

UFSM

Dissertação de Mestrado

**Decomposição de suplemento mineral por piroidrólise para a
determinação de halogênios**

Ticiane Taflick

Orientador: Prof. Dr. Valderi L. Dressler

Santa Maria, RS – Brasil

2006

**DECOMPOSIÇÃO DE SUPLEMENTO MINERAL POR PIRODRÓLISE PARA A
DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO**

por

TICIANE TAFELICK

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

Orientador: Prof. Dr. Valderi L. Dressler

**Santa Maria, RS , Brasil
2006**

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**DECOMPOSIÇÃO DE SUPLEMENTO MINERAL POR PIRODRÓLISE PARA
A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO**

elaborada por
Ticiane Taflick
como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Valderi L. Dressler, Dr.
Presidente/Orientador (UFSM)

Sérgio Mortari, Dr.
(UNIFRA)

José N. G. Paniz, Dr.
(UFSM)

Santa Maria, 10 de março de 2006.

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes na minha vida, minha mãe Leonilda e meu pai Verno, que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado em todos os momentos, que nunca negaram esforços, que são exemplos de pessoas para mim. Ao meu irmão Rodrigo pela amizade, apoio e companheirismo. A todos os meus amigos verdadeiros. A todos aqueles que acreditam que a ousadia e o erro são caminhos para as grandes realizações.

**" É preciso pensar para acertar, calar
para resistir e agir para vencer!"**

(Renato Kehl)

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler, o meu sincero agradecimento, por sua orientação, amizade, dedicação, apoio, incentivo e pelo exemplo de profissional.

Ao Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores, o meu agradecimento pela co-orientação e apoio na execução deste trabalho.

Aos Prof. Drs. José Neri Gottfried Panis e Sérgio Mortari pelo apoio e pelas valiosas sugestões como banca deste trabalho.

À Prof. Dr. Dirce Pozebon pela participação com valiosas sugestões como banca de qualificação deste trabalho.

A todos meus colegas do Setor de Química Industrial e Ambiental pelo incentivo, apoio, dedicação e amizade.

À toda minha família e amigos especiais que estiveram sempre ao meu lado.

RESUMO

DECOMPOSIÇÃO DE SUPLEMENTO MINERAL POR PIROIDRÓLISE PARA A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS

Neste trabalho foi proposto o desenvolvimento de metodologia analítica para a decomposição de suplemento mineral para a determinação de flúor (F) por potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE) e de bromo (Br) e iodo (I) por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O método consiste na decomposição da amostra por piroidrólise, cujo princípio está baseado no aquecimento da amostra em um reator de quartzo a aproximadamente 1100 °C, na presença de vapor d'água e de um acelerador (V_2O_5). Os analitos são liberados da amostra e formam seus respectivos ácidos em contato com vapor d'água, os quais podem ser simplesmente condensados (no caso do flúor) ou condensados e absorvidos numa solução básica (no caso do bromo e iodo).

Para o desenvolvimento da metodologia, foram avaliadas diferentes condições para a decomposição da amostra, dentre elas, a relação amostra + acelerador, a vazão do gás de arraste (ar atmosférico), o tempo de decomposição, a solução absorvedora (para o bromo e iodo) e sua concentração. Foi constatado que as melhores condições de piroidrólise foram mediante o uso de uma relação amostra + acelerador de 1 + 5, tempo de aquecimento de 10 min (o que produz um volume de aproximadamente 10 mL de solução condensada) e vazão do gás de arraste em torno de 200 mL min⁻¹. As soluções absorvedoras testadas foram hidróxido de tetrametilamônio, hidróxido de amônio e carbonato de sódio/bicarbonato de sódio. Melhores recuperações de bromo e iodo foram obtidas com solução de carbonato de sódio/bicarbonato de sódio 50 mmol L⁻¹.

Nas condições estabelecidas, os limites de detecção (LD) foram 12,0 µg g⁻¹ de F, 0,28 µg g⁻¹ de Br e 0,68 µg g⁻¹ de I. A metodologia foi validada a partir de testes de recuperação do analito, cujas recuperações ficaram na faixa de 88% a 109%. O método foi aplicado para a determinação dos analitos em suplemento alimentar bovino, onde foi constada a presença de flúor, bromo e iodo na faixa de 600 a 1800, de 26 a 30 e de 10 a 58 µg g⁻¹, respectivamente.

Palavras-chave: piroidrólise, halogênios, suplemento mineral.

ABSTRACT

HALOGENS DETERMINATION IN MINERAL SUPPLEMENTS AFTER SAMPLE DECOMPOSITION BY PYROHYDROLYSIS

In this work it is proposed a method for fluorine (F), bromine (Br) and iodine (I) determination in mineral-feedingstuff after sample decomposition by pyrohydrolysis. Fluoride is determined potentiometrically by means of ion selective electrode (ISE) while Br and I are determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The sample decomposition is based on heating the sample at ca. of 1100 °C in presence of water vapor and vanadium pentoxide (V_2O_5) used as accelerator of the pyrohydrolysis reaction. During the heating step the analytes are vaporized and released from the sample and react with water vapor producing HF, HBr and HI. While HF vapor is simply condensed, HBr and HI need to be condensed and then trapped in a basic solution.

Parameters like amount of sample + accelerator, gas flow rate (air), decomposition time, kind and concentration of trapping solution (for Br and I) were investigated for sample decomposition by pyrohydrolysis. It was observed that best results are obtained when the amount of sample + accelerator is 1 + 5, the sample decomposition is carried out during 10 min (producing approximately 10 mL of condensed solution) and the gas flow rate is 200 mL min⁻¹. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH), ammonium hydroxide (NH₄OH) and a mixture of sodium carbonate/sodium bicarbonate (Na₂CO₃/NaHCO₃) were tested as trapping solution for Br and I. Best analyte recoveries were obtained by using a 50 mmol L⁻¹ sodium carbonate/sodium bicarbonate solution. Therefore, the aforementioned conditions were established in the proposed method.

The limits of detection (LD) of F, Br and I were 12.0 µg g⁻¹, 0.28 µg g⁻¹ and 0.68 µg g⁻¹, respectively, while the relative standard deviation (RSD) was typically lower than 14%. The method was validated by analyte recovery tests, whose recoveries ranged from 88% to 109%. The method was applied for the determination of F, Br and I in several samples whose concentrations were in the range of 600 to 1800 µg g⁻¹, 26 to 30 µg g⁻¹ and 10 to 58 µg g⁻¹ for F, Br and I, respectively.

Keywords: pyrohydrolysis, halogens, mineral supplements.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Sistema para a piroidrólise proposto por Warf e colaboradores. A: água destilada; B: tubo de sílica; C: forno (1000 °C); D: plataforma de platina; E: tubo reator de platina; F: condensador; G: frasco coletor do condensado. [Adaptado de Warf e colaboradores²⁰] 22
- Figura 2.** Sistema para piroidrólise proposto por Clements e colaboradores. A: tubo de sílica fundida; B, C e D: queimadores de Bunsen; E: fluxômetro, F: plataforma de sílica contendo a amostra e o acelerador; G: plataforma de níquel contendo água e H: solução absorvedora (NaOH). [Adaptado de Clements e colaboradores³²]..... 24
- Figura 3.** Sistema para a piroidrólise de silicatos proposto por Whitehead e Thomas. 1: água deionizada; 2: capilar do nebulizador (i.d. = 0,6 mm); 3: tubo de silicone; 4: nebulizador; 5: adaptador de politetrafluoretileno (PTFE); 6: dreno para água; 7: resistência para aquecimento (1230 °C); 8: plataforma de alumina; 9: tubo reator de alumina; 10: junta para conexão (PTFE); 11: grampos conectores; 12: tubo de sílica (i.d. = 15 mm); 13: frasco coletor graduado (200 mL); 14: capilar de PTFE, 15: solução absorvedora (NaOH). [Adaptado de Whitehead e Thomas³⁵]..... 25
- Figura 4.** Sistema de piroidrólise proposto por Dressler e colaboradores. 1: bomba de ar; 2: fluxômetro (0,1 – 1,0 L min⁻¹); 3: gerador de vapor d'água (500 mL); 4: dispositivo de aquecimento; 5a: coletor de água (5 mL); 5b: adaptador (L = 2 cm, i.d. = 0,3 cm); 6: adaptador (silicone); 7: tubo de quartzo (L = 15 cm, i.d. = 2 cm); 8: plataforma de quartzo (L = 2 cm, largura = 1 cm, profundidade = 0,5 cm); 9: condensador (tubo de PTFE, L = 50 cm, i.d. = 0,2 cm); 10: banho de gelo (500 mL); 11: frasco de polipropileno graduado (15 mL); 12: tubo de PTFE (L = 20 cm, i.d. = 0,5 cm); 13: elevador mecânico; 14: queimador. [Adaptado de Dressler e colaboradores³⁷]..... 27
- Figura 5.** Sistema para a piroidrólise proposto por Langenauer e colaboradores. A: manta de aquecimento; B: vapor d'água; C: gás de arraste (N₂); D: forno móvel (1200 °C), E: plataforma de níquel e tubo de quartzo; F: condensador e G: solução de NaOH. [Adaptado de Langenauer e

colaboradores ²⁸].	28
Figura 6. Esquema dos componentes de um ICP-MS. [Adaptado de Dressler ⁶⁰].	35
Figura 7. Sistema usado para decomposição de amostra de suplemento mineral por piroidrólise. 1: bomba propulsora de ar; 2: fluxômetro (0,1 – 1,0 L min ⁻¹); 3: frasco de Erlenmeyer; 4: resistência elétrica; 5a: frasco para reter gotas de água; 5b: conector; 6: adaptador (L = 2 cm, i.d. = 0,3 cm); 7: reator de quartzo (L = 15 cm, i.d. = 2 cm); 8: plataforma de quartzo; 9: condensador em polipropileno; 10: banho de gelo; 11: saída do condensado (tubo de polipropileno); 12: conectores em polipropileno; 13: elevador mecânico; 14: bico de Mecker. 7a: Sistema usado para a decomposição da amostra por piroidrólise para a determinação de flúor utilizando um frasco de polipropileno (15 mL) para coleta da amostra. 7b - Sistema usado para a decomposição da amostra por piroidrólise para a determinação de bromo e iodo utilizando dois frascos de polipropileno (15 mL) contendo solução absorvedora Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ unidas por um conector em polipropileno. [Adaptado de Dressler e colaboradores ³⁷].	41
Figura 8. Recuperação de flúor, bromo e iodo na ausência de solução absorvedora (Fig. 7a). Condições utilizadas na piroidrólise: proporção amostra + acelerador de 1 + 3, vazão do gás de arraste de 300 mL min ⁻¹ , tempo de decomposição de 10 min e acelerador V ₂ O ₅ .	50
Figura 9. Recuperação de bromo e iodo empregando-se diferentes soluções absorvedoras (Fig. 7b). Condições utilizadas na piroidrólise: proporção amostra + acelerador de 1 + 3, vazão do gás de arraste de 300 mL min ⁻¹ , tempo de decomposição de 10 min, TMAH 10%, NH ₄ OH 10% e Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ 40 mmol L ⁻¹ .	52
Figura 10. Recuperação de bromo e iodo quando usada solução absorvedora de Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ 40 mmol L ⁻¹ em um frasco coletor (5 mL) ou em dois frascos coletores (5 mL e 3 mL), posteriormente misturados. Condições utilizadas na piroidrólise: proporção amostra + acelerador de 1 + 3, vazão do gás de arraste de 300 mL min ⁻¹ e tempo de decomposição de 10 min.	53
Figura 11. Influência da concentração da solução absorvedora de Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ sobre a concentração de bromo e iodo, utilizando dois frascos coletores (5 e 3 mL, respectivamente). Condições utilizadas na piroidrólise:	

proporção amostra + acelerador de 1 + 3, vazão do gás de arraste de 300 mL min ⁻¹ e tempo de decomposição de 10 min.....	54
Figura 12. Influência da proporção de amostra + acelerador sobre a concentração de flúor, bromo e iodo. Condições utilizadas na piroidrólise: vazão do gás de arraste de 300 mL min ⁻¹ , tempo de decomposição de 10 min e dois frascos coletores contendo solução absorvedora para o bromo e iodo.....	55
Figura 13. Influência da vazão do gás de arraste sobre a concentração de flúor, bromo e iodo. Condições utilizadas na piroidrólise: proporção amostra + acelerador de 1 + 5, tempo de decomposição de 10 min e dois frascos coletores contendo solução absorvedora para o bromo e iodo.....	56
Figura 14. Influência do tempo de aquecimento sobre a concentração de flúor, bromo e iodo. Condições utilizadas na piroidrólise: proporção amostra + acelerador de 1 + 5, vazão do gás de arraste de 300 mL min ⁻¹ e dois frascos coletores contendo solução absorvedora para o bromo e iodo.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos suplementos minerais utilizados neste trabalho.....	44
Tabela 2 - Proporções de amostra e acelerador investigados para a decomposição de suplemento mineral por piroidrólise.....	46
Tabela 3 - Variação do pH em função da concentração da solução absorvedora, antes e após a coleta do vapor d'água proveniente da decomposição.....	54
Tabela 4 - Parâmetros de mérito.....	58
Tabela 5 - Recuperação de flúor adicionado às amostras.....	59
Tabela 6 - Recuperação de bromo adicionado às amostras.....	59
Tabela 7 - Recuperação de iodo adicionado às amostras.....	60
Tabela 8 - Resultados obtidos para flúor, bromo e iodo em materiais de referência certificados (n = 3).....	60
Tabela 9 - Concentração de flúor, bromo e iodo em suplemento mineral após decomposição da amostra por piroidrólise. Determinação de flúor por ISE e bromo e iodo por ICP-MS (n = 3).....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *atomic absorption spectrometry*
- CDTA, sal do ácido 1,2-cicloexilenodiamintetraacético, do inglês *Cyclohexanediaminetetraacetic acid*
- CE, eletroforese capilar, do inglês *capillary electrophoresis*
- CRV, voltametria de redissolução catódica, do inglês *catodic stripping voltametry*
- EDTA, ácido etilenodiaminotetraacético, do inglês *ethylenediaminetetraacetic acid*
- ETV, vaporização eletrotérmica, do inglês *electrothermal vaporization*
- IC, cromatografia iônica, do inglês *ionic chromatography*
- ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*
- ICP OES, espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
- ISE, eletrodo íon seletivo, do inglês, *ion selective electrode*
- LD, limite de detecção
- LQ, limite de quantificação
- NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*
- NMR, ressonância magnética nuclear, do inglês *nuclear magnetic resonance*
- NRC, *National Research Council*
- PCB, polibifenilclorado, do inglês *polychlorinated biphenyls*
- PTFE, politetrafluoretileno (Teflon[®])
- RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*
- SD, desvio padrão, do inglês *standard deviation*
- TAFIT, tampão de ajuste da força iônica total
- TMAH, hidróxido de tetrametilamônio, do inglês *tetramethylammonium hydroxide*
- VUV, ultravioleta no vácuo, do inglês *vacuum ultraviolet*
- XRF, fluorescência de raio-X, do inglês *X-ray fluorescence*

SUMÁRIO

RESUMO	<i>vi</i>
ABSTRACT	<i>vii</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>viii</i>
LISTA DE TABELAS	<i>xi</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	<i>xii</i>
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVO DO TRABALHO	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Métodos de decomposição de amostras para a determinação de flúor, bromo e iodo.....	20
3.1.1 Piroidrólise.....	20
3.1.2 Outros métodos de decomposição.....	29
3.2 Técnicas de determinação de flúor, bromo e iodo	32
3.2.1 Determinação de flúor por eletrodo íon-seletivo.....	32
3.2.2 Determinação de bromo e iodo por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	34
3.2.3 Outras técnicas de determinação de halogênios.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Instrumentação	41
4.2 Reagentes	42
4.3 Amostras.....	43
4.4 Desenvolvimento do método de decomposição da amostra.....	44
4.4.1 Decomposição da amostra para a determinação de flúor.....	45
4.4.2 Decomposição da amostra para a determinação de bromo e iodo....	45
4.4.3 Escolha da solução absorvedora e de sua concentração.....	46
4.4.4 Avaliação da quantidade de acelerador.....	46
4.4.5 Avaliação da vazão do gás de arraste	47
4.4.6 Avaliação do tempo de decomposição.....	47
4.5 Determinação de flúor, bromo e iodo.....	47
4.5.1 Determinação de flúor.....	47
4.5.2 Determinação de bromo e iodo.....	47

4.5.3	Verificação da necessidade do uso do segundo frasco coletor.....	48
4.6	Validação da metodologia e determinação de flúor, bromo e iodo em suplemento mineral.....	48
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	50
5.1	Otimização do sistema da piroidrólise.....	50
5.1.1	Avaliação da recuperação dos analitos sem uso de solução absorvedora.....	50
5.1.2	Escolha da solução absorvedora	51
5.1.3	Utilização de um segundo frasco coletor de amostra.....	52
5.1.4	Avaliação da concentração da solução absorvedora.....	53
5.1.5	Efeito do V_2O_5 na recuperação de flúor, bromo e iodo.....	55
5.1.6	Efeito da vazão do gás de arraste na recuperação de flúor, bromo e iodo.....	56
5.1.7	Influência do tempo de aquecimento na recuperação de flúor, bromo e iodo.....	57
5.1.8	Características do sistema da piroidrólise	58
5.2	Validação da metodologia e determinação de flúor, bromo e iodo em suplemento mineral.....	59
6	CONCLUSÃO	63
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 INTRODUÇÃO

A pecuária tem grande importância socioeconômica no Brasil, destacando-se a região Centro-Oeste que concentra um terço do rebanho nacional.¹ Entretanto, devido a deficiência de minerais, é observada redução no desenvolvimento dos animais, levando a perdas significativas de lucratividade. Entre os minerais que, em muitos casos, encontram-se em concentrações inferiores às necessárias ao animal, estão o fósforo, o sódio, o cobre, o cobalto, o iodo e o zinco.²

É importante considerar que o animal não possui reservas prontamente disponíveis de alguns elementos minerais importantes ao seu desenvolvimento e que, desta forma, devem ser fornecidos diariamente. Portanto, suplementar a alimentação com minerais é a forma de suprir os nutrientes necessários para corrigir as deficiências ou desequilíbrios de sua dieta, na quantidade necessária e na época certa, visando à saúde e o desenvolvimento do animal.¹ Segundo o Decreto Nº 76.986, de 6 de Janeiro de 1976,³ suplemento é um ingrediente, ou mistura de ingredientes, capaz de suprir a ração ou concentrado, em vitaminas, aminoácidos ou minerais, sendo permitida a inclusão de aditivos. Por aditivos entende-se uma substância intencionalmente adicionada ao alimento, com a finalidade de conservar, intensificar ou modificar suas propriedades, desde que não prejudique seu valor nutritivo, como os antibióticos, corantes, conservantes, antioxidantes e outros.

Existe uma condição ótima de concentração e forma funcional de cada elemento no organismo, de maneira que a saúde, crescimento e reprodução mantenham-se inalterados. Fora dessa condição, podem ocorrer vários problemas, como diminuição de produção de carne, crescimento retardado, abortos, fraturas e queda da resistência orgânica. Tanto a deficiência severa, acompanhada por taxas de elevada mortalidade, como as deficiências subclínicas, cujos sintomas não são perceptíveis, podem levar a perdas consideráveis na produtividade animal.⁴

As principais funções dos minerais estão ligadas à composição estrutural do corpo, participação, sob formas iônicas, dos fluidos intra e extracelulares e como catalisadores enzimáticos e hormonais. Elementos como, cálcio, potássio, magnésio, flúor e enxofre, são também componentes estruturais dos ossos, dentes e das proteínas musculares.¹

O flúor (F), em alta concentração, é um elemento tóxico. Parte do flúor que é

ingerido, é excretado na urina e/ou deposita-se nos ossos e dentes. O efeito dessa acumulação pode manifestar-se a médio e longo prazo, na forma de lesões nos dentes e nos ossos, podendo levar a fraturas espontâneas, diminuição do consumo de alimento e outros sintomas. O consumo contínuo de até $40 \mu\text{g g}^{-1}$ de flúor na matéria seca da dieta pode ser tolerado por novilhas em crescimento, sem que o desenvolvimento seja afetado, embora já possa causar lesões patológicas. Para bovinos adultos, esse valor sobe para $50 \mu\text{g g}^{-1}$ de flúor na matéria seca consumida.⁵ Com relação à legislação em vigor, é proibida a comercialização de misturas minerais com concentração de flúor acima de $2000 \mu\text{g g}^{-1}$.⁶ Dessa maneira, considerando-se que se um animal consome até 100g dia^{-1} de uma mistura mineral que contém $2000 \mu\text{g g}^{-1}$ de flúor, ele ingere cerca de 200 mg de flúor por meio da mistura. Geralmente, a quantidade de flúor proveniente da pastagem e da água é muito pequena. Dessa maneira, a mistura mineral vai ser a principal fonte de flúor na dieta de bovinos e, portanto, deve ser submetida a um rigoroso controle a fim de evitar os problemas acima relatados.⁵

O bromo (Br) reage com outros compostos formando brometos, que atacam o sistema nervoso central quando ingeridos numa concentração maior do que 1000 a 2000 mg dia^{-1} . Vários efeitos adversos são observados, dentre eles perda de coordenação motora e retardo no crescimento. O tempo de permanência do bromo no organismo é de 12 a 30 dias.⁷ Estudos em animais, juntamente com observações em humanos, indicaram que o principal efeito adverso à saúde associado com a inalação ou exposição oral a altas concentrações de bromo, é o distúrbio do sistema nervoso central, causando diminuição da atividade cerebral e hepática. Outros estudos também comprovaram um aumento na incidência de tumores no intestino e no fígado após exposição oral a bromo.⁸

Ao contrário do flúor e do bromo, que geralmente estão presentes em concentrações consideráveis no suplemento mineral, o iodo é um elemento geralmente presente em baixas concentrações, devendo assim ser adicionado ao suplemento, por ser parte estrutural, integrante e específica do hormônio tironina da glândula tireóide. As deficiências de iodo ocorrem de maneira generalizada nas espécies humana e animal, em diferentes graus de severidade. As deficiências do elemento na dieta humana e animal estão quase sempre associadas a seus níveis baixos no solo e na água.⁴

As manifestações da deficiência de iodo são as mesmas de uma deficiência tireóidea (homonogênese deficiente), que pode ser devida à ação de bocígenos ou algum distúrbio metabólico. O aumento de volume da tireóide é atribuído a um esforço compensatório do organismo no sentido de suprir a produção deficiente do hormônio tireoideano, qualquer que seja a causa (deficiência de iodo ou distúrbio da glândula). A função primária do iodo, mediante os hormônios tireoideanos, é o controle da taxa de oxidação celular de todos os tecidos do corpo. Nos animais com hipotireoidismo, ocorre uma redução no grau de trocas energéticas e na quantidade de calor liberado pelos tecidos, conseqüentemente, a taxa de metabolismo basal diminui. Os hormônios tireoideanos têm função na termorregulação, metabolismo intermediário, circulação, função muscular, crescimento e reprodução. A taxa de crescimento inicial, desenvolvimento e maturação dos tecidos, particularmente das glândulas sexuais e da pele, são influenciadas pelos hormônios tireoideanos e, por conseguinte, pelo iodo da dieta. Assim, crescimento retardado e baixo desempenho reprodutivo são manifestações características da deficiência de iodo na dieta de bovinos. Além disso, o desenvolvimento fetal pode ser paralisado em qualquer estágio, levando à morte prematura e reabsorção fetal, abortos, taxa de crescimento reduzida e baixa sobrevivência. A infertilidade e a esterilidade, bem como a baixa produção de leite, são também aspectos da deficiência de iodo.⁴

A suplementação de iodo é aconselhada na ordem de, no mínimo, 0,05 a 0,10 $\mu\text{g g}^{-1}$, todavia, a maioria dos suplementos apresentam concentrações superiores a 0,40 $\mu\text{g g}^{-1}$.⁹ Desta forma, tendo-se em vista os distúrbios causados pelo desequilíbrio de iodo no organismo, faz-se necessário o controle rigoroso desse elemento quando administrado como suplemento na alimentação.

Existem alguns métodos relatados para a decomposição de amostras sólidas e posterior determinação de flúor, dentre eles, a destilação de Willard e Winter, fusão alcalina, combustão em bomba calorimétrica ou decomposição ácida em sistema fechado. Em conseqüência da decomposição incompleta da amostra, erros podem ocorrer quando o flúor é determinado por métodos espectrofotométricos e potenciométricos. Em alguns casos, esses métodos de decomposição são complexos e morosos, principalmente os métodos baseados em destilação e fusão, e, ainda, podem ocorrer perdas do analito por volatilização.¹⁰

Em suplemento mineral e materiais biológicos, iodo e bromo estão geralmente presentes como iodeto e brometo. A decomposição da amostra é um passo crítico

na determinação de bromo e iodo por dois motivos. Primeiro, porque eles são muito voláteis e segundo, os reagentes usados não devem interferir na sua determinação.¹¹ Técnicas de decomposição como fusão alcalina^{12,13} e bomba de combustão^{14,15,16} são as mais usadas para a decomposição desse tipo de amostra para a determinação destes elementos. Entretanto, de forma semelhante ao flúor, o bromo e o iodo, devido a suas elevadas volatilidades, estão sujeitos a serem perdidos durante a etapa da decomposição da amostra.

Várias técnicas são empregadas para a determinação de iodo e bromo, como a potenciometria com eletrodo íon-seletivo (ISE) e cromatografia iônica (IC), mas, de maneira geral, são pouco sensíveis ou requerem um rigoroso tratamento da amostra.¹¹ Entretanto, a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), mesmo requerendo uma etapa prévia de preparo da amostra, é bastante sensível, multielementar e proporciona boa precisão, com desvio padrão relativo (RSD) na faixa de 0,2 a 3% e bons limites de detecção (LD), se comparada às demais técnicas. Apesar de problemas relacionados a baixa ionização do bromo e iodo no plasma de argônio e do efeito de memória observado nas medições destes elementos, esta técnica permite determinar concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.¹⁷

Tendo-se em vista os aspectos toxicológicos e nutricionais do flúor, bromo e iodo, bem como os problemas relacionados ao preparo da amostra, o desenvolvimento de técnicas que tornam o procedimento de decomposição mais simples são de grande importância, principalmente em análise de rotina.

2 OBJETIVO DO TRABALHO

Tendo-se em vista os aspectos toxicológicos e nutricionais do flúor, bromo e iodo, bem como os problemas relacionados ao preparo deste tipo de amostra, o desenvolvimento de técnicas que tornam o procedimento de decomposição mais simples, são de grande importância, principalmente em análise de rotina. Devido a isto, este trabalho teve o objetivo de investigar a piroidrólise como metodologia analítica para a decomposição da amostra de suplemento mineral, devido à sua principal vantagem, eliminar o analito da matriz, para posterior determinação de flúor, bromo e iodo em produtos vendidos comercialmente, usados na dieta controlada de bovinos e outros animais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Métodos de decomposição de amostras para a determinação de flúor, bromo e iodo

A decomposição consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado visando sua preparação para os passos subseqüentes da análise. O método para decompor a amostra depende da sua natureza, do elemento a ser determinado e sua concentração, do método de análise e da precisão e exatidão desejadas. O tratamento da amostra pode envolver uma transformação substancial da espécie química de interesse, para uma forma apropriada para a aplicação da técnica de determinação escolhida.¹⁸

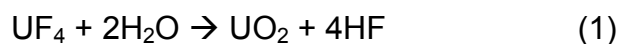
Dentre todas as operações analíticas, a etapa de pré-tratamento das amostras é uma das mais críticas. Em geral, é nesta etapa que se cometem mais erros e que se gasta mais tempo. Por isso, os passos de um procedimento de pré-tratamento de amostra deverão ser sempre considerados cuidadosamente.¹⁸

3.1.1 Piroidrólise

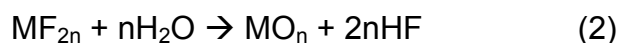
Antes da Segunda Guerra Mundial, fluoretos eram gerados somente em quantidades muito pequenas para propósitos experimentais e seu custo era muito alto. A inovação para a produção em grande escala veio do Projeto Manhattan (1942 a 1945) para construir a bomba atômica. Para isto, grandes quantidades de F eram necessárias para separar e concentrar os isótopos de urânio. Assim, a primeira produção comercial do flúor foi para a construção de uma bomba atômica, onde era necessária a obtenção do hexafluoreto de urânio (UF_6) usado para a separação de isótopos de urânio.¹⁹ A obtenção de grandes quantidades de UF_6 e de fluoreto de tório por hidrofluorinação de óxidos destes elementos durante o projeto, necessitou de um método analítico rápido e exato para a quantificação de flúor. Assim, vários estudos foram feitos para a implementação de um método adequado para determinar esse e outros halogênios.²⁰

Domange²¹ fez estudos sobre as constantes de equilíbrio de vários fluoretos de metais pesados e alcalinos terrosos em várias temperaturas. Ele utilizou uma plataforma de platina para suportar a amostra e passou sobre ela um fluxo de vapor

d'água, sendo a composição da fase de vapor estabilizada para posterior análise. Depois da Segunda Guerra, Domange e Wohlhuter²² estenderam esse trabalho, estudando o comportamento de fluoreto de urânio IV, e determinaram a constante de equilíbrio da reação (1), entre 200 e 500 °C.

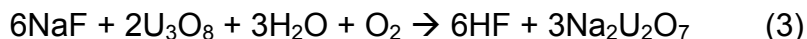


Neste trabalho concluíram que em temperaturas mais altas é favorecida a formação de produtos da hidrólise. A reação genérica (2) pode ser representada como:



onde, M é um elemento metálico.

Warf e colaboradores,²⁰ em 1954, fizeram várias modificações de técnicas já existentes para a decomposição de amostras para determinação de fluoretos, como a destilação de Willard e Winter, mas não foram promissoras. Então, valendo-se das conclusões de Domange^{21,22} e de outros trabalhos posteriores, Warf e colaboradores²⁰ desenvolveram um método baseado na reação reversa desses fluoretos, que provou ser altamente satisfatória e versátil. O método consistiu basicamente da passagem de vapor d'água sobre uma plataforma de platina contendo a amostra aquecida a altas temperaturas (1000 °C), seguida por condensação e titulação do ácido fluorídrico produzido. Esse método foi chamado de piroidrólise. Diferentes compostos contendo flúor foram utilizados neste estudo. O sistema desenvolvido pode ser visto na Fig. 1. Eles concluíram que os sais de flúor podem ser classificados em dois grupos, um rapidamente hidrolisável e o outro lentamente hidrolisável. No primeiro, estão incluídos AlF_3 , BiF_3 , MgF_2 , ThF_4 , UF_4 , UF_3 , UO_2F_2 , VF_3 , ZnF_2 , ZrF_4 , ZrOF_2 e os fluoretos de terras raras; no segundo, os fluoretos dos metais alcalinos, alcalinos terrosos e berílio. Nenhum resultado foi mostrado que justificasse a classificação dessas substâncias, mas foi provado que a hidrólise destes compostos era rápida (a reação é completa em aproximadamente 20 min). O condensado foi recolhido e titulado com solução alcalina. Foi utilizado óxido de urânio (U_3O_8) como acelerador da reação dos fluoretos, mais difíceis de serem hidrolisados, sendo proposta a seguinte reação (3) proposta:



Foi evidenciado ainda, que o acelerador é essencial para aumentar a velocidade da reação e liberação do fluoreto da amostra. Outros óxidos também se mostraram eficientes como aceleradores da reação de piroidrólise, como por exemplo, os óxidos de alumínio, cromo, vanádio e zinco.²⁰

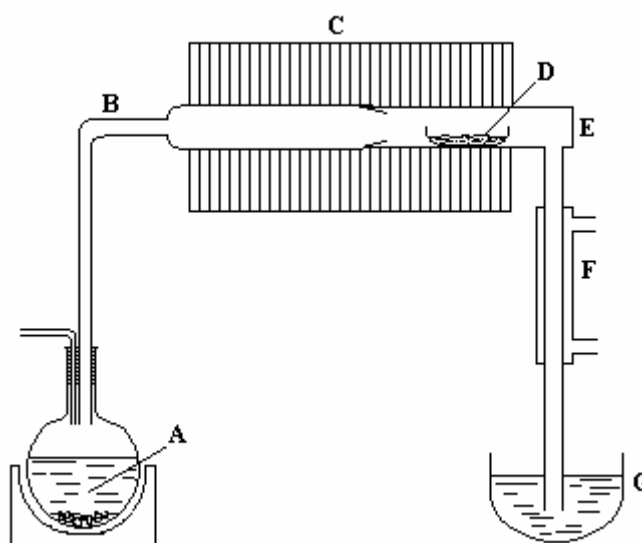


Figura 1. Sistema para a piroidrólise proposto por Warf e colaboradores. A: água destilada; B: tubo de sílica; C: forno (1000 °C); D: plataforma de platina; E: tubo reator de platina; F: condensador; G: frasco coletor do condensado. [Adaptado de Warf e colaboradores²⁰]

As reações hidrolíticas a altas temperaturas foram bem sucedidas, o que levou o seu uso como ferramenta analítica importante para a decomposição de amostras, visando principalmente a separação do flúor da matriz da amostra.²⁰

A piroidrólise é importante para a decomposição de materiais, principalmente as amostras mais refratárias e que possuem elevado teor de sólidos, uma vez que os analitos são separados da matriz principal, sem uma etapa prévia de fusão ou dissolução.²³

Além do flúor, outros elementos, como bromo, iodo, cloro e boro, também formam seus respectivos ácidos voláteis quando seus compostos são submetidos a condições de reação semelhantes (aquecimento, vapor d'água e acelerador).²⁴

Embora a piroidrólise tenha sido feita, inicialmente, em tubo reator de quartzo e plataforma de platina,^{20,25} materiais como níquel^{23,26,27,28,29} e quartzo^{10,25,30,31} têm sido bastante usados.

Powell e Menis,³⁰ primeiramente, utilizaram um reator de níquel para a liberação do flúor, mas observaram que este era retido na superfície interna do reator. Então, avaliaram outros materiais e observaram que os reatores de sílica fundida ou de quartzo davam bons resultados. Os resultados das análises também revelaram que o fluoreto podia ser recuperado quantitativamente mesmo na ausência de vapor d'água quando um fluxo contínuo de oxigênio era utilizado. Constataram, também, que o óxido de tungstênio era um dos melhores aceleradores para separação do fluoreto.

Nardozzi e Lewis³¹ avaliaram a velocidade de liberação do fluoreto da amostra, utilizando diferentes aceleradores (SiO_2 , Al_2O_3 , U_3O_8 , V_2O_5 e WO_3) e um tubo reator de sílica. Concluíram que o WO_3 foi o que removeu o fluoreto mais rapidamente e que nitrogênio, argônio ou ar podem ser utilizados como gás carreador na piroidrólise, proporcionando bons resultados. Segundo os autores, somente óxidos ácidos agem como aceleradores, os quais participam da reação (4) conforme mostrado a seguir:



Segundo Newman,²⁵ a eficiência da piroidrólise depende principalmente da:

1. Mistura íntima entre amostra e acelerador, e
2. Condensação deve ocorrer sem a formação de névoa.

No lugar do gerador de vapor, Clements e colaboradores,³² com o objetivo de determinar flúor em rochas e minerais, colocaram água em uma plataforma de níquel disposta dentro do tubo de reação, o qual foi aquecido com auxílio de uma chama (Fig. 2). Isso assegurou que quantidade suficiente de vapor d'água estivesse presente durante cada determinação. Foi avaliada a recuperação de fluoreto em função da quantidade de água colocada na plataforma (2, 4, 6 e 8 mL), sendo obtidas boas recuperações, exceto quando foram utilizados volumes muito pequenos de água. O acelerador utilizado neste trabalho foi uma mistura de trióxido

de bismuto, tungstato de sódio e pentóxido de vanádio numa proporção de 1 + 1 + 2, respectivamente. O condensado foi coletado em uma solução de hidróxido de sódio 0,2 mol L⁻¹ e a concentração de fluoreto foi determinada por ISE e por espectrofotometria.

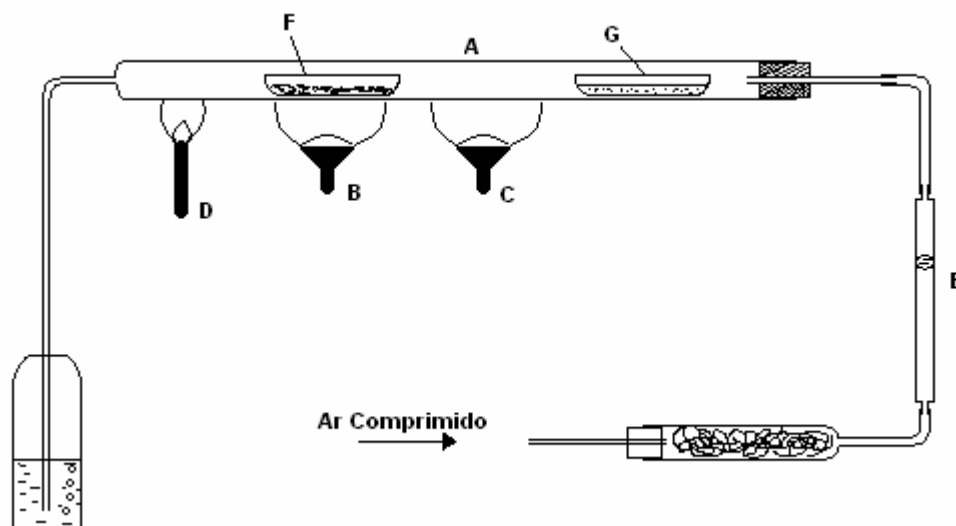


Figura 2. Sistema para piroidrólise proposto por Clements e colaboradores. A: tubo de sílica fundida; B, C e D: queimadores de Bunsen; E: fluxômetro, F: plataforma de sílica contendo a amostra e o acelerador; G: plataforma de níquel contendo água e H: solução absorvedora (NaOH). [Adaptado de Clements e colaboradores³²]

Outro sistema para piroidrólise foi proposto por Berns e Van der Zwaan,³³ que consistiu basicamente de um fluxo de nitrogênio passando por um reator de platina aquecido contendo uma plataforma de platina com a amostra. Segundo os autores, o flúor é convertido a ácido fluorídrico e liberado da amostra de acordo com as seguintes reações [(5) e (6)]:



Na determinação de flúor em fluoreto de sódio, uma temperatura de 800 °C foi suficiente para a liberação quantitativa do analito sem a necessidade do emprego de acelerador. Berns e Van der Zwaan,³³ observaram que na piroidrólise, não houve reação do gás carreador com a amostra, sendo ele necessário somente para auxiliar no transporte do vapor do analito até o condensador. O sistema utilizado foi avaliado

para diferentes amostras contendo flúor (NaF , CaF_2 , MgF_2 , SrF_2 , BaF_2 , entre outras), levando à obtenção de excelentes resultados.

Iwasaki e Ishikawa³⁴ estudaram o comportamento da piroidrólise de UF_4 e UO_2F_2 . O avanço da reação foi medido por titulação da quantidade de ácido fluorídrico produzido. Quando nitrogênio foi utilizado como gás carreador, a piroidrólise ocorreu em temperaturas entre 300 e 400 °C e UO_{2+x} foi formado (o valor de x diminuía com a diminuição do oxigênio dissolvido no vapor d'água). No caso de utilizar oxigênio como gás carreador, a piroidrólise de UF_4 produziu uma mistura de U_3O_8 - UO_2F_2 , como produto de reação. Quando nitrogênio foi usado, o oxigênio dissolvido na água foi previamente removido pela passagem de nitrogênio na mesma, a uma temperatura de 90 °C, por várias horas. O ácido fluorídrico produzido foi absorvido em água e determinado por titulação com solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} .

O sistema proposto por Whitehead e Thomas³⁵ (Fig. 3) foi baseado no uso de um nebulizador, adaptado de um espectrômetro de absorção atômica, para introduzir água no tubo reator, ao invés de utilizar um gerador de vapor d'água, ou uma plataforma com água dentro do tubo reator.

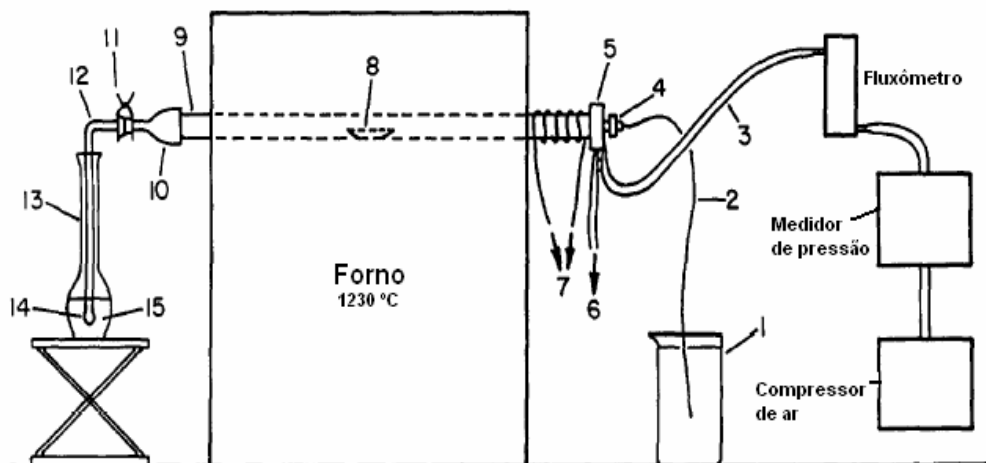


Figura 3. Sistema para a piroidrólise de silicatos proposto por Whitehead e Thomas. 1: água deionizada; 2: capilar do nebulizador (i.d. = 0,6 mm); 3: tubo de silicone; 4: nebulizador; 5: adaptador de politetrafluoretileno (PTFE); 6: dreno para água; 7: resistência para aquecimento (1230 °C); 8: plataforma de alumina; 9: tubo reator de alumina; 10: junta para conexão (PTFE); 11: grampos conectores; 12: tubo de sílica (i.d. = 15 mm); 13: frasco coletor graduado (200 mL); 14: capilar de PTFE, 15: solução absorvedora (NaOH). [Adaptado de Whitehead e Thomas³⁵]

O aerossol formado pelo nebulizador é instantaneamente convertido a vapor dentro do tubo reator aquecido à alta temperatura. Pentóxido de vanádio, em uma proporção de 1 + 6, foi o acelerador utilizado para promover completa liberação de flúor e cloro de silicatos.

Segundo os autores, o uso do nebulizador simplifica o sistema, facilita a operação e é mais seguro do que um gerador de vapor.

Conrad e Brownlee³⁶ desenvolveram um método para determinar flúor em carvão, cinza e material geológico. Eles utilizaram a piroidrólise para a decomposição e separação da matriz, empregando ar umidificado e MoO_3 ou SiO_2 como acelerador. O flúor foi absorvido em uma solução de NaHCO_3 e determinado por cromatografia iônica (IC). Segundo os autores, o flúor reage com a sílica (SiO_2) e água para formar o composto volátil H_2SiF_6 . A reação, na presença de MoO_3 a altas temperaturas, proporcionou recuperações do analito na faixa de 10 a 40% mais elevadas, sendo que nenhuma vantagem foi notada quando SiO_2 foi usado como acelerador.

Dressler e colaboradores³⁷ determinaram flúor em amostras geológicas e biológicas após decomposição da amostra por piroidrólise. Foi investigada, a influência do V_2O_5 como acelerador da reação de piroidrólise de amostras orgânicas e inorgânicas. O sistema consistiu basicamente de uma unidade geradora de vapor, um queimador de Mecker, um condensador e um coletor do destilado contendo o analito. Tanto o tubo reator, quanto a plataforma foram feitos de quartzo (Fig. 4).

A solução contendo o flúor foi coletada em um frasco de polipropileno graduado de 15mL e posteriormente determinado por ISE. Neste trabalho foi observado que não é necessário o uso de acelerador para algumas amostras, principalmente as biológicas, e, para outras amostras, o V_2O_5 mostrou-se muito eficiente na liberação do flúor. Para algumas amostras, o aquecimento e a passagem do vapor d'água, sem acelerador, foram suficientes para a liberação quantitativa do flúor.

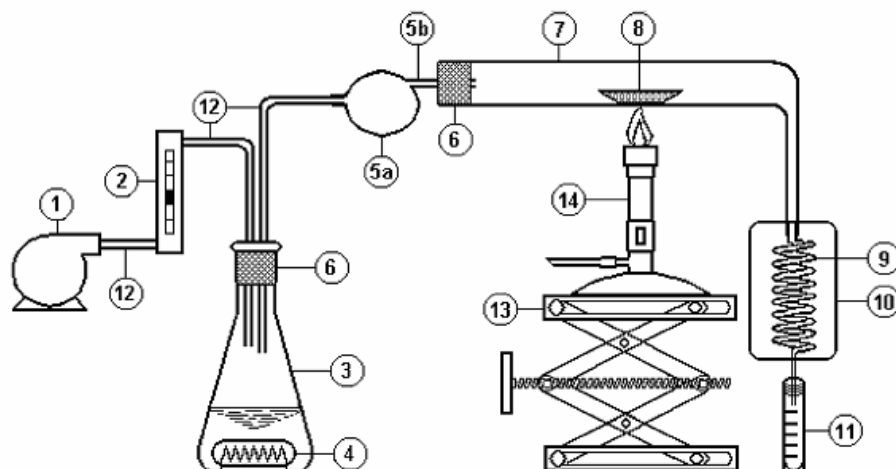


Figura 4. Sistema de piroidrólise proposto por Dressler e colaboradores. 1: bomba de ar; 2: fluxômetro ($0,1 - 1,0 \text{ L min}^{-1}$); 3: gerador de vapor d'água (500 mL); 4: dispositivo de aquecimento; 5a: coletor de água (5 mL); 5b: adaptador ($L = 2 \text{ cm}$, i.d. = $0,3 \text{ cm}$); 6: adaptador (silicone); 7: tubo de quartzo ($L = 15 \text{ cm}$, i.d. = 2 cm); 8: plataforma de quartzo ($L = 2 \text{ cm}$, largura = 1 cm , profundidade = $0,5 \text{ cm}$); 9: condensador (tubo de PTFE, $L = 50 \text{ cm}$, i.d. = $0,2 \text{ cm}$); 10: banho de gelo (500 mL); 11: frasco de polipropileno graduado (15 mL); 12: tubo de PTFE ($L = 20 \text{ cm}$, i.d. = $0,5 \text{ cm}$); 13: elevador mecânico; 14: queimador. [Adaptado de Dressler e colaboradores³⁷]

Langenauer e colaboradores²⁸ determinaram flúor, bromo e iodo em material de referência certificado após decomposição por piroidrólise na presença de V_2O_5 . Plataforma de níquel e tubo reator de quartzo foram utilizados. As amostras foram aquecidas com um forno móvel (Fig. 5) a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min e o gás de arraste usado foi N_2 saturado com vapor d'água. Os analitos foram coletados e absorvidos em solução de NaOH. Os resultados foram concordantes com os certificados, comprovando a eficiência do método de decomposição das amostras. O forno móvel tem a vantagem de esfriar mais rapidamente o tubo reator, aumentando assim, a frequência da análise.

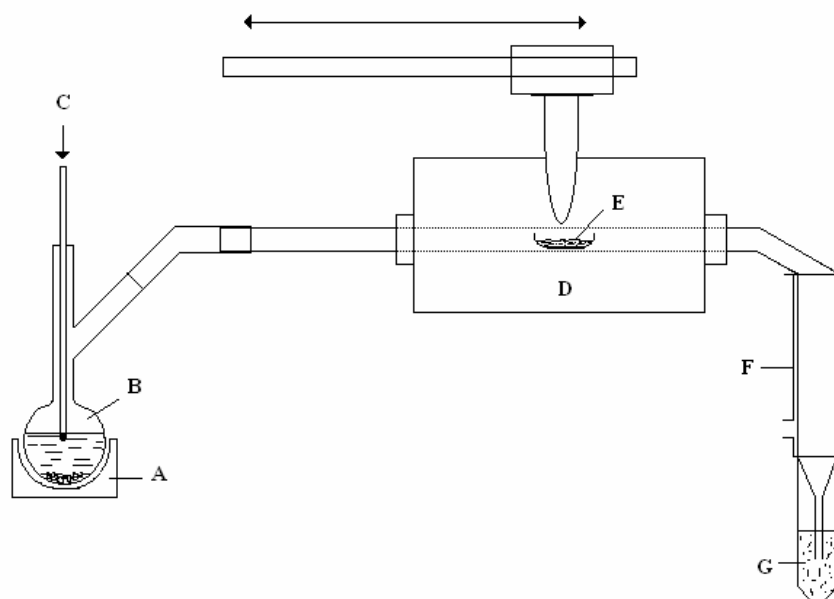


Figura 5. Sistema para a piroidrólise proposto por Langenauer e colaboradores. A: manta de aquecimento; B: vapor d'água; C: gás de arraste (N_2); D: forno móvel ($1200\text{ }^\circ\text{C}$), E: plataforma de níquel e tubo de quartzo; F: condensador e G: solução de NaOH. [Adaptado de Langenauer e colaboradores²⁸]

Langenauer e colaboradores²⁹ utilizaram o mesmo sistema de piroidrólise mostrado na Fig. 5 para determinar F e I em materiais biológicos na presença de V_2O_5 . Flúor e iodo puderam ser determinados em baixas concentrações ($1\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para flúor e 2 ng g^{-1} para iodo) com alta precisão sem observação de contaminação ou perda.

Bettinelli e colaboradores³⁸ utilizaram a piroidrólise (a $1100\text{ }^\circ\text{C}$) como método de decomposição de carvão, sedimento e material botânico, seguida de absorção dos compostos voláteis em solução absorvedora de $Na_2CO_3/NaHCO_3$ para posterior determinação de flúor, bromo e iodo por ICP-MS e IC. A exatidão do método foi avaliada pela análise de alguns materiais de referência certificados, onde obtiveram resultados com concordância superior a 95% para todos os analitos e os LD encontrados foram de $1,0\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para flúor e de $0,1\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ para bromo e iodo.

Como pode ser observado, a piroidrólise pode representar uma alternativa viável frente às limitações de outras técnicas de preparo de amostra, pois ela reúne diversas vantagens. As condições de alta temperatura e a presença de vapor d'água podem proporcionar a liberação de elementos como flúor, bromo, iodo e cloro na forma de seus respectivos ácidos de muitos materiais, separação dos interferentes e

determinação posterior por um método analítico apropriado de uma maneira rápida e relativamente livre de perdas do analito e/ou contaminações.

3.1.2 Outros métodos de decomposição

A maioria dos métodos propostos para a decomposição de amostras para posterior determinação de flúor, bromo e iodo está baseada na piroidrólise (descrita em 2.1.1), fusão alcalina, combustão em bomba calorimétrica, aquecimento indutivo em forno, extração em meio básico, dentre outros.²⁴

Em geral, a fusão é empregada para a decomposição de substâncias que são insolúveis em ácidos. Novas fases são obtidas durante a fusão, que são mais facilmente solúveis em ácidos que a fase original. O mecanismo de reação que ocorre é muito similar ao da dissolução de sólidos em líquidos. A razão de decomposição depende da área de superfície da substância a ser dissolvida. O processo é também afetado pelo caráter químico do solvente e as propriedades das substâncias a serem decompostas.²⁴

As reações de fusão podem ser divididas em dois grupos:²⁴

1. Reações ácido-base

- a) fusão alcalina (com carbonatos, boratos e hidróxidos) e
- b) fusão ácida (com dissulfatos, fluoretos e óxidos de boro)

2. Reações de oxidação-redução

- a) fusão oxidativa (agentes de fusão alcalina + oxidantes, peróxidos) e
- b) fusão redutiva (agentes de fusão alcalina + redutores)

Técnicas de fusão têm sido comumente usadas para a determinação de flúor em materiais geológicos. Entre os fundentes mais empregados no preparo de amostra para a determinação de F estão o hidróxido de sódio, peróxido de sódio e carbonatos alcalinos. Em alguns casos, estes fundentes são usados em combinação com óxido de magnésio ou zinco, cuja função é a de evitar perdas do analito por volatilização.³⁹

Blackwell¹² utilizou a fusão alcalina com peróxido de sódio para decompor rochas e determinar bromo por IC. Uma alíquota de amostra de rocha foi transferida para cadinho de Zr e adicionada solução de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹. A mistura foi evaporada e seca a 125 °C. Após a adição de peróxido de sódio, a mistura foi fundida. Os valores obtidos foram concordantes com os valores de materiais de

referência certificados, além do que, foram obtidas razoáveis recuperações e precisão nos testes de recuperação para ambos os elementos.

Um método de fusão de alimentos para posterior determinação de iodo foi utilizado por Mahesh e colaboradores¹³ e por Yao e colaboradores,⁴⁰ onde primeiramente a amostra foi fundida com KOH e depois com ZnSO₄ para completa eliminação da matéria orgânica. Resultados exatos e precisos foram obtidos e o método provou ser eficiente também para a decomposição de amostras como soro sanguíneo, urina e outros materiais biológicos.

Kirschenbaum⁴¹ determinou flúor em carvão decomposto por fusão alcalina. As amostras foram fundidas com hidróxido de sódio e o produto resultante foi solubilizado com água destilada. Essa solução foi diluída com citrato de amônio para resultar em uma solução final com pH na faixa de 5,5 a 7,0. A concentração de flúor foi, então, determinada por ISE. O LD foi estimado em 20 mg g⁻¹ de flúor em 250 mg de amostra.

Wood e colaboradores⁴² utilizaram óxido de zinco para avaliar as perdas de analito durante o processo de fusão, juntamente com carbonato de lítio e tetraborato de lítio como fundentes. Os resultados obtidos com o uso de óxido de zinco foram comparados com aqueles obtidos sem a sua presença. Foram observadas melhores recuperações do analito no primeiro caso. Os experimentos indicaram que tanto o óxido de zinco como o carbonato de lítio eram necessários para prevenir perdas de flúor durante a fusão.

A fusão, como método de preparo de amostra, foi utilizada em diversos outros trabalhos^{43,44,45,46} para a determinação de flúor, bromo e iodo em diferentes amostras. O maior inconveniente deste método, é que ele requer muito cuidado para que não ocorram perdas do analito por volatilização, ou contaminações durante a fusão e, geralmente, é bastante demorado.

Bettinelli¹⁰ propôs um método rápido para a determinação de flúor em materiais inorgânicos. O procedimento foi baseado na combustão da amostra em um forno induzido a alta frequência, recolhimento do flúor liberado em solução alcalina e posterior determinação por ISE. Pelo método proposto, o tempo de análise é reduzido a poucos minutos, comparado com algumas horas requeridas pelo método de fusão.

Thomas e Gluskoter⁴⁷ utilizaram os métodos de decomposição em bomba de combustão (alta pressão e temperatura) e fusão alcalina, para avaliar a recuperação

de flúor em amostras de carvão. A combustão em bomba envolveu a mistura da amostra de carvão com ácido benzóico, pressurização com oxigênio e posterior combustão da amostra. Para a absorção do analito foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio, a qual foi colocada na bomba de combustão antes do processo de queima da amostra. A solução resultante foi recolhida em um béquer e o pH foi ajustado para 5,0 - 5,2. A concentração de flúor foi determinada por ISE na presença de citrato para contornar possíveis interferências. Para a decomposição por fusão, o carvão foi misturado com um excesso de carbonato de sódio e a mistura aquecida a, aproximadamente, 475 °C por 24 horas, seguida por fusão da mistura a 1000 °C. O conteúdo fundido foi solubilizado com água quente e a solução resultante tratada do mesmo modo que a solução obtida mediante o método de combustão. Os resultados obtidos por ambos os métodos foram concordantes, demonstrando que ambos poderiam ser utilizados. Sendo assim, ficou comprovado que perdas de flúor pelo método de decomposição em bomba de combustão, devido à queima incompleta ou perda por volatilização durante a despressurização, não ocorrem.

Doolan⁴⁸ comparou a piroidrólise com métodos baseados em fusão e combustão em bomba para a determinação de flúor em carvão. Foi evidenciado que a piroidrólise é mais rápida e mais barata, levando a resultados mais precisos e exatos do que os outros métodos comumente usados para análise de carvão.

Para a determinação de iodo, a decomposição é uma das etapas mais críticas da análise, pois o iodo é muito volátil. Desta forma, o iodo deve ser transformado em uma forma química não volátil (I^- ou IO_3^-) para evitar perdas durante a decomposição da matriz ou separação da mesma. Observam-se algumas vantagens quando se utilizam condições alcalinas durante o processo de decomposição ou determinação do iodo, em comparação com água ou meio ácido. Quando se usam soluções ácidas, o iodeto pode ser oxidado a uma forma volátil, diferentemente dos iodatos, que são estáveis tanto em meio ácido quanto em meio básico. Em soluções alcalinas, ambos (iodeto e iodato) são estáveis e podem ser facilmente determinados. Sais de iodato, que é a forma como o iodo é utilizado nos alimentos, são solúveis em meio alcalino, sendo então, facilmente extraídos quando presentes na amostra. Entre as bases, o hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) é um reagente efetivo para a solubilização de muitos materiais, principalmente biológicos. Em temperatura elevada (acima de 90 °C), ocorrerá a hidrólise do TMAH, tornando a solubilização da amostra mais efetiva. O TMAH a 25% (m/v) é efetivo para a

extração do iodo presente na forma de iodato. A eficiência da extração depende da matriz da amostra, do tempo de reação, da quantidade de amostra, dentre outros, sendo que todos podem levar a variações nos resultados e recuperações incompletas do analito.¹¹

Niedobová⁴⁹ utilizou TMAH para decompor algas, pois quando a decomposição foi feita em meio ácido, observou-se a formação de espécies voláteis de iodo, na forma de I_2 e HI, que podem ser perdidas facilmente. Quando TMAH foi utilizado, a precisão para iodo foi melhor e nenhuma perda foi observada.

3.2 Técnicas de determinação de flúor, bromo e iodo

A determinação de flúor, bromo e iodo é de grande importância para o controle de qualidade de vários tipos de materiais. Uma das dificuldades na determinação desses elementos é a escolha apropriada da técnica de medição, principalmente devido a problemas relacionados com a volatilidade, efeito de memória e baixa sensibilidade. A seguir, estão descritas algumas das principais técnicas de determinação desses elementos.

3.2.1 Determinação de flúor por eletrodo íon-seletivo

Até o desenvolvimento do ISE, a determinação de flúor, principalmente em níveis de $mg L^{-1}$, era praticamente impossível, a não ser que fosse usado um método de pré-concentração. Dentre os problemas associados com a determinação do elemento estão a reação do flúor com os materiais de vidro e a alta solubilidade de quase todos os fluoretos, dificultando assim a utilização de métodos gravimétricos, além da possibilidade de formação de complexos solúveis com íons de ferro, alumínio e alguns outros cátions em solução. Entretanto, com o advento do ISE, a determinação de flúor tornou-se possível e confiável em níveis de concentrações muito baixos (10^{-5} a $10^{-6} mol L^{-1}$). Em muitos casos, com o ISE, é possível determinar o flúor sem que seja necessária uma separação prévia do analito da amostra, ou outro tratamento prévio. De maneira geral, a determinação é feita em solução com pH controlado pelo uso de tampão e adição de algum complexante para minimizar problemas de interferências provenientes das reações de formação de complexos entre o flúor e os cátions, como o Al^{3+} e Fe^{3+} , diminuindo a quantidade de fluoreto disponível para detecção pelo eletrodo, já que o método está baseado na mudança do potencial (ΔE) resultante da atividade do fluoreto em solução.⁴⁷

Fora da faixa ideal de pH (5 - 7) ocorrem os seguintes efeitos:⁴⁷

1) em pH maior do que 7,0 o íon hidroxil interfere e um potencial menor é obtido, resultando em valores maiores de concentração de flúor determinada. O íon bicarbonato também pode interferir nesse caso, se estiver presente em concentrações 1000 vezes maior do que a do íon fluoreto.

2) em pH menor do que 5,0 o íon hidrônio forma complexos com o flúor, como o HF_2^- , resultando em um aumento do potencial medido e, conseqüentemente levando a resultados menores para a concentração de flúor determinada.

Assim sendo, apesar do ISE ser uma técnica simples de ser implementada e relativamente livre de interferências, cuidados devem ser tomados para obter resultados exatos.

Thomas e Gluskoter⁴⁷ determinaram flúor por ISE em carvão, após decomposição em bomba de combustão e por fusão alcalina. Avaliaram o efeito do pH na determinação do fluoreto, sendo constatado que os resultados obtidos em pH 7,2 foram de 10 a 20% superiores aos obtidos em pH 6,2 (dentro da faixa ideal). Em pH próximo a 5,0 os resultados de F foram muito menores. Assim sendo, após a decomposição da amostra, foi necessário ajustar o pH a 6,2 com uma solução tampão.

Osheim e Rasmusson⁵⁰ determinaram flúor por ISE em amostras de urina bovina. A urina foi tamponada e comparada com padrões de concentrações conhecidas de fluoreto. O método provou ser aplicável a amostras com concentrações de flúor na faixa de 2 a 40 mg L⁻¹, sem a necessidade de diluir a amostra. Normalmente, na urina as concentrações de fluoreto são inferiores a 10 mg L⁻¹, sendo que concentrações maiores indicam fluorose no gado.

Malde e colaboradores⁴⁴ avaliaram o efeito do tempo de armazenamento de soluções contendo flúor. Essas soluções foram preparadas a partir da fusão alcalina de alimentos e a concentração de flúor foi determinada semanalmente, por 8 semanas consecutivas. Os resultados mostraram que as concentrações de flúor variaram muito pouco e não houveram tendências de acréscimo ou decréscimo da concentração do elemento nesse período, podendo então, a solução ser armazenada para posterior determinação de flúor.

Diversos trabalhos tratam da determinação de flúor por ISE após decomposição da amostra por diferentes métodos, entre eles a

piroidrólise,^{28,29,37,51,52,53} a fusão alcalina^{42,44,47}, entre outras de uso menos comum.^{10,43,50,54,55,56,57}

3.2.2 Determinação de bromo e iodo por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), possibilita a quantificação de uma série de elementos. Ela oferece algumas vantagens em relação a outras técnicas espectroscópicas incluindo, melhores limites de detecção, que para alguns elementos são três ordens de magnitude melhores, espectros consideravelmente simples (a quantidade de sinais é decorrente da composição isotópica do elemento, sendo que somente alguns elementos possuem até 10 isótopos) e a possibilidade de medir razões isotópicas.⁵⁸ Além disso, possui boa capacidade multielementar, boa precisão e exatidão e o consumo de amostra é baixo.⁵⁹

Na Fig. 6 está mostrado um esquema de um ICP-MS convencional, tendo um quadrupolo como separador de íons.⁶⁰ Um ICP-MS é composto basicamente por um sistema de introdução de amostra, plasma (ICP), interface, espectrômetro de massa e detector. A amostra deve ser introduzida no plasma de tal forma que seja fácil a ionização dos elementos. Para isso, existem vários sistemas, cuja utilização depende do estado da amostra: solução, suspensão ou sólido. A amostra na forma líquida é o modo mais comum de sua introdução no plasma e os nebulizadores mais utilizados são os que operam com o princípio pneumático ou ultrassônico.⁶¹ As espécies são transportadas do plasma para dentro do espectrômetro de massa por redução de pressão e por focalização dos íons positivos pela aplicação de diferença de potencial. O espectrômetro de massa seleciona os íons de acordo com a razão massa/carga (m/z) sendo que os mesmos atingem o detector de forma seqüencial, cujo espectro de massa dos íons pode ser registrado e usado para quantificação.⁵⁸

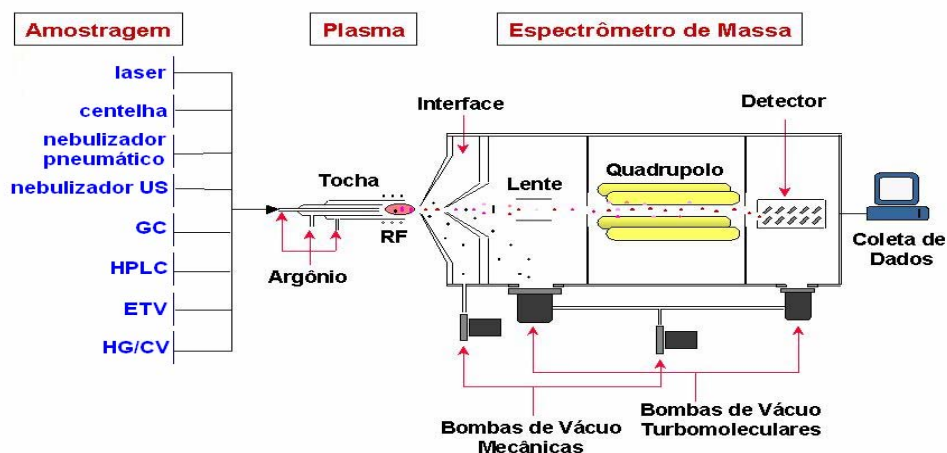


Figura 6. Esquema dos componentes de um ICP-MS. [Adaptado de Dressler⁶⁰]

Entre os elementos possíveis de determinar por ICP-MS estão os halogênios (cloro, bromo e iodo), para os quais são obtidos bons limites de detecção e boa seletividade.

Em trabalho desenvolvido por Schnetger e Muramatsu,⁶² bromo e iodo foram determinados por ICP-MS após a decomposição das amostras biológicas e geológicas por pirólise. Os analitos foram separados da matriz, coletados em uma solução absorvedora de Na_2SO_3 50 mg L^{-1} e posteriormente determinados. Os resultados obtidos foram concordantes aos dos materiais de referência certificados, sendo que o método possui baixos LD, na ordem de 60 ng g^{-1} para bromo e de 6 ng g^{-1} para iodo.

Yan e colaboradores⁶³ determinaram bromo e iodo por ETV-ICP-MS (vaporização eletrotérmica combinado com ICP-MS). Comparado com a nebulização pneumática, o ETV, além de aumentar a eficiência de transporte da amostra, pode levar a algumas vantagens como, menor consumo de amostra (alguns μL), o solvente pode ser removido antes da introdução do analito no plasma, reduzindo interferências de íons poliatômicos, o analito pode ser introduzido no plasma como um aerossol seco e concentrado, obtendo-se um sinal mais intenso, levando a menores LD. Os resultados obtidos por esses autores, comprovaram a eficiência do ETV como sistema de introdução de amostra em ICP-MS para a determinação de halogênios.

Gélinas e colaboradores⁶⁴ determinaram iodo por ICP-MS em suplementos alimentares e amostras biológicas após a sua decomposição em sistema Trace-O-Mat[®], onde ocorre a combustão da amostra sob fluxo de oxigênio. A absorção dos produtos da combustão foi feita em uma solução 5% de amina terciária (em pH 8), para evitar perdas de iodo. Foi observado que a utilização de uma solução alcalina de amina terciária, melhora os resultados obtidos para iodo, principalmente devido a dois fatores: um deles relacionado à presença de matéria orgânica, que resulta no aumento da sensibilidade de elementos que têm seu primeiro potencial de ionização alto (como o As, Se, Hg, I, Zn e Be), enquanto que o outro fator está relacionado com a ação da solução alcalina, que estabiliza melhor o iodo na solução aquosa.

Bettinelli e colaboradores³⁸ utilizaram a piroidrólise empregando um tubo de quartzo para a decomposição de carvão e posterior determinação de bromo e iodo. O condensado foi recolhido em uma solução absorvedora contendo Na_2CO_3 1,8 mmol L⁻¹ / NaHCO_3 1,7 mmol L⁻¹ e a determinação de bromo e iodo foi feita por IC e por ICP-MS. Os resultados obtidos pelas técnicas de determinação utilizadas, mostraram uma boa concordância entre si.

No caso de amostras sólidas, existem também métodos de análise direta que não conduzem a perdas de analito nem a riscos de contaminação. Como exemplo, cita-se a ablação com laser (LA) acoplada ao ICP-MS (LA-ICP-MS), que foi utilizado por Boulyga e Heumann⁶⁵ para a determinação de bromo e iodo em rochas e sedimentos. Esta técnica simplifica a análise e evita erros associados com o preparo da amostra. Ela pode ser utilizada, especialmente, no caso da determinação de halogênios, quando produtos voláteis são formados durante o tratamento da amostra com ácidos, ou quando existe alto risco de contaminação, como é o caso do cloro que tem alta abundância natural. Os LD obtidos com esta técnica foram 1,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ de bromo e 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ de iodo.

Efeito de memória é um fenômeno que leva a erros na determinação por ICP-MS quando determinam-se elementos voláteis. No caso do iodo, o efeito de memória é atribuído à volatilidade do HI e do I₂ formados durante a decomposição da amostra com ácidos. Apesar da adição de agentes oxidantes durante a digestão, como NaOCl, K₂Cr₂O₇ e H₂O₂, que reduzem o efeito de memória, esses reagentes não eliminam-o completamente. As espécies volatilizam da solução e são adsorvidas na superfície do nebulizador e na câmara de nebulização. Devido a isso, Al-Ammar e colaboradores⁶⁶ propuseram a introdução de amônia gasosa

diretamente na câmara de nebulização, ou na solução da amostra na forma de hidróxido de amônio, onde observaram a completa eliminação do efeito de memória. Recuperações quantitativas de iodo foram obtidas em materiais de referência certificados.

3.2.3 Outras técnicas de determinação de halogênios

Além das técnicas de determinação citadas nos itens 3.2.1 (Determinação de flúor por eletrodo íon-seletivo) e 3.2.2 (Determinação de bromo e iodo por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado), outras técnicas podem ser utilizadas para determinar halogênios em diferentes materiais. Uma das primeiras técnicas utilizadas para a determinação de halogênios foi a titulação ácido-base.^{56,57} Vários autores relatam o uso dessa técnica para a determinação de halogênios após decomposição da amostra por piroidrólise. A solução ácida recolhida é titulada com solução de hidróxido de sódio na presença de fenolftaleína como indicador do ponto final.^{26,27,30,32,57,67,68,69}

Segundo Silverman e Bowen,⁶⁷ a titulação ácido-base (com hidróxido de sódio) depende da conversão do flúor à ácido fluorídrico. Se outro elemento presente na amostra é convertido a ácido, o uso de outras técnicas de quantificação são necessárias.

Outra forma de determinar os halogênios é pelo método espectrofotométrico.

Cloranilato de tório é um reagente muito utilizado para a determinação espectrofotométrica de flúor porque os íons acetato, sulfato, sulfito, nitrato, nitrito, cloreto, brometo, iodeto e tiosulfato não interferem. Fosfato e molibdato interferem somente se a concentração destes for igual ou maior à concentração de flúor presente na solução da amostra. O flúor reage com o cloranilato de tório para formar o fluorcloranilato insolúvel, liberando assim, o cloranilato solúvel. A absorvância do cloranilato liberado é proporcional à concentração de flúor na solução.³¹

Das e colaboradores⁷⁰ desenvolveram um método titulométrico para a determinação de flúor em compostos orgânicos. Ele envolve a combustão da amostra na presença de oxigênio em frasco Schöniger, absorção dos produtos da combustão em uma solução aquosa de nitrato de Ce(III) e glicerol, contendo hexametenotetramina. A determinação de flúor foi feita por titulação com EDTA, com alaranjado de xileno e azul de metileno como indicadores. A solução foi mantida com pH na faixa de 5,5 a 6,5. Segundo os autores, a função do glicerol não é

compreendida, mas na sua ausência, resultados menores e irreprodutíveis foram obtidos. Este método se mostrou simples e rápido, com um erro absoluto inferior a 0,3%.

Outros autores também determinaram halogênios por métodos espectrofotométricos e obtiveram bons resultados.^{10,34,44,71}

Mahesh¹³ e Rae⁷² determinaram iodo pela sua ação catalítica na redução de Ce(IV) a Ce(III) por As(III) em alimentos e materiais geológicos, respectivamente. O método é muito sensível e versátil, e ainda, é facilmente adaptado sem a necessidade do uso de equipamentos sofisticados, proporcionando boa exatidão dos resultados.

Espécies aniônicas, como F⁻, Cl⁻, I⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, dentre outras, têm sido determinadas individualmente por diferentes técnicas. Com a disponibilidade da IC, muitas espécies aniônicas podem ser determinadas simultaneamente em uma única alíquota de amostra.⁷³ Assim, após decomposição da amostra por piroidrólise, halogênios podem ser determinados por cromatografia iônica.^{36,48,62,38,74,75, 76}

Evans e colaboradores⁷⁷ determinaram flúor em materiais biológicos por IC depois de decompor a amostra por piroidrólise. Com o método foi possível determinar o elemento em níveis de $\mu\text{g g}^{-1}$.

Blackwell e colaboradores¹² determinaram bromo em rochas por IC após decomposição da amostra por piroidrólise e fusão alcalina. Foram obtidos resultados na faixa de 3 a 4,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de bromo e concordantes com os materiais de referência certificados.

Van den Hoop e colaboradores⁷⁸ compararam a eletroforese capilar (CE), a IC e o ISE para avaliar a concentração de F em água de chuva. A concentração de flúor medida por IC foi significativamente maior do que a medida por CE e ISE.

A espectrometria de absorção atômica (AAS), embora seja muito utilizada para a determinação de metais, é de aplicação restrita para elementos não-metálicos, principalmente porque as linhas de ressonância desses elementos encontram-se na região VUV (ultravioleta no vácuo) do espectro eletromagnético. Assim sendo, parecia impossível determinar F por AAS, pois sua principal linha de ressonância encontra-se em 95 nm.⁷⁹ Mas, Haraguchi e Fuwa⁸⁰ observaram que o fluoreto de alumínio na chama ar-acetileno apresentava picos no espectro de absorção, em 227,5 nm. Tsunoda e colaboradores,⁸² em 1977, demonstraram que tanto a chama como o forno de grafite, podem ser usados para determinar flúor.

Posteriormente, em 1978 e em 1979, Tsunoda e colaboradores^{81,82} determinaram também cloro e bromo por absorção molecular de monohaletos de alumínio, AlCl e AlBr, em 261,4 nm e 279,0 nm, respectivamente. O procedimento proposto pelos autores é a formação de complexos de monohalogênio no forno de grafite e a posterior medida da absorvância dos mesmos. Teores na ordem de nanogramas de cloro e bromo puderam ser determinados. Após os trabalhos de Tsunoda e colaboradores, outros autores determinaram halogênios por espectrometria de absorção molecular, usando um forno de grafite para a vaporização do analito complexado, em diversas amostras.^{82,83,84,85,86}

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma importante técnica de determinação de metais e não-metais em materiais orgânicos e inorgânicos. Dependendo do espectrômetro utilizado, baixas concentrações de bromo e iodo podem ser medidas por ICP OES.⁸⁷

Apesar de se conhecer o fato de que muitos elementos têm linhas de emissão proeminentes na faixa de 125 a 190 nm do espectro eletromagnético, este segmento do espectro, comumente descrito como região VUV, não tem sido muito utilizado. A razão é que, geralmente, existem dificuldades associadas com radiações nessa região, a principal delas é a absorção da radiação com comprimento de onda abaixo de 190 nm por oxigênio e/ou vapor d'água.⁸⁸ Para eliminar esse problema, o sistema óptico do espectrômetro deve ser evacuado ou preenchido com um gás inerte, como nitrogênio ou argônio, a uma pressão levemente acima da atmosférica. Um fluxo contínuo de argônio passa por um filtro que remove o oxigênio, vapor d'água e outras espécies que podem absorver a radiação eletromagnética na região VUV.⁸⁹

Niedobová e colaboradores⁴⁹ determinaram iodo por ICP OES, monitorando as suas duas linhas de emissão mais sensíveis (178,218 nm e 182,980 nm), com o objetivo de avaliar a ocorrência de interferências espectrais. Observaram interferências relacionadas à presença de carbono, em ambas as linhas do iodo. Mas, a principal interferência espectral na linha de emissão mais sensível do iodo (178,218 nm), é ocasionada pelo fósforo. Assim sendo, nesse trabalho, os autores optaram pela utilização da linha de emissão de 182,980 nm, sendo que as interferências espectrais existentes foram assim contornadas.

Outros trabalhos envolvendo a determinação de halogênios por ICP OES foram feitos, com o uso de diferentes técnicas de preparo de amostra, sendo obtidos

bons resultados (baixos limites de detecção e de quantificação e baixos RSD).^{89,90,91,92}

Além de todas as técnicas de determinação destacadas acima, outras ainda podem ser utilizadas para determinação de não metais, como por exemplo, a análise por ativação neutrônica (NAA),^{28,29} a fluorescência de raio-X (XRF),⁹³ polarografia,⁴⁶ CE,⁷⁸ dentre outras. Entretanto, não serão discutidas nesta revisão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentação

O método empregado neste trabalho para a decomposição das amostras de suplemento mineral foi a piroidrólise, utilizando o sistema proposto por Dressler e colaboradores³⁷ (Fig. 4), com modificações. Na Fig. 7 podem ser vistos detalhes do sistema utilizado no presente trabalho.

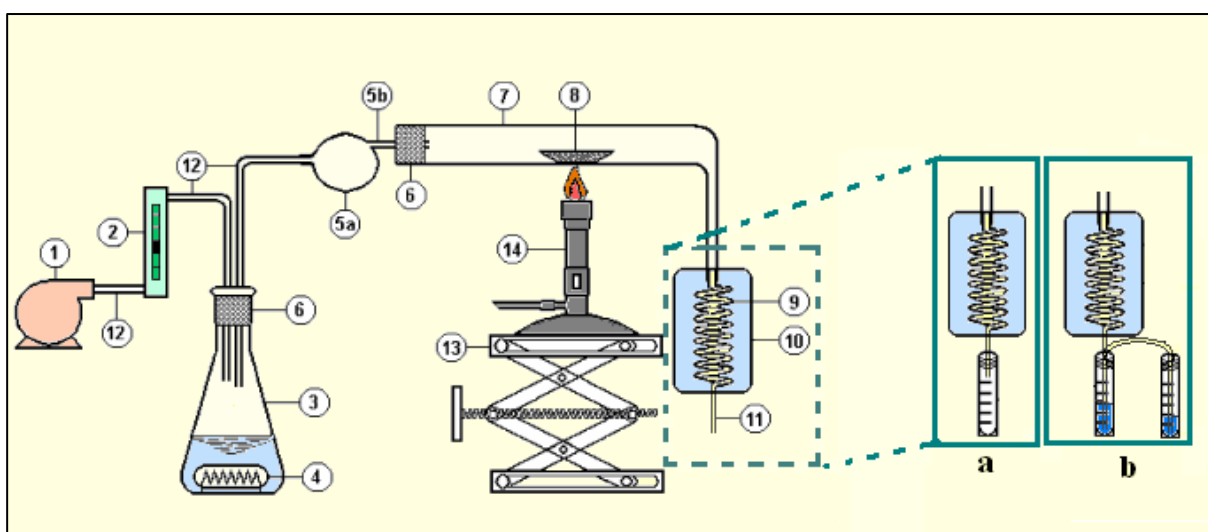


Figura 7 - Sistema usado para decomposição de amostra de suplemento mineral por piroidrólise. 1: bomba propulsora de ar; 2: fluxômetro ($0,1 - 1,0 \text{ L min}^{-1}$); 3: frasco de Erlenmeyer; 4: resistência elétrica; 5a: frasco para reter gotas de água; 5b: conector; 6: adaptador ($L = 2 \text{ cm}$, i.d. = $0,3 \text{ cm}$); 7: reator de quartzo ($L = 15 \text{ cm}$, i.d. = 2 cm); 8: plataforma de quartzo; 9: condensador em polipropileno; 10: banho de gelo; 11: saída do condensado (tubo de polipropileno); 12: conectores em polipropileno; 13: elevador mecânico; 14: bico de Mecker. **7a**: Sistema usado para a decomposição da amostra por piroidrólise para a determinação de flúor utilizando um frasco de polipropileno (15 mL) para coleta da amostra. **7b** - Sistema usado para a decomposição da amostra por piroidrólise para a determinação de bromo e iodo utilizando dois frascos de polipropileno (15 mL) contendo solução absorvedora $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ unidas por um conector em polipropileno. [Adaptado de Dressler e colaboradores³⁷]

As determinações de flúor foram feitas potenciométricamente, com potenciômetro da marca Hanna Instruments (www.hannainst.com) equipado com

eletrodo íon seletivo para fluoreto da marca Orion Instruments (www.thermo.com/com/cda/products) modelo 9609BN e sensor de temperatura.

As determinações de bromo e iodo foram feitas pela técnica de ICP-MS, espectrômetro modelo ELAN[®] DRC II, Axial Field Technology, Perkin Elmer SCIEX (www.perkinelmer.com), equipado com nebulizador concêntrico tipo Meinhard[®] e câmara de nebulização tipo ciclônica. A vazão do gás nebulizador foi de 1,1 L min⁻¹, do gás auxiliar de 1,2 L min⁻¹ e do gás principal de 15 L min⁻¹. A potência do plasma foi 1300 W. A taxa de aspiração da amostra foi 1,0 mL min⁻¹. Estas condições foram estabelecidas ajustando-se o instrumento de forma a obter-se a máxima sensibilidade de íons M⁺ (monitorada pelo ¹¹⁵In) e mínima de óxido (monitorada pela razão entre LaO⁺ e La⁺) e íons M²⁺ (monitorado pela razão entre Ba⁺⁺ e Ba⁺). Todas as determinações foram feitas empregando-se o modo “Auto Lens” (ajuste automático do potencial da lente iônica) e usando o ¹²⁷I, ⁷⁹Br e ⁸¹Br.

A temperatura no interior do tubo reator da piroidrólise foi medida com auxílio de um Termopar tipo K de marca Novus (www.novus.com.br).

Para execução deste trabalho, também foram utilizados outros equipamentos, como balança analítica com resolução de 0,001 g, da marca Marte Balanças e Equipamentos (www.martebal.com.br), mufla da marca Heraeus (www.heraeus.com.br) e material de laboratório em geral (vidraria e frascos de plástico).

4.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Para o preparo de todas as soluções, utilizou-se água previamente destilada e deionizada em sistema de troca iônica (Milli-Q[®], Millipore, www.millipore.com) com condutividade inferior a 18 MΩ cm.

O pentóxido de vanádio (V₂O₅), usado como acelerador na piroidrólise, foi preparado a partir do aquecimento de vanadato de amônio (NH₄VO₃) (Merck, www.merck.com.br), em temperatura entre 500 e 550°C até obter-se um produto de coloração vermelho-escura permanente (por cerca de 4 h).²⁵

Para o preparo do tampão de ajuste da força iônica total (TAFIT), utilizado na determinação de flúor, foram dissolvidos exatamente, cerca de 58 g de cloreto de sódio (Merck), 4 g do sal do ácido 1,2-cicloexilenodiaminotetraacético (CDTA) e

adicionados 57 mL de ácido acético (Merck). A mistura final foi diluída a 500 mL com água. Depois de homogeneizar a solução, o pH foi ajustado entre 5,2 e 5,5 com uma solução de hidróxido de sódio a 20% (m/v) (Merck) e finalmente o volume foi completado a 1000 mL com água.

Para a determinação de flúor, foi preparada uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de flúor a partir de uma ampola Titrisol[®] (Merck) de NaF. A partir da diluição dessa solução em água, foram preparadas as soluções para a obtenção da curva de calibração, na faixa de 0,25 a 10,0 mg L⁻¹. Para a determinação do flúor por ISE, foram misturados volumes iguais das soluções de calibração, ou amostra, e de tampão TAFIT.

As soluções estoques de 5000 mg L⁻¹ de bromo e iodo para a determinação foram preparadas a partir de brometo de potássio (Merck) e de iodato de potássio (Merck). As soluções de calibração do ICP-MS foram preparadas a partir da diluição da solução estoque, ambas em meio Na₂CO₃/NaHCO₃ 50 mmol L⁻¹.

Foi preparada uma solução estoque de Na₂CO₃/NaHCO₃ 100 mmol L⁻¹. Para o preparo dessa solução, foram pesados, exatamente 10,6 g de Na₂CO₃ (Merck) e 8,4 g de NaHCO₃ (Merck) e o volume completado a 1000 mL com água. Esta solução, após diluição apropriada com água foi utilizada para absorver os analitos durante a decomposição da amostra por piroidrólise, bem como para o preparo das soluções de calibração de bromo e iodo.

A solução de TMAH (hidróxido de tetrametilamônio) 10% foi preparada pela diluição em água de uma solução de TMAH 25% (v/v) (Merck). A solução de NH₄OH 10% (v/v) foi preparada a partir da diluição em água de uma solução de NH₄OH 24% (Merck).

4.3 Amostras

Neste trabalho foram analisadas quatro amostras comerciais de suplemento mineral bovino, à base de fosfato, as quais serão denominadas de A, B, C e D. As composições das amostras, segundo os fabricantes, estão demonstradas na Tabela 1.

Esses suplementos são comercializados em forma de pó ou grânulos. Inicialmente foi feita a homogeneização do conteúdo, de forma a obter-se uma subamostra representativa. Posteriormente, estas subamostras foram cominuídas

em gral de ágata produzindo partículas com diâmetro inferior a 100 μm , proporcionando assim, maior homogeneidade.

Tabela 1 - Composição dos suplementos minerais utilizados neste trabalho

Amostra	Composição
A	Fosfato bicálcico, calcário calcítico e dolomítico, iodato de cálcio, selenito de sódio, sulfato de cobalto, sulfato de cobre, cloreto de sódio, enxofre ventilado - flor de enxofre, sulfato de ferro, óxido de zinco, sulfato de manganês e fluoreto de sódio
B	Fosfato bicálcico, iodato de cálcio, selenito de sódio, sulfato de cobalto, sulfato de cobre, cloreto de sódio, enxofre ventilado - flor de enxofre, sulfato de ferro, óxido de zinco, sulfato de manganês, fluoreto de sódio e veículo QSP
C	Fosfato bicálcico, calcário calcítico, iodato de cálcio, selenito de sódio, sulfato de cobalto, sulfato de cobre, cloreto de sódio, enxofre ventilado - flor de enxofre, sulfato de manganês, sulfato de zinco, sulfato de magnésio, fluoreto de sódio e aditivo palatilizante
D	Carbonato de cálcio, fosfato bicálcico, iodato de cálcio, selenito de sódio, sulfato de cobalto, sulfato de cobre, cloreto de sódio, enxofre ventilado - flor de enxofre, sulfato de ferro, óxido de magnésio, óxido de zinco, sulfato de manganês e fluoreto de sódio

4.4 Desenvolvimento do método de decomposição da amostra

Tendo-se em vista que as amostras analisadas tinham composição semelhante, optou-se por utilizar a amostra A para a otimização dos parâmetros do sistema de decomposição de amostra por piroidrólise. Segundo informações do fabricante, as concentrações máximas de flúor e iodo na amostra são 757 mg kg^{-1} e 40 mg kg^{-1} , respectivamente. A concentração de bromo não foi informada pelo fabricante. O procedimento de decomposição foi adaptado de Dressler e colaboradores³⁸ e posteriormente otimizado para a amostra em estudo.

Para proceder ao processo de piroidrólise, quantidades exatas de amostra, na faixa de 30 mg a 60 mg, foram transferidas para a plataforma de quartzo, juntamente

com o acelerador V_2O_5 . Antes de cada pesagem, a plataforma foi descontaminada através de aquecimento na chama do queimador de Mecker. A plataforma, contendo a amostra e o acelerador previamente misturados, foi introduzida no reator (tubo de quartzo) e, após conectado o sistema de geração de vapor d'água, o reator foi gradualmente aquecido até alcançar-se a temperatura máxima, em torno de 1200 °C (medida com auxílio de um termopar) no interior do tubo. A temperatura foi aumentada gradativamente para evitar a projeção e perda da amostra, até a temperatura máxima fornecida pela chama produzida no queimador de Mecker. Conforme o esquema mostrado na Fig. 7, o vapor d'água gerado no frasco de Erlenmeyer é conduzido através do sistema com o auxílio de ar atmosférico pressurizado através de uma pequena bomba, cujo fluxo foi controlado com o auxílio de um fluxômetro. O vapor d'água contendo os analitos foi condensado e coletado nos frascos de polipropileno. O tempo de decomposição da amostra foi de 10 min, tempo necessário para se coletar aproximadamente 10 mL de condensado. Entre a decomposição das amostras, o sistema foi descontaminado, passando-se por ele vapor d'água e aquecendo-se o reator de quartzo nas mesmas condições de aquecimento utilizadas para a decomposição da amostra durante, aproximadamente, 5 min.

Todos os parâmetros do método de decomposição foram conduzidos para proporcionar a decomposição da amostra e total liberação do analito, como pode ser visto nos itens seguintes do trabalho.

4.4.1 Decomposição da amostra para a determinação de flúor

Como pode ser visto na Fig. 7a, foi adaptado um frasco de polipropileno graduado com capacidade para 15 mL, para coletar o condensado para posterior determinação de flúor. Cerca de 10 mL de condensado foram recolhidos, em um tempo de 10 min, utilizando uma vazão de ar de, aproximadamente, 200 mL min⁻¹. Os brancos foram obtidos mediante o mesmo procedimento de piroidrólise, usando-se o acelerador V_2O_5 na plataforma de quartzo.

4.4.2 Decomposição da amostra para a determinação de bromo e iodo

Como pode ser observado na Fig. 7b, foram utilizados dois frascos de polipropileno para coletar o condensado, os quais continham solução absorvedora, sendo que 5 mL de solução absorvedora foram adicionados no primeiro frasco e 3

mL no segundo. Os frascos foram conectados entre si com o auxílio de um tubo de polipropileno. Os brancos foram obtidos mediante o mesmo procedimento descrito no ítem 4.4.1 (Decomposição da amostra para a determinação de flúor).

4.4.3 Escolha da solução absorvedora e de sua concentração

Verificou-se previamente que as recuperações de bromo e iodo não eram quantitativas quando o vapor d'água era somente condensado, então devido a resultados encontrados na literatura, foi avaliado o uso de uma solução absorvedora alcalina para absorver estes analitos.

Foram testados hidróxido de tetrametilamônio (TMAH), hidróxido de amônio e a mistura carbonato/bicarbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$) como soluções absorvedoras. Foi avaliada, também, a influência da solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ na faixa de 0; 5; 10; 15; 20; 30; 40 e 50 mmol L^{-1} . A proporção amostra + acelerador foi mantida em 1 + 3, a vazão do gás de arraste em 300 mL min^{-1} e o tempo de decomposição em 10 min.

4.4.4 Avaliação da quantidade de acelerador

Para avaliar a influência do acelerador V_2O_5 na liberação quantitativa dos analitos da matriz da amostra, fixou-se a quantidade da amostra A em 50 mg, devido ao tamanho da plataforma e às concentrações dos analitos, e variou-se a quantidade de acelerador, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 2 - Proporções de amostra e acelerador investigados para a decomposição da amostra de suplemento mineral por piroidrólise.

Proporção amostra + acelerador	Amostra A (mg)	V_2O_5 (mg)
1 + 0	50	0
1 + 1	50	50
1 + 2	50	100
1 + 3	50	150
1 + 4	50	200
1 + 5	50	250
1 + 6	50	300
1 + 7	50	350

Neste teste, a vazão do gás de arraste foi fixada em 300 mL min⁻¹ e o tempo de decomposição da amostra em 10 min, suficientes para coletar, aproximadamente, 10 mL de solução contendo o analito.

4.4.5 Avaliação da vazão do gás de arraste

A influência da vazão do gás de arraste (ar atmosférico) na recuperação dos analitos foi avaliada na faixa de 100 a 1000 mL min⁻¹. Para tal, a proporção amostra + acelerador foi fixada em 1 + 5, e o tempo de decomposição em 10 min.

4.4.6 Avaliação do tempo de decomposição

Os tempos de 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 e 15 min foram avaliados. Para isso, a proporção amostra + acelerador foi fixada em 1 + 5, a vazão do gás de arraste do vapor d'água em 200 mL min⁻¹ e o tempo de decomposição em 10 min.

4.5 Determinação de flúor, bromo e iodo

4.5.1 Determinação de flúor

Depois da decomposição da amostra por piroidrólise e obtenção de 10 mL de condensado contendo o analito, o flúor foi determinado por potenciometria direta com ISE. A curva analítica foi obtida com soluções contendo 0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5 e 10 mg L⁻¹ de flúor. Para tal, transferiram-se 5 mL de cada solução para um béquer de polietileno e adicionados 5 mL de solução TAFIT. O mesmo procedimento foi seguido para as amostras. As leituras (em mV) foram realizadas após a estabilização do potencial do eletrodo. A concentração do flúor foi determinada utilizando-se o método de calibração externa, o qual requer a medição de um conjunto de soluções de referência de concentrações conhecidas dos analitos de interesse, e a concentração de flúor na amostra é determinada a partir da curva das soluções de referências.

4.5.2 Determinação de bromo e iodo

Bromo e iodo foram determinados por ICP-MS, após decomposição da amostra por piroidrólise. Como foram utilizados dois frascos coletores contendo solução absorvedora, considerando-se que ambos tenham retido os analitos, as

soluções foram misturadas em um mesmo frasco e o volume aferido a 15 mL com água. As curvas analíticas foram obtidas com soluções mistas de 12,5; 25; 50; 100 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Br e I, em meio $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$. Entre as leituras, o sistema de introdução da amostra no plasma foi lavado inicialmente com água e depois com uma solução levemente alcalina em meio $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, objetivando-se a redução de possível efeito de memória.

As soluções das amostras, obtidas no processo de piroidrólise, foram diluídas de acordo com a faixa de concentração da curva de calibração (geralmente 10 vezes).

4.5.3 Verificação da necessidade do uso do segundo frasco coletor

Para se avaliar a necessidade do uso do segundo frasco, contendo solução absorvedora, foram realizadas determinações de bromo e iodo na solução de cada frasco separadamente.

4.6 Validação da metodologia e determinação de flúor, bromo e iodo em suplemento mineral

A metodologia proposta foi validada através de teste de recuperação dos analitos e material de referência certificado.

Para o teste de recuperação dos analitos, após pesagem e mistura da amostra com o acelerador na plataforma de quartzo, flúor, bromo e iodo foram adicionados na forma de solução, separadamente. A recuperação do flúor foi avaliada pela adição de 100 μL de solução estoque contendo 1000 mg L^{-1} de flúor, de modo a somar-se 10 mg L^{-1} de flúor após a decomposição. A recuperação do bromo foi avaliada pela adição de 30 μL de solução contendo 50 mg L^{-1} de bromo, de modo a somar-se 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de bromo após a decomposição. Já a adição do iodo variou em cada amostra, sendo que nas amostras A e C foram adicionados 30 μL de solução contendo 25 mg L^{-1} de iodo, de modo a somar-se 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de iodo após a decomposição; à amostra B, 60 μL dessa solução, de modo a somar-se 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de iodo após a decomposição. À amostra D, foram adicionados 45 μL de solução contendo 50 mg L^{-1} de iodo, de modo a somar-se 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de iodo após a decomposição.

Os materiais de referência certificados utilizados foram rocha fosfática (IPT-18, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo) e Montana Soil (SRM 2711, do National Institute of Standards and Technology – NIST, USA). Foram usados estes materiais certificados, uma vez que não havia materiais com composição semelhante às amostras.

Salienta-se que as decomposições foram feitas separadamente, uma para posterior determinação do flúor e outra para posterior determinação de bromo e iodo, conforme descrito no item 4.1 (Instrumentação) e Fig. 7.

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Otimização do sistema para a piroidrólise

As variáveis do sistema que mais influenciam no processo de piroidrólise foram avaliadas com o objetivo de garantir completa separação do analito da matriz e para se obter resultados exatos e precisos. Dentre as variáveis investigadas estão a vazão do gás de arraste (ar atmosférico), a proporção amostra + acelerador, o tempo de aquecimento do reator e o uso de solução absorvedora do condensado (para bromo e iodo). Em todos os experimentos foram realizados testes de recuperação do analito, com a amostra A, conforme já mencionado no item 4.6 (Validação da metodologia e determinação de flúor, bromo e iodo em suplemento mineral).

5.1.1 Avaliação da recuperação dos analitos sem uso de solução absorvedora

Inicialmente, as amostras foram decompostas e o condensado recolhido, sem solução absorvedora. A proporção amostra + acelerador utilizada foi de 1 + 3, a vazão de ar mantida em aproximadamente 300 mL min⁻¹ e o tempo de decomposição em 10 min. A adição do analito em solução foi feita diretamente na mistura amostra + acelerador, antes de ser levada ao reator da piroidrólise.

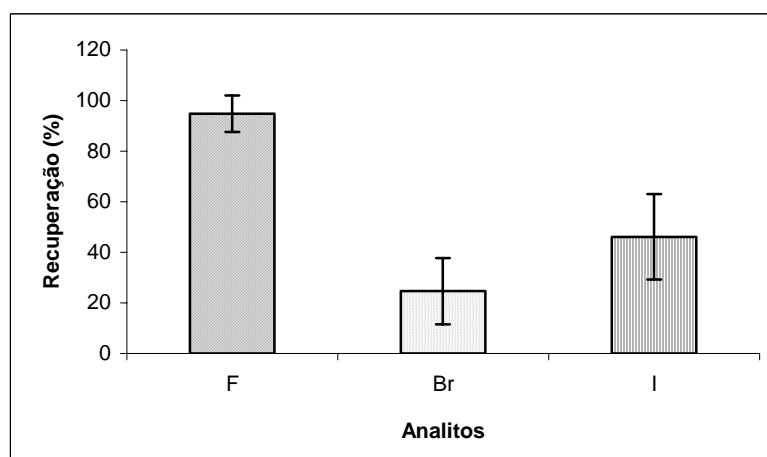


Figura 8. Recuperação de flúor, bromo e iodo na ausência de solução absorvedora (Fig. 7a). Condições utilizadas na piroidrólise: proporção amostra + acelerador de 1 + 3, vazão do gás de arraste de 300 mL min⁻¹, tempo de decomposição de 10 min.

Como pode ser visto na Fig. 8, somente a recuperação do flúor foi satisfatória, as recuperações de bromo e iodo não foram satisfatórias nessa condição.

Assim sendo, nos experimentos seguintes a decomposição da amostra para a determinação de flúor foi feita sem a utilização de solução absorvedora, sendo que para a determinação de bromo e iodo, o uso de solução absorvedora foi investigado.

5.1.2 Escolha da solução absorvedora

Knapp e colaboradores¹¹ observaram algumas vantagens quando era utilizado meio alcalino na decomposição da amostra ou determinação de bromo e iodo, em comparação com água ou meio ácido. Eles observaram que quando eram utilizadas soluções ácidas, o iodeto podia ser oxidado a uma forma volátil, enquanto que o iodato era estável, tanto em meio ácido quanto em meio básico. Usando-se soluções alcalinas, ambos (iodeto e iodato) permaneciam estáveis e podiam ser facilmente determinados. Partindo-se destas constatações e de acordo com a literatura, algumas soluções alcalinas para absorver o vapor condensado proveniente do reator da piroidrólise foram investigadas para se avaliar a recuperação do bromo e iodo. Foram testadas soluções de hidróxido de amônio,^{10,25,29,34} hidróxido de tetrametilamônio¹¹ e carbonato de sódio/bicarbonato de sódio³⁸. Para se avaliar essas condições, foram feitos testes de recuperação do analito, de acordo ao descrito no item 4.6. (Validação da metodologia e determinação de flúor, bromo e iodo em suplemento mineral). Cabe ressaltar, que foram mantidos fixos a proporção amostra + acelerador em 1 + 3, a vazão do ar em aproximadamente 300 mL min⁻¹ e o tempo de decomposição em 10 min. Foram transferidos 5 mL de solução absorvedora para o frasco coletor. Neste caso, só foi usado um frasco coletor.

Os resultados obtidos podem ser vistos na Fig. 9, observando-se que em solução de TMAH a recuperação não é quantitativa. Quando é utilizada solução de NH₄OH, a recuperação de bromo melhora, o que não é o caso para iodo. Por outro lado, com solução Na₂CO₃/NaHCO₃ 40 mmol L⁻¹, foram obtidas melhores recuperações de bromo e iodo, devido, possivelmente, a seu poder tamponante, mantendo-se o pH alcalino durante toda a decomposição da amostra. Desta forma, optou-se pela utilização de solução absorvedora de Na₂CO₃/NaHCO₃ para posteriores otimizações do sistema.

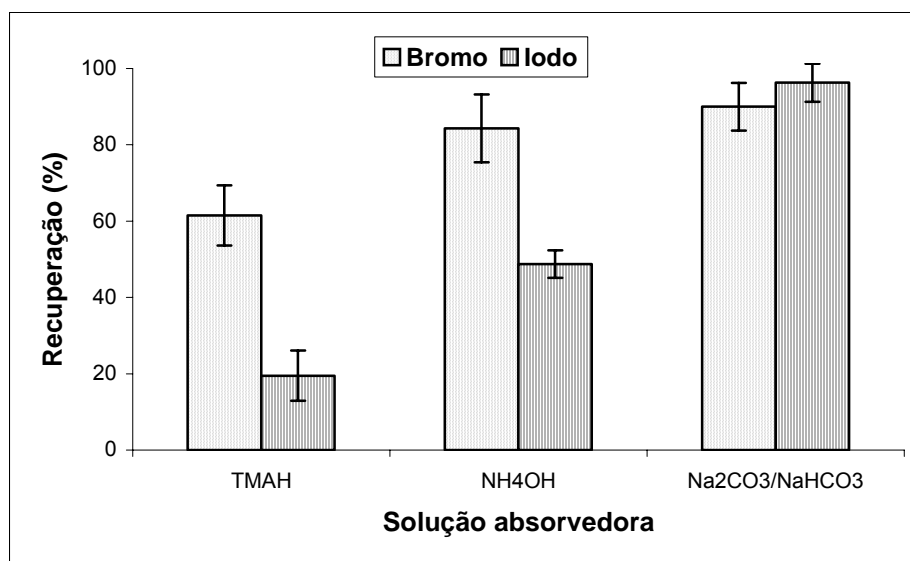


Figura 9. Recuperação de bromo e iodo empregando-se diferentes soluções absorvedoras (Fig. 7b). Condições utilizadas na piroidrólise: proporção amostra + acelerador de 1 + 3, vazão do gás de arraste de 300 mL min^{-1} , tempo de decomposição de 10 min, TMAH 10%, NH_4OH 10% e $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 40 mmol L^{-1} .

5.1.3 Utilização de um segundo frasco coletor de amostra

Durante os primeiros momentos da decomposição da amostra, observou-se a liberação de uma névoa esbranquiçada na saída do tubo coletor do condensado. Para avaliar se os analitos estavam sendo perdidos dessa forma, foi adaptado ao sistema um segundo frasco coletor, com 3 mL de solução absorvedora (Fig. 7b). As determinações foram feitas juntando-se o volume dos dois frascos e aferindo-se a 15 mL. As recuperações de bromo e iodo obtidas após essa adaptação podem ser vistas na Fig. 10.

Observou-se que aproximadamente 9% de bromo e 6% de iodo eram recolhidos no segundo frasco coletor e, além disso, o desvio padrão relativo (RSD) foi melhor entre as medidas. A partir dessa constatação, foi adotado o uso do segundo frasco coletor, principalmente, para minimizar as perdas de bromo e iodo durante o trapeamento da solução proveniente do condensador.

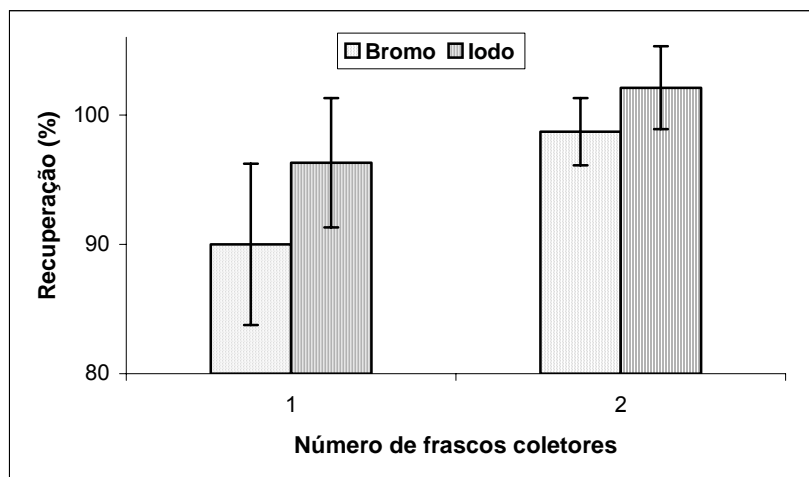


Figura 10. Recuperação de bromo e iodo quando usada solução absorvedora de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 40 mmol L^{-1} em um frasco coletor (5 mL) ou em dois frascos coletores (5 mL e 3 mL), posteriormente misturados. Condições utilizadas na piroidólise: proporção amostra + acelerador de 1 + 3, vazão do gás de arraste de 300 mL min^{-1} e tempo de decomposição de 10 min.

5.1.4 Avaliação da concentração da solução absorvedora

Após a coleta do condensado nos dois frascos coletores, mistura das soluções e aferição do volume a 15 mL, a concentração final da solução absorvedora manteve-se em, aproximadamente, 22 mmol L^{-1} , devido à diluição produzida com a condensação do vapor d'água.

A concentração de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ foi variada de 0 a 50 mmol L^{-1} . Nessas condições, as recuperações de bromo e iodo podem ser vistas na Fig. 11.

Para melhor visualização das condições, todos os valores de concentração dos analitos foram normalizados para um valor relativo a 1, a partir da maior concentração obtida.

Foi observado que melhor recuperação de bromo, com menor RSD, foi obtida com solução absorvedora contendo 50 mmol L^{-1} de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$. Entretanto, a recuperação de iodo foi quantitativa com solução absorvedora com concentração de 20 e 30 mmol L^{-1} , mas nessas condições foram observados RSD muito elevados, 33 e 34% (para $n = 3$), respectivamente. Já em solução absorvedora de 50 mmol L^{-1} de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, o RSD obtido na determinação de iodo, foi de 8% (para $n = 3$). Isto pode ser atribuído à mudança do pH da solução absorvedora que, segundo alguns trabalhos encontrados na literatura,^{10,25,30,32,35,36,38,75} deve ser alcalino para retenção de algumas espécies voláteis, como as de bromo e iodo.

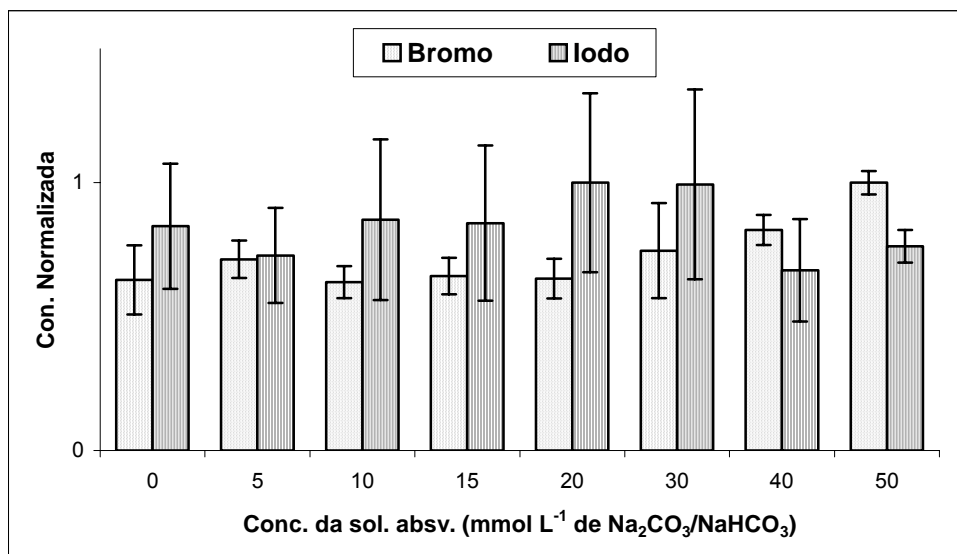


Figura 11. Influência da concentração da solução absorvedora de Na₂CO₃/NaHCO₃ sobre a concentração de bromo e iodo, utilizando dois frascos coletores (5 e 3 mL, respectivamente). Condições utilizadas na piroidrólise: proporção amostra + acelerador de 1 + 3, vazão do gás de arraste de 300 mL min⁻¹ e tempo de decomposição de 10 min.

Na Tabela 3, podem ser observados os pH das soluções absorvedoras antes e após a decomposição das amostras.

Tabela 3. Variação do pH em função da concentração da solução absorvedora, antes e após a coleta do vapor d'água proveniente da decomposição

Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ (mmol L ⁻¹)	pH inicial	pH final
0	6	1
5	9	1
10	10	2
15	11	2
20	11	2
30	11	4
40	11	8
50	12	9

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 3, somente quando a concentração da solução absorvedora é 40 mmol L⁻¹ ou superior, o pH da solução absorvedora mantém-se alcalino após a coleta do condensado. Desta forma, são

minimizadas as perdas de bromo devido à sua conversão a compostos voláteis em meio ácido. Sendo assim, escolheu-se a concentração de 50 mmol L⁻¹ como a concentração ideal de Na₂CO₃/NaHCO₃ comprovando, que nesta concentração, são minimizadas as perdas de analito, obtendo-se melhores recuperações e menores RSD para bromo e iodo.

5.1.5 Efeito do V₂O₅ na recuperação de flúor, bromo e iodo

Para se avaliar a melhor proporção amostra + acelerador a ser utilizada para total liberação do analito da amostra, foram mantidos fixos o tempo de decomposição em 10 minutos, a vazão do gás de arraste em, aproximadamente, 300 mL min⁻¹ e a quantidade de amostra em, exatamente, cerca de 50 mg. Portanto, foi alterada somente a quantidade de acelerador até a proporção amostra + acelerador de 1 + 7. Na Fig. 12 estão mostradas as concentrações de flúor, bromo e iodo obtidas nessas condições, normalizadas ao valor 1 a partir da maior concentração.

Optou-se por usar pentóxido de vanádio como acelerador, tendo-se em vista que é o mais usado para a decomposição e que, para a maioria das amostras e para os elementos estudados, resultados satisfatórios são obtidos.^{25,28,29,35,37,75}

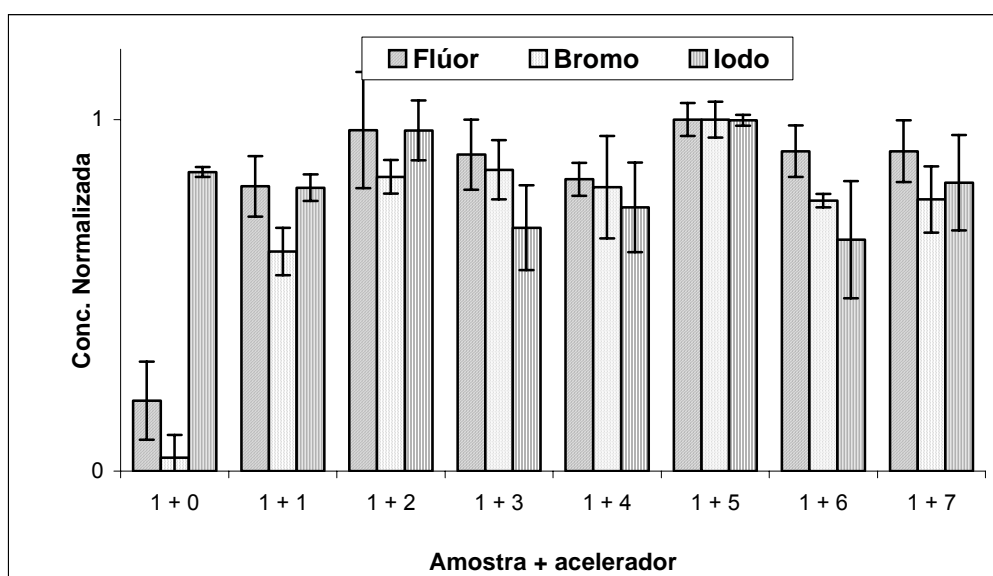


Figura 12. Influência da proporção de amostra + acelerador sobre a concentração de flúor, bromo e iodo. Condições utilizadas na piroidrólise: vazão do gás de arraste de 300 mL min⁻¹, tempo de decomposição de 10 min e dois frascos coletores contendo solução absorvedora para o bromo e iodo.

Pode-se observar na Fig. 12, que flúor, bromo e iodo são liberados quantitativamente da amostra quando é usada proporção de amostra + acelerador de 1 + 5, com RSD de 5% para flúor, de 6% para bromo e de 2% para iodo ($n = 3$), valores estes, relativamente baixos quando comparados aos obtidos quando outras proporções amostra + acelerador foram utilizadas. Também pode ser observado que há liberação de iodo em torno de 80%, mesmo na ausência de acelerador. Para flúor e bromo, a recuperação é inferior a aproximadamente 20%, mostrando a necessidade do uso do acelerador nas condições empregadas.

5.1.6 Efeito da vazão do gás de arraste na recuperação de flúor, bromo e iodo

A vazão do gás de arraste do vapor d'água contendo os analitos, foi avaliada mantendo-se fixos a proporção de amostra + acelerador em 1 + 5 e tempo de decomposição de 10 min. Para a determinação de bromo e iodo, foi usada a solução absorvedora $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 50 mmol L^{-1} . Na Fig. 13 pode ser observada a influência do gás de arraste sobre as concentrações de flúor, bromo e iodo medidas, também normalizados ao valor 1 de concentração.

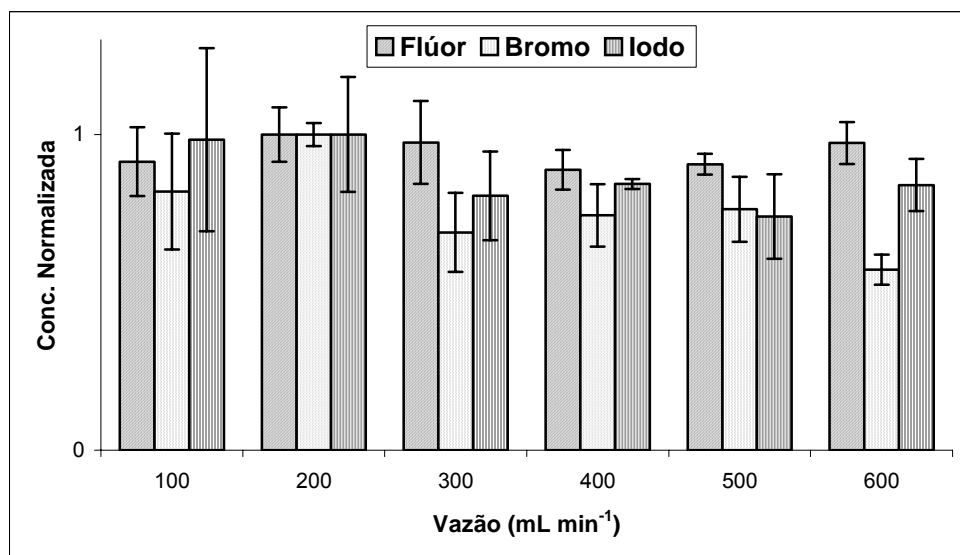


Figura 13. Influência da vazão do gás de arraste sobre a concentração de flúor, bromo e iodo. Condições utilizadas na piroidrólise: proporção amostra + acelerador de 1 + 5, tempo de decomposição de 10 min e dois frascos coletores contendo solução absorvedora para o bromo e iodo.

A partir da Fig. 13, pode-se concluir que uma vazão do gás de arraste de 200 mL min⁻¹ é suficiente para proporcionar recuperação quantitativa de flúor, bromo e iodo. Ou seja, possivelmente é conduzida, através do reator de quartzo, quantidade suficiente de vapor d'água para ocorrer a formação de espécies voláteis desses elementos, quando a vazão de 200 mL min⁻¹ é utilizada.

5.1.7 Influência do tempo de aquecimento na recuperação de flúor, bromo e iodo

Após a otimização da proporção amostra + acelerador, da vazão do gás de arraste e da concentração da solução absorvedora, avaliou-se o tempo de decomposição da amostra. Os parâmetros avaliados anteriormente foram fixados nas melhores condições observadas e o tempo de decomposição foi variado de 2,5 a 15 min, contados a partir do momento em que o aquecimento foi iniciado. Os resultados obtidos nessas condições podem ser vistos na Fig. 14.

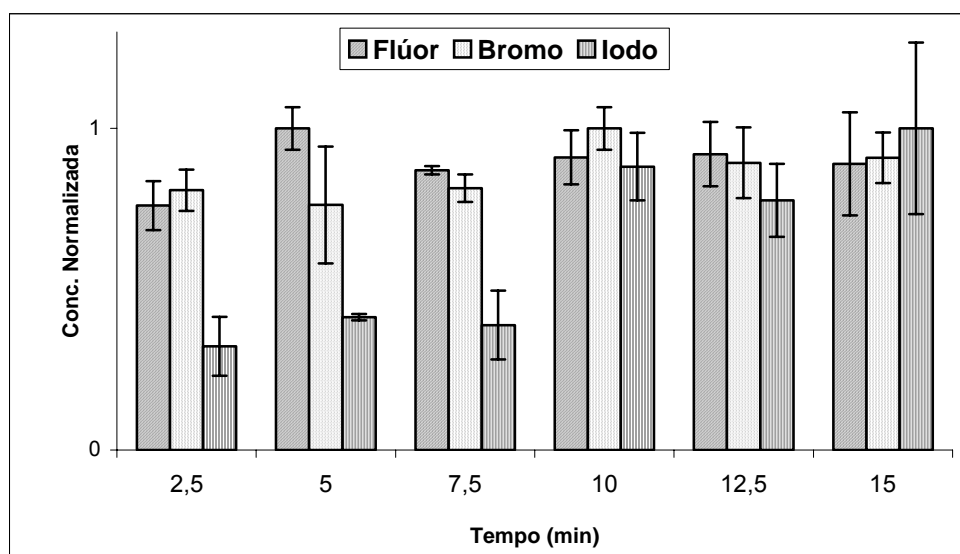


Figura 14. Influência do tempo de aquecimento sobre a concentração de flúor, bromo e iodo. Condições utilizadas na piroidrólise: proporção amostra + acelerador de 1 + 5, vazão do gás de arraste de 300 mL min⁻¹ e dois frascos coletores contendo solução absorvedora para o bromo e iodo.

Pode-se observar que a influência do tempo de aquecimento sobre flúor e bromo é semelhante, os quais são mais facilmente liberados da amostra do que o iodo, cuja recuperação foi quantitativa somente acima de 10 min de aquecimento. Devido a isso, o tempo de decomposição escolhido foi de 10 min.

5.1.8 Características do sistema da piroidrólise

Tendo-se em vista que o objetivo do trabalho era investigar as condições de decomposição da amostra para a determinação de flúor, bromo e iodo em amostra de suplemento mineral, tentou-se estabelecer a mesma condição de piroidrólise para os três elementos. Entretanto, conforme discutido anteriormente, foram estabelecidas condições diferentes: uma para o flúor e outra para o bromo e iodo. Na Tabela 4 estão resumidas as condições adotadas para a determinação de flúor, bromo e iodo em suplemento mineral, após decomposição da amostra por piroidrólise.

Tabela 4. Parâmetros de mérito.

Parâmetros	Condições
Vazão de ar, mL min ⁻¹	200
Temperatura do reator, °C	1050 - 1170
Tempo de aquecimento, min	10
Massa de amostra, mg	30 – 60
Frequência analítica, h ⁻¹	4
Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ , mmol L ⁻¹ ^a	50
	F: < 4
Desvio padrão relativo (RSD, n = 3), % ^b	Br: < 11
	I: < 14
	F: 60
Limite de detecção (LD), µg L ⁻¹	Br: 3,4
	I: 1,4
	F: 40
Limite de quantificação LQ, µg g ⁻¹	I: 0,9
	Br: 2,3

a: Para bromo e iodo

b: F = 5 mg L⁻¹; Br = 100 µg L⁻¹; I = 50 µg L⁻¹

O LD foi determinado a partir do desvio padrão (SD) de 10 medidas consecutivas do branco da amostra e o LQ, determinado como sendo 10 vezes esse SD, sendo então o $LD = B + K SD$ ($K = 3$) e o $LQ = B + KS$ ($K = 10$), onde B é o valor do branco.

4.2 Validação da metodologia e determinação de flúor, bromo e iodo em suplemento mineral

Uma vez definidas todas as variáveis do sistema (Tabela 4), todas as amostras foram decompostas e as concentrações de flúor, bromo e iodo determinadas. Nas Tabelas 5, 6 e 7 podem ser observadas que as recuperações dos analitos são acima de 88% para todas as amostras analisadas, sendo o RSD sempre inferior a 4% para flúor, 11% para bromo e 14% para iodo ($n = 3$).

Tabela 5. Recuperação de flúor adicionado às amostras.

Amostra	Sem adição	Após adição	Recuperação (%)
	F, mg L ⁻¹	F, mg L ⁻¹ *	
A	9,4 ± 0,4	18,9 ± 0,7	97
B	5,5 ± 0,3	16,1 ± 0,3	104
C	8,3 ± 0,2	18,3 ± 0,8	100
D	9,4 ± 0,8	18,7 ± 0,7	96

*Adição de F de modo a somar-se 10 mg L⁻¹ de F nas soluções das amostras.

Tabela 6. Recuperação de bromo adicionado às amostras.

Amostra	Sem adição	Após adição	Recuperação (%)
	Br, µg L ⁻¹	Br, µg L ⁻¹ *	
A	91 ± 3,1	169 ± 3,3	88
B	92 ± 4,3	173 ± 4,7	90
C	104 ± 1,7	219 ± 3,9	107
D	89 ± 4,5	179 ± 4,7	95

*Adição de Br de modo a somar-se 100 µg L⁻¹ de Br nas soluções das amostras.

Tabela 7. Recuperação de iodo adicionado às amostras.

Amostra	Sem adição	Após adição	Recuperação (%)
	I, $\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$ *	
A	49,9 \pm 7,1	100 \pm 7,8	100
B	153 \pm 8,8	270 \pm 9,0	107
C	36,1 \pm 4,5	85 \pm 4,9	99
D	258 \pm 8,6	336 \pm 8,8	82

*Adição de I nas amostras A e C de modo a somar-se 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de I, na amostra B de modo a somar-se 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de I e na amostra D de modo a somar-se 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de I nas soluções das amostras.

Os testes de recuperação dos analitos foram feitos conforme descrito no item 4.6 (Validação da metodologia e determinação de flúor, bromo e iodo em suplemento mineral).

Também, foram analisados materiais de referência certificados, cujos resultados estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados obtidos para flúor, bromo e iodo em materiais de referência certificados (n = 3).

	Valor certificado			Valor medido		
	F (%)	Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	I ($\mu\text{g g}^{-1}$)	F (%)	Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	I ($\mu\text{g g}^{-1}$)
IPT-18	1,35 \pm 0,13%	NI	NI	1,41 \pm 0,07%	ND	ND
SRM 2711*	NI	5,0	3,0	NI	4,97 \pm 0,49	2,65 \pm 0,23

NI = Não informado

ND = Não determinado

* Valor Informado

As concentrações obtidas para flúor, bromo e iodo nos materiais de referência certificados foram concordantes com os valores certificados e informados, o que demonstra que a metodologia desenvolvida para a determinação destes elementos nos materiais analisados é adequada.

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para flúor, bromo e iodo determinados nas amostras de suplemento mineral vendidas comercialmente.

Tabela 9. Concentração de flúor, bromo e iodo em suplemento mineral após decomposição da amostra por piroidrólise. Determinação de flúor por ISE e bromo e iodo por ICP-MS (n = 3).

Amostra	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
	Fabricante			Medida		
	F*	Br	I	F	Br	I
A	757	NI	40	1077 \pm 79	26,7 \pm 0,7	14,7 \pm 1,7
B	900	NI	75	601 \pm 5	26,9 \pm 0,9	44,7 \pm 4,7
C	800	NI	77	900 \pm 51	30,4 \pm 1,2	10,5 \pm 0,8
D	800	NI	75	1049 \pm 102	26,4 \pm 2,2	57,6 \pm 14,3

* Concentração máxima informada

NI = Não informado

Com relação à legislação em vigor, a concentração máxima de flúor permitida em suplemento alimentar é de 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$.⁶ Pode-se observar na Tabela 9, que todas as amostras estão de acordo com o limite máximo permitido para flúor. Em relação ao bromo, considerando-se que o animal consome até 100 g dia⁻¹ de uma mistura que contenha aproximadamente 30 $\mu\text{g g}^{-1}$, ele estará ingerindo 3 mg dia⁻¹, que estará dentro do limite permitido, que é, de no máximo, 1000 a 2000 mg dia⁻¹.⁷ Com relação à legislação,⁹ que aponta como sendo 0,10 $\mu\text{g g}^{-1}$ a quantidade mínima de iodo em suplemento mineral, todas as amostras estão dentro dos padrões estabelecidos. Pode-se observar, ainda, que as concentrações de iodo medidas e informadas são diferentes, sendo que todas as concentrações determinadas foram menores àquelas informadas pelo fabricante. Já em relação ao flúor, a amostra A apresentou concentração significativamente maior do que a indicada pelo fabricante, as outras amostras apresentaram concentrações aproximadas àquelas informadas pelo fabricante.

Os RSD para bromo e iodo são mais elevados do que para flúor, provavelmente devido às características dos próprios elementos, que no processo de decomposição por piroidrólise podem formar compostos voláteis, mais facilmente perdidos. Além disso, a técnica empregada na determinação pode influenciar estes

elementos são relatados problemas de efeito de memória, quando soluções dos mesmos sofrem processo de nebulização pneumática, como é o caso da técnica de ICP-MS. Este problema pode ser minimizado empregando-se soluções levemente alcalinas¹¹ e lavando-se o sistema de introdução de amostra no plasma também com solução levemente alcalina. Além disso, o aumento do RSD pode ser decorrente de interferências espectrais, que não foram avaliadas neste trabalho.

6 CONCLUSÃO

A piroidrólise, método empregado neste trabalho para a decomposição de amostras de suplemento alimentar para bovinos, demonstrou ser rápido, de fácil implementação, efetivo e de baixo custo. Para implementar a metodologia, parâmetros foram avaliados para verificar-se a exatidão e precisão do método. As melhores condições foram, proporção amostra + acelerador 1 + 5, 200 mL min⁻¹ de vazão do gás de arraste e tempo de decomposição de 10 min (suficiente para coletar 10 mL de solução).

Observou-se que para a recuperação quantitativa de bromo e iodo, os mesmos devem ser coletados em uma solução absorvedora alcalina, para evitar que sejam perdidos, provavelmente, na forma de seus respectivos ácidos voláteis. No caso das amostras analisadas, a solução absorvedora mais efetiva foi a solução de carbonato de sódio/bicarbonato de sódio. Foi necessário modificar-se a forma de coleta da amostra para determinação de bromo e iodo, separadamente do flúor. Um segundo frasco coletor contendo solução absorvedora foi adicionado com a função de absorver quantitativamente o bromo e o iodo, que estavam sendo parcialmente perdidos nos primeiros instantes da decomposição.

Recuperações dos analitos acima de 80% foram obtidas para todas as amostras adicionadas de flúor, bromo e iodo, sendo o desvio padrão relativo sempre inferior a 4% para flúor, 11% para bromo e 14% para iodo (n = 3). Desta forma demonstrou-se que é possível separar flúor, bromo e iodo da matriz salina pelo método proposto, para posterior determinação de flúor por ISE e bromo e iodo por ICP-MS.

Com relação à legislação, todas as amostras analisadas estão de acordo com o limite máximo permitido para flúor e bromo e dentro dos padrões estabelecidos para iodo.

Sendo assim, as amostras vendidas comercialmente, são um meio confiável de suplementar os minerais na dieta de bovinos e o controle desses minerais pode ser feito pelo método proposto neste trabalho, com ótimos resultados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Partindo de observações feitas neste trabalho, outros trabalhos podem ser desenvolvidos, dentre eles:

- Determinação de flúor, bromo e iodo por ICP OES;
- Determinação boro e enxofre por ICP OES e ICP-MS;
- Avaliar o comportamento de outros aceleradores;
- Utilizar a piroidrólise para decompor outros materiais usados na alimentação bovina

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MORAES, S.S. Importância da suplementação mineral para bovinos de corte, Embrapa Gado de Corte, Documento 114, 2001.
2. NICODEMO, M.L.F. Suplementação mineral de bovinos na estação seca, Embrapa Gado de Corte, Comunicado Técnico, 2001.
3. DECRETO Nº 76.986, DE 6 DE JANEIRO DE 1976. Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos.
4. ROSA, I.V. Deficiências minerais e desempenho reprodutivo de ruminantes, Embrapa Gado de Corte, Circular Técnica 23, 1993.
5. NICODEMO, M.L.F., MORAES, S.S. Esclarecimentos sobre o uso de fontes alternativas de fósforo para bovinos, Embrapa Gado de Corte Divulga, 2000.
6. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Portaria MAA-SRD nº 06 de 4 de fevereiro de 2000.
7. Environmental Protection Agency – EPA
http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/old_reds/bromine.pdf - acessado em 05/01/2006.
8. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Bromoform*. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1990.
9. NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Subcommittee on Beef Cattle Nutrition, “Nutrient requirement of beef cattle”, 5th.ed. Washington, National Academy of Science, 1976.
10. BETTINELLI, M. Determination of fluoride in environmental standard reference materials with a fluoride ion-selective electrode, *Analyst*, 108 (1983) 404-407.
11. KNAPP, G., MAICHIN, B., FECHER, P., HASSE, S., SCHRAMEL, P. Iodine determination in biological materials. Options for sample preparation and final determination, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 362 (1998) 508-513.
12. BLACKWELL, P.A., CAVE, M.R., DAVIS, A.E., MALIK, S.A. Determination of chlorine and bromine in rocks by alkaline fusion with ion chromatography detection, *J. Chromatogr. A*, 770 (1997) 93-98.

13. MAHESH, D.L., DEOSTHALE, Y.G., NARASINGA RAO, B.S. A sensitive kinetic assay for the determination of iodine in foodstuffs, *Food Chem.*, 43 (1992) 51-56.
14. FUNG, Y.S., DAO, K.L. Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and wastes development, *Anal. Chim. Acta*, 315 (1995) 347-355.
15. FUNG, Y.S., DAO, K.L. Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion-ion chromatography, *Anal. Chim. Acta*, 334 (1996) 51-56.
16. SOUZA, G.B., CARRILHO, E.N.V.M., OLIVEIRA, C.V., NOGUEIRA, A.R.A., NÓBREGA, J.A. Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta*, 57 B (2002) 2195-2201.
17. MONTASER, A. *Inductively coupled plasma mass spectrometry* Wiley-VCH, New York, USA.1998, 964p.
18. KRUG, F.J. Apostila: Métodos de decomposição de amostras, V Workshop sobre preparo de amostras, 18 a 22 de outubro de 2004, 5ª edição, São Paulo – SP.
19. Wikipedia. A enciclopédia livre - <http://pt.wikipedia.org/wiki/FI%C3%BAor> – acessado em 26/10/2005.
20. WARF, J.C., CLINE, W.D., TEVEBAUGH, R.D. Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides, *Anal. Chem.* 26 (1954) 342-346.
21. DOMANGE, L. *Ann. Chim.*, 7 (1937) 225, citado em WARF, J.C., CLINE, W.D., TEVEBAUGH, R.D. Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 342-346.
22. DOMANGE, L. WOHLHUTER, M. *Compt. Rend.*, 228 (1949) 1591, citado em WARF, J.C., CLINE, W.D., TEVEBAUGH, R.D. Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides. *Anal. Chem.*, 26 (1954) 342-346.
23. SURAK, J.G., FISHER, D.J., BURROS, C.L., BATE, L.C. Apparatus for pyrohydrolytic determination of fluorides, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 117-119.
24. ŠULCEK, Z., POVONDRA, P., *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*. CRC Press, Inc., USA, 1989, 325 p.
25. NEWMAN, A.C.D. A simple apparatus for separating fluorine from aluminosilicates by pyrohydrolysis, *Analyst*, 93 (1968) 827-831.

26. SUSANO, C.D., WHITE, J.C., LEE, J.E. Apparatus for the pyrohydrolytic determination of fluoride and other halides, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 453-454.
27. GAHLER, A.R., PORTER, G. Pyrohydrolytic determination of chloride in titanium sponge, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 296-298.
28. LANGENAUER, M., KRÄHENBÜHL, U., FURRER, V., WYTTENBACH, A. Determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine in seven geochemical reference samples, *Geost. Newsletter*, 16 (1992) 41-44.
29. LANGENAUER, M., KRÄHENBÜHL, U., WYTTENBACH, A. Determination of fluorine and iodine in biological materials, *Anal. Chim. Acta*, 274 (1993) 253-256.
30. POWELL, R.H., MENIS, O. Separation of fluoride from inorganic compounds by pyrolysis, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1546-1549.
31. NARDOZZI, M.J., LEWIS, L.L. Pyrolytic separation and determination of fluoride in raw materials, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1261-1264.
32. CLEMENTS, R.L., SERGEANT, G.A., WEBB, P.J. The determination of fluorine in rocks and minerals by a pyrohydrolytic method, *Analyst*, 96 (1971) 51-54.
33. BERNS, E.G., VAN DER ZWAAN, P.W. The pyrohydrolytic determination of fluoride, *Anal. Chim. Acta*, 59, (1972) 293-297.
34. IWASAKI, M., ISHIKAWA, N. Pyrohydrolysis reactions of UF_4 and UO_2F_2 – Effect of oxygen on reactions, *J.Nuclear Sci.Tech.*, 20 (1983) 400-404.
35. WHITEHEAD, D., THOMAS, J.E. Use of a nebulizer in pyrohydrolytic decomposition of silicate materials for determination of fluorine and chlorine, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2421-2423.
36. CONRAD, V.B., BROWNLEE, W.D. Hydroxyrolytic-ion chromatographic determination of fluoride in coal and geological materials, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 365-369.
37. 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, *Anal. Chim. Acta*, 466 (2002) 117-123.
38. BETTINELLI, M., SPEZIA, S., MINOIA, C., RONCHI, A. Determination of chlorine, fluorine, bromine, and iodine in coals with ICP-MS and IC, *At. Spectrosc.*, 23 (2002) 105-110.

39. BOCK R. A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. London: International Textbook Company; 1979, 444 p.
40. YAO, S.-Z., CHEN, P., WEI, W.-Z. A quartz crystal microbalance method for the determination of iodine in foodstuff, *Food Chem.*, 67 (1999) 311-316.
41. KIRSCHENBAUM, H. The determination of fluoride in coal by ion-selective electrode, *U.S. Geological Survey, Bulletin* 1826.
42. WOOD, R.A., DALE, L.S., RILEY, K.W. A borate fusion method for the determination of fluoride in coal, *Fuel*, 82 (2003) 1587-1590.
43. EYDE, B. Determination of fluoride in fertilizers by means of the ion-selective electrode, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 20 (1985) 41-44.
44. MALDE, M.K., BJORVATN, K., JULSHAMN, K. Determination of fluoride in food by the use of alkali fusion and fluoride ion-selective electrode, *Food Chem.*, 73 (2001) 373-379.
45. ADELANTADO, J.V.G., MARTINEZ, V.P., MORENO, A.C., REIG, F.B. Spectrophotometric determination of fluoride in fluoride-bearing minerals after decomposition by fusion with sodium hydroxide, *Talanta*, 32 (1985) 224-226.
46. GUANGHAM, L., QIONGLING, W., XIAOGANG, W., TONG, Z., XIN, Y. Polarographic determination of trace fluoride in foods, *Food Chem.*, 66 (1999) 519-523.
47. THOMAS, J., GLUSKOTER, H.J. Determination of fluoride in coal with the fluoride ion-selective electrode, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 1321-1323.
48. DOOLAN, K.J. A pyrohydrolytic method for the determination of fluorine concentration in coal and minerals, *Anal. Chim. Acta*, 202 (1987) 61-73.
49. NIEDOBOVÁ, E., JIŘI, M., KANICKÝ, V., VÍTĚZSLAV, O. Determination of iodine in enriched chlorella by ICP-OES in the VUV region, *Microchim. Acta*, 150 (2005) 103-107.
50. OSHEIM, D.L., RASMUSSEN, M.C. Determination of fluoride in bovine urine, *Journal of AOAC International*, 81 (1998) 839-843.
51. VAN LEUVEN, H.C.E., ROTSCHEID, G.J., BUIS, W.J. Rapid general microdetermination of fluorine, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 296 (1979) 36-39.
52. GODBEER, W.G., SWAINE, D.J., GOODARZI, F. Fluorine in canadian coals, *Fuel*, 73 (1994) 1291-1293.

53. MARTINEZ – TARAZONA, M.R., SUAREZ – FERNANDEZ, G.P., CARDIN, J.M. Fluorine in asturian coals, *Fuel*, 73 (1994) 1209-1213.
54. GAO, G., YAN, B., YANG, L. Determination of total fluorine in coal by the combustion-hydrolysis/fluoride-ion selective electrode method, *Fuel*, 63 (1984) 1552-1555.
55. ITAI, K., TSUNODA, H. Highly sensitive and rapid method for determination of fluoride ion concentrations in serum and urine flow injection analysis with a fluoride ion-selective electrode, *Clin. Chim. Acta*, 308 (2001) 163-171.
56. RICE, T.D. Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement, *Talanta*, 35 (1988) 173-178.
57. CHIBA, K., TSUNODA, K., HARAGUCHI, H., FUWA, K. Determination of fluorine in urine and blood serum by aluminium monofluoride molecular absorption spectrometry and with a fluoride ion selective electrode, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1582-1585.
58. SKOOG, *Princípios da análise instrumental*, 5º Edição, Ed. Bookman Porto Alegre, 2002, 836 p.
59. STÜRUP, S. The use of ICP-MS for stable isotope tracer studies in humans: a review, *Anal. Bioanal. Chem.*, 378 (2004) 273-282.
60. DRESSLER, V.L. Emprego do dietilditiofosfato de amônio para separação da matriz e pré-concentração do analito em sistema FI-ICP-MS. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999, 109 p.
61. JARVIS, K.E., GRAY, A.L., HOUK, R.S., *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*, Blackie & Son Ltd, 1st ed., New York, USA (1992).
62. 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.
63. YAN, X., TANAKA, T., KAWAGUCHI, H. Electrothermal vaporization for the determination of halogens by reduced pressure inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta*, 51 B (1996) 1345-1353.

64. GÉLINAS, Y., KRUSHEVSKA, A., BARNES, R.M. Determination of total iodine in nutritional and biological samples by ICP-MS following their combustion within an oxygen stream, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 1021-1025.
65. BOULYGA, S.F., HEUMANN, K.G. Direct determination of halogens in powdered geological and environmental samples using isotope dilution laser ablation ICP-MS, *Int. J. Mass Spectrom.*, 242 (2005) 291-296.
66. AL-AMMAR, A., REITZNEROVÁ, E., BARNES, R.M. Thorium and iodine memory effects in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370 (2001) 479-482.
67. SILVERMAN, H.P., BOWEN, F.J. Pyrohydrolysis of cryolite and other fluoride-bearing materials, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1960-1965.
68. BANKS, C.V., BURKE, K.E., O'LAUGHLIN, J.W. The determination of fluorine in rare earth fluorides by high temperature hydrolysis, *Anal. Chim. Acta*, 19 (1958) 239-243.
69. HIBBITS, J.O. Precision of the pyrohydrolytic determination of fluoride and uranium in uranyl fluoride and uranium tetrafluoride, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1760-1762.
70. DAS, P.S., ADHIKARI, B., MAITI, M.M., MAITI, S. A titrimetric method for estimation of fluorine in organic compounds, *Talanta*, (1988) 909-910.
71. PETERS, E.D., ROUNDS, G.C., AGAZZI, E.J. Determination of sulphur and halogens, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 710-714.
72. RAE, J.E., MALIK, S.A. The determination of iodine in geochemical samples: the use of pyrohydrolytic decomposition, *Chemosphere*, 33 (1996) 2121-2128.
73. NADKARNI, R.A., POND, D.M. Application of ion chromatography for determination of selected elements in coal and oil shale, *Anal. Chim. Acta*, 146 (1983) 261-266.
74. 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 Radiochem.*, 31 (1989) 742-745.
75. HALL, G.E.M., VAIVE, J.A. Determination of sulphur at low levels in standard reference materials by pyrohydrolysis/ion chromatography, *Geostand. Newsletter*, 13 (1989) 1-4.

76. BRANDT, G., KETTRUP, A. Determination of organic group parameters: (AOCl, AOB_r, AOS) in water by means of ion-chromatographic detection. Pyrohydrolysis and absorption, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 31 (1987) 129-143.
77. EVANS, K.L., TARTER, J.G., MOORE, C.B. Pyrohydrolytic-ion chromatographic determination of fluoride, chloride, and sulphur in geological samples, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 925-928.
78. VAN DEN HOOP, M.A.G.T., CLEVEN, R.F.M.J., VAN STADEN, J.J., NEELE, J. Analyses of fluoride in rain water. Comparison of capillary electrophoresis with ion chromatography and ion-selective electrode potentiometry, *J. Chromatogr. A*, 739 (1996) 241-248.
79. TSUNODA, K., FUJIWARA, K., FUWA, K. Subnanogram fluorine determination by aluminium monofluoride molecular absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 2035-2039.
80. HARAGUCHI, H., FUWA, K. Atomic and molecular absorption spectra of indium in air-acetylene flame, *Spectrochim. Acta*, 30 B (1975) 535-545.
81. TSUNODA, K., FUJIWARA, K., FUWA, K. Determination of chlorine and bromine by molecular absorption of aluminium monohalides at high temperature, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 861-865.
82. TSUNODA, K., CHIBA, K., HARAGUCHI, H., FUWA, K. Platinum atomic lines for determination of ultratrace fluoride by aluminum monofluoride molecular absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 2059-2061.
83. PARVINEN, P., LAJUNEN, L.H.J. Determination of chloride in drinking and ground water by AlCl molecular absorption spectrometry using graphite furnace atomic absorption spectrometer, *Talanta*, (1999) 67-71.
84. CORVILLO, M.A.P., GOMEZ, M.G., RICA, C.C. Determination of fluoride in sea-water by molecular absorption spectrometry of aluminium monofluoride after removal of cation and anion interferences, *Talanta*, 37 (1990) 719-724.
85. VENKATESWARLU, P., WINTER, L.D., PROKOP, R.A., HAGEN, D.F. Automated molecular absorption spectrometry for determination of fluorine in biological samples, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 2232-2236.
86. BOND, A.M., O'DONNELL, T.A. Determination of fluoride by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 560-563.

87. LAGALANTE, A.F. Atomic emission spectroscopy: A tutorial review, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 34 (1999) 191-207.
88. HEITLAND, P. Application of prominent spectral lines for ICP OES in the 125-190 nm range, *Spectro ICP-Report*, Nr. ICP-19 (2001).
89. NAOZUKA, J., VEIGA, M.A.M.S., OLIVEIRA, P.V., OLIVEIRA, E. Determination of chlorine, bromine and iodine in milk samples by ICP-OES, *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 (2003) 917-921.
90. KONDO, H., AIMOTO, M., ONO, A., CHIBA, K. Rapid determination of sulfur in steel by electrolytic dissolution – inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 394 (1999) 293-297.
91. SARUDI, I., KELEMEN, J. Determination of sulphur and total sulphur dioxide in wines by an ICP-AES method, *Talanta*, 45 (1998) 1281-1284.
92. MROCZEK, A., WERNER, G., WENNRICH, R., SCHÖN, W. Investigation of sulfur release in ETV-ICP-AES and its application for the determination of sulfates, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 361 (1998) 34-42.
93. NEČEMER, M., KUMP, P., RAJČEVIČ, M., JAČIMOVIĆ, R., BUDIČ, B., PONIKVAR, M. Determination of sulphur and chlorine in fodder by X-ray fluorescence spectral analysis and comparison with other analytical methods, *Spectrochim. Acta*, 58 B (2003) 1367-1373.
94. American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19th ed. 1995. Washington, DC.