw materials, *Analytical Chemistry* 33 (1961) 1261-1264.
- 83 Newman, A.C.D. A simple apparatus for separating fluorine from aluminosilicates by pyrohydrolysis, *Analyst* 93 (1968) 827-831.
- 84 Nicksic, S.W., Farley, L.L. Determination of chlorine and bromine by high-temperature combustion method, *Analytical Chemistry* 30 (1958) 1802-1804.
- 85 Nóbrega, J.A., Santos, M.C., de Sousa, R.A., Cadore, S., Barnes, R.M., Tatro, M. Sample preparation in alkaline media, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61 (2006) 465-495.
- 86 Nóbrega, J.A., Trevizan, L.C., Araújo, G.C.L., Nogueira, A.R.A. Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 1855-1876.
- 87 Nogueira, A.R.A., Moraes, D.P., Flores, E.M.M., Krug, F.J., Knapp, G., Nóbrega, J.A., Barin, J.S., Mesko, M.F., Decomposições assistidas por radiação microondas, In: Krug, F.J., "Preparo de amostras, Fundamento sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar", Seção Técnica de Biblioteca-CENA/USP, Piracicaba, (2008) 276-279.
- 88 Nölte, J., "ICP Emission Spectrometry – A practical guide", Wiley-VHC, Germany, (2003).
- 89 Osborne, B.G., Willis, K.H. Determination of low levels of chlorine in adipose tissue by means of the oxygen-flask combustion technique and gas-liquid chromatography, *Analyst* 110 (1985) 1037-1038.
- 90 Parvinen, P., Lajunen, L.H.J. Determination of chloride in drinking and ground water by AlCl₃ molecular absorption spectrometry using graphite furnace atomic absorption spectrometer, *Talanta* 50 (1999) 67-71.
- 91 Pereira, J.S.F.; Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS,(2007).
- 92 Pereira, J.S.F., Diehl, L.O., Duarte, F.A., Santos, M.F.P., Guimaraes, R.C.L., Dressler, V.L., Flores, E.M.M. Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after

Referências bibliográficas

- digestion by microwave-induced combustion, *Journal of Chromatography A* 1213 (2008) 249-252.
- 93 Pereira, J.S.F., Mello, P.A., Moraes, D.P., Duarte, F.A., Dressler, V.L., Knapp, G., Flores, E.M.M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 554-558.
- 94 Pietrogrande, A., Zancato, M. Sequential potentiometric microdetermination of chloride and phosphate and its application to the determination of phosphorus and chlorine in organic compounds, *Talanta* 35 (1988) 664-666.
- 95 Pietrogrande, A., Zancato, M., Bontempelli, G. Simultaneous potentiometric micro-scale determination of chlorine and bromine in organic compounds, *Analyst* 110 (1985) 993-995.
- 96 Potgieter, S.S., Marjanovic, L. A further method for chloride analysis of cement and cementitious materials -- ICP-OES, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1172-1175.
- 97 Potter, T.L. Determination of total organic chloride in solid waste, *Analytical Chemistry* 56 (1984) 2987-2988.
- 98 Poznic, M., Gabrovsek, R., Novic, M. Ion chromatography determination of chloride and sulphate in cement, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 441-443.
- 99 Quinn, A.M., Siu, K.W.M., Gardner, G.J., Berman, S.S. Determination of heteroatoms in organic compounds by ion chromatography after Schöniger flask decomposition, *Journal of Chromatography A* 370 (1986) 203-205.
- 100 Romaris-Hortas, V., Moreda-Pineiro, A., Bermejo-Barrera, P. Microwave assisted extraction of iodine and bromine from edible seaweed for inductively coupled plasma-mass spectrometry determination, *Talanta* 79 (2009) 947-952.
- 101 Rose, M., Miller, P., Baxter, M., Appleton, G., Crews, H., Croasdale, M. Bromine and iodine in 1997 UK total diet study samples, *Journal of Environmental Monit* 3 (2001) 361-365.
- 102 Saari-Nordhaus, R., Anderson, J.M. Recent advances in ion chromatography suppressor improve anion separation and detection, *Journal of Chromatography A* 956 (2002) 15-22.
- 103 Schnetger, B., Muramatsu, Y. Determination of halogens, with special reference to, iodine, in geological and biological samples using pyrohydrolysis for preparation and inductively coupled plasma mass spectrometry and ion chromatography for measurement, *Analyst* 121 (1996) 1627-1631.
- 104 Schnetger, B., Muramatsu, Y., Yoshida, S. Iodine (and Other Halogens) in Twenty Six Geological Reference Materials by ICP-MS and Ion Chromatography, *Geostandards Newsletter* 22 (1998) 181-186.
- 105 Schramel, P., Hasse, S. Iodine determination in biological materials by ICP-MS, *Microchimica Acta* 116 (1994) 205-209.

Referências bibliográficas

- 106 Schulz, O., Heitland, P. Application of prominent spectral lines in the 125-180 nm range for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 371 (2001) 1070-1075.
- 107 Seefeld, E.W., Robinson, J.W. Determination of halogens in polymers and other petroleum products by a two-furnace combustion method, *Analytica Chimica Acta* 23 (1960) 301-305.
- 108 Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., "Principios de Análisis Instrumental", McGraw-Hill/Interamericana de España, S. A. U., Madrid, (2001).
- 109 Sulcek, Z., Povondra, P., Methods of decomposition in inorganic analysis. Boca Raton, CRC Press, 1989, 325 p., In: Krug, F.J., "Preparo de amostras, Fundamento sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar", Seção Técnica de Biblioteca-CENA/USP, PIRACICABA, (1989) 1-42.
- 110 Tagami, K., Uchida, S. Concentrations of chlorine, bromine and iodine in Japanese rivers, *Chemosphere* 65 (2006) 2358-2365.
- 111 Tagami, K., Uchida, S., Hirai, I., Tsukada, H., Takeda, H. Determination of chlorine, bromine and iodine in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethyl ammonium hydroxide under a mild temperature condition, *Analytica Chimica Acta* 570 (2006) 88-92.
- 112 Tanner, S.D., Baranov, V.I., Bandura, D.R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 1361-1452.
- 113 Tarsoly, G., Óvári, M., Zárny, G. Determination of fluorine by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65 (2010) 287-290.
- 114 Toniolo, R., Bontempelli, G., Zancato, M., Pietrogrande, A. Simultaneous microdetermination of chlorine, bromine and phosphorus in organic compounds by ion chromatography, *Journal of Chromatography A* 662 (1994) 185-190.
- 115 Tsunoda, K., Chiba, K., Haraguchi, H., Fuwa, K. Platinum atomic lines for determination of ultratrace fluoride by aluminum monofluoride molecular absorption spectrometry, *Analytical Chemistry* 51 (1979) 2059-2061.
- 116 Venkateswarlu, P., Winter, L.D., Prokop, R.A., Hagen, D.F. Automated molecular absorption spectrometry for determination of fluorine in biological samples, *Analytical Chemistry* 55 (1983) 2232-2236.
- 117 Vtorushina, E.A., Saprykin, A.I., Knapp, G. Use of oxidation and reduction vapor generation for lowering the detection limits of iodine in biological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Analytical Chemistry* 64 (2009) 129-135.
- 118 Warf, J.C., Cline, W.D., Tevebaugh, R.D. Pyrohydrolysis in determination of fluoride and other halides, *Analytical Chemistry* 26 (1954) 342-346.

Referências bibliográficas

- 119 Watanabe, N., Ito, H. Analysis of waste for combustion: the case of Osaka City, Japan, *Resources, Conservation and Recycling* 20 (1997) 57-69.
- 120 Wheal, M.S., Palmer, L.T. Chloride analysis of botanical samples by ICP-OES, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 1946-1952.
- 121 Yang, S., Fu, S., Wang, M. Determination of trace iodine in food and biological samples by cathodic stripping voltammetry, *Analytical Chemistry* 63 (1991) 2970-2973.
- 122 Zischka, M., Kettisch, P., Schalk, A., Knapp, G. Closed vessel microwave-assisted wet digestion with simultaneous control of pressure and temperature in all vessels, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 361 (1998) 90-95.