



UFSM

Dissertação de Mestrado

DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS E ICP-MS EM SULFATO DE BÁRIO APÓS DECOMPOSIÇÃO POR PIRODRÓLISE

Letícia Pereira

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2013

**DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO POR CROMATOGRÁFIA
DE ÍONS E ICP-MS EM SULFATO DE BÁRIO APÓS
DECOMPOSIÇÃO POR PIRODRÓLISE**

por

Letícia Pereira

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

Santa Maria, RS, Brasil

2013

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO POR CROMATOGRÁFIA
DE ÍONS E ICP-MS EM SULFATO DE BÁRIO APÓS
DECOMPOSIÇÃO POR PIRODRÓLISE**

Elaborada por

Letícia Pereira

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Adilson Ben da Costa (UNISC-RS)

Profa. Dra. Paola de Azevedo Mello (UFSM-RS)

Santa Maria, 28 de fevereiro de 2013.

***Dedico este trabalho a todos que
contribuíram para sua realização,
em especial, à minha mãe, Senita, e
aos meus irmãos, Luciara e Lucas
pelo apoio incondicional.***

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pelo exemplo profissional, pela oportunidade de trabalho no grupo de pesquisa, pela orientação e apoio durante toda a execução deste trabalho.

Ao Prof. **José Neri G. Paniz** pelo exemplo profissional, pelas sugestões e pela confecção dos materiais utilizados neste trabalho.

Ao Prof. **Valderi L. Dressler** e ao Prof. **Edson I. Müller** pelo exemplo profissional e pelos ensinamentos no decorrer do curso de mestrado.

À Profa. **Paola de Azevedo Mello**, pelo exemplo de profissionalismo e dedicação, pelo auxílio em todos os momentos, pela participação como banca e pela grande contribuição dada a este trabalho.

Ao Prof. **Adilson Ben da Costa** pela participação como banca, pelas sugestões e contribuições dadas a este trabalho.

Aos colegas do **Setor de Química Industrial e Ambiental**, pelo companheirismo, pela amizade e incentivo não somente neste trabalho como em todo o decorrer do mestrado. Agradeço, em especial, aos colegas Cristiano, Letícia, Jucelino e Natália, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, **Senita, Luciara e Lucas** pelo apoio e incentivo em todos os momentos e, para mim, exemplo de persistência e dedicação.

Ao **Charles** pelo companheirismo e à **Carla, Silmara e Lucinéia** pela amizade incondicional, pelo carinho e apoio em todos os momentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	<i>ix</i>
LISTA DE TABELAS.....	<i>xii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	<i>xiii</i>
RESUMO.....	<i>xiv</i>
ABSTRACT.....	<i>xv</i>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. SULFATO DE BÁRIO.....	4
2.1.1. Características gerais.....	4
2.1.2. Riscos causados pelo sulfato de bário.....	4
2.1.3. Determinação de metais e não metais em sulfato de bário	5
2.2 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS.....	6
2.2.1. Piroidrólise.....	6
2.2.1.1. Uso de aceleradores.....	9
2.2.1.2. Sistemas desenvolvidos para a decomposição de amostras por piroidrólise.....	12
2.2.1.3. Decomposição de amostras inorgânicas por piroidrólise para determinação de halogênios.....	16
2.2.2. Fusão.....	18
2.2.3. Combustão iniciada por micro-ondas.....	20
2.2.4. Extração de halogênios em meio alcalino.....	21

2.3 TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS.....	23
2.3.1. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	23
2.3.2. Cromatografia de íons.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. INSTRUMENTAÇÃO.....	28
3.2. REAGENTES E AMOSTRA.....	30
3.3. OUTROS MATERIAIS.....	31
3.4. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	32
3.4.1. Piroidrólise.....	32
3.4.1.1. Avaliação da massa de amostra.....	34
3.4.1.2. Avaliação do uso de acelerador.....	34
3.4.1.3. Avaliação da temperatura de liberação dos halogênios.....	34
3.4.1.4. Avaliação da vazão de água.....	35
3.4.1.5. Avaliação do tempo de aquecimento do reator.....	35
3.4.1.6. Ensaio de recuperação para a liberação de F, Cl, Br e I por piroidrólise.....	35
3.4.1.7. Uso de CRM para avaliar a exatidão do método de piroidrólise.....	35
3.4.2. Decomposição por fusão alcalina.....	36
3.4.3. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas.....	36
3.4.4. Extração alcalina com aquecimento por micro-ondas.....	38
3.4.5. Extração dos halogênios em água.....	39
3.4.6. Extração dos halogênios assistida por ultrassom.....	39
3.4.7. Comparação dos resultados obtidos pelos diferentes métodos de preparo de amostra.....	40

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	41
4.1. AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE PIROIDRÓLISE.....	42
4.1.1. Avaliação da massa de amostra.....	42
4.1.2. Avaliação do uso de acelerador.....	47
4.1.3. Avaliação da temperatura.....	52
4.1.4. Avaliação da vazão de água.....	54
4.1.5. Tempo de piroidrólise.....	56
4.1.6. Ensaio de recuperação para F, Cl, Br e I por piroidrólise.....	58
4.1.7. Avaliação da exatidão	59
4.2. FUSÃO ALCALINA.....	60
4.3. OUTROS MÉTODOS UTILIZADOS NO PRÉ-TRATAMENTO DO SULFATO DE BÁRIO.....	61
4.3.1. Combustão iniciada por micro-ondas.....	61
4.3.2. Extração alcalina com aquecimento por micro-ondas, extração dos halogênios em água e extração assistida por ultrassom.....	63
4.4. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR PIROIDRÓLISE, FUSÃO, MIC, EXTRAÇÃO ALCALINA, EXTRAÇÃO DOS HALOGÊNIOS EM ÁGUA E EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	64
5 CONCLUSÕES.....	67
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Sistema para a piroidrólise (adaptado de Warf *et al.*)²⁴: 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..... 8
- Figura 2.** Sistema usado para a separação de fluoreto por piroidrólise, (adaptado de Dressler e colaboradores)³⁴: 1) bomba de ar; 2) fluxômetro (0,1 – 1,0 l min⁻¹); 3) erlenmeyer de 500 ml contendo água; 4) elemento aquecedor; 5a) aprisionador de água (5 ml); 5b) adaptador (l = 2 cm, d.i. = 0,3 cm); 6) rolha de silicone; 7) tubo de quartzo (l = 15 cm; d.i. = 2 cm); 8) barqueta de quartzo (l = 2 cm, largura = 1 cm, profundidade = 0,5 cm); 9) condensador (tubo de PTFE); 10) banho de gelo (frasco de 500 ml completado com pedras de gelo); 11) frasco de polipropileno graduado (15 ml); 12) tubo de PTFE; 13) elevador mecânico; 14) queimador..... 12
- Figura 3.** Sistema para a piroidrólise (adaptado de Newman)³⁷: A) ar comprimido filtrado; B) frasco contendo água destilada aquecida a 90°C; C) aprisionador de vapor de água; D) tubo reator de sílica fundida; E, F, G) queimadores; J) condensador; H) frasco de polietileno contendo solução de hidróxido de sódio para coletar o condensado. 14
- Figura 4.** Sistema para a piroidrólise (adaptado de Whitehead e Thomas)³⁸: A) água desionizada; B) capilar; C) tubo de silicone; D) fluxômetro; E) nebulizador; F) adaptador de politetrafluoretileno (PTFE); G) plataforma de alumina; H) tubo de combustão de alumina; I) tubo de vidro; J) bobina de aquecimento; L) descarte; M) frasco coletor (200 ml); N) forno com aquecimento eletrotérmico (1230 °C). 15

- Figura 5.** Sistema de piroidrólise utilizado para a decomposição de sulfato de bário: A) bomba peristáltica utilizada para introduzir água no sistema; B) fluxômetro de ar comprimido; C) forno de aquecimento eletrotérmico e controlador de temperatura; D) tubo de quartzo; E) suporte de amostra na forma de barqueta feito em alumina; F) frasco condensador com serpentina de vidro; G) frasco coletor..... 33
- Figura 6.** Forno de micro-ondas e rotor utilizados para o procedimento de decomposição de sulfato de bário..... 37
- Figura 7.** Fluxograma dos métodos utilizados para a decomposição de sulfato de bário e das técnicas utilizadas para a determinação dos halogênios..... 40
- Figura 8.** Resultados para a) F e b) Cl obtidos pela piroidrólise de 100 e 500 mg de sulfato de bário nas seguintes condições: temperatura: 1000 °C, tempo: 60 min, vazão de ar: 200 ml min⁻¹, vazão de água: 0,75 ml min⁻¹, solução absorvedora NH₄OH 100 mmol l⁻¹ (n = 3)..... 43
- Figura 9.** Perfil dos cromatogramas de separação dos halogênios com uma amostra e um padrão sobrepostos utilizando a) coluna de separação “A” e b) coluna de separação “B”..... 44
- Figura 10.** Avaliação da massa de sulfato de bário na liberação de a) flúor e b) cloro nas seguintes condições de piroidrólise: temperatura: 1000 °C, tempo de reação: 30 min, vazão de ar: 200 ml min⁻¹, vazão de água: 0,75 ml min⁻¹, solução absorvedora NH₄OH 100 mmol l⁻¹ (n = 3)..... 46
- Figura 11.** Avaliação do uso de acelerador na liberação de a) flúor e b) cloro, a partir de sulfato de bário, nas seguintes condições de piroidrólise: massa (amostra e V₂O₅): 300 mg, temperatura: 1000 °C, tempo de reação: 15 min, vazão de ar: 200 ml min⁻¹, vazão de água: 0,75 ml min⁻¹, solução absorvedora NH₄OH 100 mmol l⁻¹ (n = 3)..... 48

- Figura 12.** Avaliação do uso de acelerador na liberação de a) flúor e b) cloro, a partir de sulfato de bário, nas seguintes condições de piroidrólise: massa (amostra e V_2O_5): 300 mg, temperatura: 1000 °C, tempo de reação: 15 min, vazão de ar: 200 ml min⁻¹, vazão de água: 0,75 ml min⁻¹, solução absorvedora NH_4OH 300 mmol l⁻¹ (n = 3)..... 49
- Figura 13.** Aspecto do suporte de alumina (a) antes e (b) após a decomposição de sulfato de bário + V_2O_5 e (c) antes e (d) após a decomposição de sulfato de bário sem a adição de V_2O_5 51
- Figura 14.** Avaliação da temperatura sobre a liberação de a) flúor e b) cloro, a partir de sulfato de bário, nas seguintes condições de piroidrólise: massa: 300 mg, temperatura: 1000 °C, tempo de reação: 15 min, vazão de ar: 200 ml min⁻¹, vazão de água: 0,75 ml min⁻¹, solução absorvedora NH_4OH 100 mmol l⁻¹ (n = 3)..... 53
- Figura 15.** Avaliação da vazão de água sobre a liberação de a) flúor e b) cloro, a partir de sulfato de bário, nas seguintes condições de piroidrólise: massa: 300 mg, temperatura: 1000 °C, tempo de reação: 15 min, vazão de ar: 200 ml min⁻¹, solução absorvedora NH_4OH 100 mmol l⁻¹ (n = 3)..... 55
- Figura 16.** Avaliação do tempo de piroidrólise sobre a liberação de a) flúor e b) cloro, a partir de sulfato de bário, nas seguintes condições de piroidrólise: massa: 300 mg, temperatura: 1000 °C, vazão de ar: 200 ml min⁻¹, vazão de água: 1,0 ml min⁻¹, solução absorvedora NH_4OH 100 mmol l⁻¹ (n = 3)... 57
- Figura 17.** Aspecto final dos digeridos após a decomposição de sulfato de bário por a) MIC e b) piroidrólise..... 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Parâmetros operacionais para a determinação de Br e I por ICP-MS.....	29
Tabela 2.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por MIC (adaptado de Pereira) ⁸³	38
Tabela 3.	Parâmetros da piroidrólise escolhidos para a decomposição de sulfato de bário para a liberação de halogênios.....	58
Tabela 4.	Ensaio de recuperação para liberação de F, Cl, Br e I por piroidrólise nas condições avaliadas. (n = 3).....	59
Tabela 5.	Resultados para F e Cl em sulfato de bário após decomposição por MIC e determinação por IC. Os resultados estão em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n=3).....	62
Tabela 6.	Comparação dos resultados para F, Cl, Br e I obtidos por piroidrólise, fusão, MIC, extração alcalina, extração em água e extração assistida por ultrassom. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n=3).....	65
Tabela 7.	Limites de detecção para F, Cl, Br e I obtidos por IC e ICP-MS após decomposição de 0,3 g de sulfato de bário por piroidrólise e MIC.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*

CNTP, condições normais de temperatura e pressão

d.i., diâmetro interno

DSS-ET AAS, espectrometria de absorção atômica com aquecimento eletrotérmico e introdução de amostras sólidas, do inglês *direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry*

ETAAS, espectrometria de absorção atômica com aquecimento eletrotérmico, do inglês *electrothermal atomic absorption spectrometry*

FAAS, espectrometria de absorção atômica com chama do inglês *flame atomic absorption spectrometry*

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

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

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

ISE, eletrodo íon seletivo, do inglês *ion-selective electrode*

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

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

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

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

PTFE, politetrafluoretileno

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

v/v, volume por volume

RESUMO

No presente trabalho é proposto o uso da piroidrólise para o pré-tratamento de sulfato de bário e posterior determinação de F, Cl, Br e I por cromatografia de íons (IC) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Após a avaliação dos parâmetros experimentais, as seguintes condições foram empregadas: 300 mg de sulfato de bário, temperatura de 1000 °C, tempo de 20 minutos, 200 ml min⁻¹ de ar comprimido, 1,0 ml min⁻¹ de água e 10 ml de NH₄OH 100 mmol l⁻¹ como solução absorvedora. Nestas condições, as concentrações de F e Cl foram de 6,62 ± 0,23 e 2103 ± 31 µg g⁻¹, respectivamente, com desvio padrão relativo menor que 3%, e para Br e I, as concentrações ficaram abaixo do limite de quantificação (LOQ) por IC (Br: 1,09 e I: 1,25 µg g⁻¹) e por ICP-MS (Br: 0,150 e I: 0,086 µg g⁻¹). Foram feitos ensaios de recuperação, cujas recuperações foram de 98,1 ± 1,2, 98,2 ± 1,1, 97,0 ± 6,3 e 104 ± 2%, para F, Cl, Br e I, respectivamente, sugerindo a adequabilidade da piroidrólise para a liberação destes elementos. Também foram empregados neste trabalho, os métodos de fusão, combustão iniciada por micro-ondas, extração alcalina, extração de halogênios com água e extração assistida por ultrassom no pré-tratamento de sulfato de bário sendo, posteriormente, feita a determinação de F e Cl por IC e Br e I por ICP-MS. Os resultados para Cl após fusão e piroidrólise foram concordantes, porém, os resultados para F e Cl obtidos por MIC e os métodos de extração apresentaram concentrações mais baixas em relação à piroidrólise, e as concentrações de Br e I ficaram abaixo do limite de detecção (LOD) (Br: 0,048 e I: 0,023 µg g⁻¹), sugerindo que testes adicionais são necessários para estes métodos. Para avaliar a exatidão da piroidrólise, um material de referência certificado de sedimento marinho MESS-1, com valor certificado para Cl (8200 ± 700 µg g⁻¹) foi empregado, obtendo-se 93% de concordância com o valor certificado. A partir disso, a piroidrólise pode ser considerada adequada para a liberação de halogênios de sulfato de bário, para posterior determinação por IC e ICP-MS. Adicionalmente, este método é relativamente barato, e promove a separação dos analitos da matriz, minimizando as interferências na etapa de determinação.

ABSTRACT

In this work pyrohydrolysis is proposed as pretreatment of barium sulfate and subsequent determination of F, Cl, Br and I by ion chromatography (IC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). After the evaluation of experimental parameters the following conditions were used: 300 mg of barium sulfate, temperature of 1000 ° C, time of 20 minutes, 200 ml min⁻¹ of air, 1.0 ml min⁻¹ of water and 10 ml of NH₄OH 100 mmol l⁻¹ as absorbing solution. Using these conditions, the concentration of F and Cl was 6.62 ± 0.23 and 2103 ± 31 µg g⁻¹, respectively, with relative standard deviation lower than 3%, and for Br and I the concentration was lower than the limit of quantification (LOQ) for IC (Br: 1.09 e I: 1.25 µg g⁻¹) and ICP-MS (Br: 0.150 e I: 0.086 µg g⁻¹). Recoveries for spiked samples were 98.1 ± 1.2, 98.2 ± 1.1, 97.0 ± 6.3 and 104 ± 2% for F, Cl, Br and I, respectively, suggesting the suitability of pyrohydrolysis to volatilization and subsequent determination of these elements. The methods of fusion, microwave-induced combustion (MIC), alkaline extraction, halogen extraction with water and extraction with ultrasound were also evaluated. The results for Cl by pyrohydrolysis and fusion were in agreement, however, the results obtained for F and Cl by MIC and extractions showed lower concentrations when compared to pyrohydrolysis and for Br and I was lower of the limit of detection (LOD) (Br: 0.048 e I: 0.023 µg g⁻¹), suggesting that further experiments are required for these methods. Accuracy was evaluated using a certified reference material of marine sediment, MESS-1, with certified value for Cl (8200 ± 700 µg g⁻¹) and the agreement to certified value was 93%. Therefore, the pyrohydrolysis can be used for the determination of halogens after their release from barium sulfate for further determination by IC and ICP-MS. In addition, this method is relatively inexpensive, allowing the separation of analytes from the matrix and reduced interference in the determination step by IC or ICP-MS.

1 INTRODUÇÃO

O sulfato de bário (BaSO_4) tem diversas aplicações, dentre elas, o uso farmacêutico como contraste radiológico¹, como aditivo em lamas de perfuração de reservatórios de petróleo² e na síntese de polímeros³. O sulfato de bário é insolúvel em água e em solventes orgânicos e tem sido usado como contraste radiológico na forma de suspensão aquosa. Entretanto, se o bário estiver ligado a outros elementos como cloreto ou carbonato podem ocorrer diversos problemas e mesmo óbitos em poucos dias, pois estes compostos podem ser absorvidos pelo organismo, alcançando a corrente sanguínea, e acumulando-se em ossos e fluidos cerebrais.^{4,5}

Na literatura, alguns trabalhos abordando a determinação de elementos tóxicos em sulfato de bário têm sido publicados.^{6,7,8} Entretanto, não existem trabalhos publicados com relação à determinação de halogênios em sulfato de bário. Sob este aspecto, o desenvolvimento de métodos para a determinação de elementos como flúor, cloro, bromo e iodo em amostras de sulfato de bário é relevante para avaliação da segurança das aplicações e usos de sulfato de bário.

Diversos métodos podem ser utilizados para o preparo de amostras inorgânicas. Dentre estes, podem ser citados a fusão⁹, a piroidrólise⁹ e a extração alcalina¹⁰. Além disso, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) tem sido recentemente aplicada para materiais diversos, sendo um método rápido e seguro para determinação de vários elementos, inclusive F, Cl, Br e I.^{11,12}

¹Kjellson, F. *et al.*, *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*, 70B (2004) 354-361.

²Sorbie, K. S., Mackay, E. J., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 27 (2000) 85-106.

³Qu, M. H. *et al.*, *European Polymer Journal*, 41 (2005) 2569-2574.

⁴Tubino, M., Simon, J. A., *Quimica Nova*, 30 (2007) 505-506.

⁵Jourdan, S. *et al.*, *Forensic Science International*, 119 (2001) 263-265.

⁶Nowka, R. *et al.*, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 364 (1999) 533-540.

⁷Bolzan, R. C. *et al.*, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21 (2010) 686-693.

⁸Bolzan, R. C. B. *et al.*, *Talanta*, 74 (2007) 119-124.

⁹Krug, F. J., *Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, 2010, 340p.

¹⁰Mester, Z., Sturgeon, R. E., *Sample preparation for trace element analysis*, Elsevier, 2003, 1286p.

¹¹Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 1213 (2008) 249-252.

¹²Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 (2010) 1268-1274.

As técnicas mais utilizadas para a determinação de halogênios são a cromatografia de íons (IC), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a potenciometria direta com eletrodo íon seletivo para fluoreto (ISE) e a análise por ativação neutrônica (NAA).

A piroidrólise é um método simples de preparo de amostra, em que a amostra é submetida à alta temperatura sob uma vazão de ar e água para que ocorra a liberação dos analitos, os quais são absorvidos em uma solução adequada que é posteriormente analisada pelas técnicas de determinação. Este método é eficaz na liberação quantitativa dos halogênios, além de gerar soluções diluídas da amostra que são compatíveis com as técnicas de determinação.

Assim, no presente trabalho, a piroidrólise foi avaliada como método de preparo de amostras para a subsequente determinação de halogênios em BaSO_4 , empregando IC e ICP-MS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais trabalhos da literatura sobre a determinação de contaminantes em sulfato de bário e os correspondentes métodos de preparo de amostras utilizados para a posterior determinação de halogênios. Além disso, serão abordadas as principais técnicas empregadas para a determinação destes elementos.

2.1. SULFATO DE BÁRIO

2.1.1. Características gerais

O sulfato de bário (BaSO_4), também chamado de barita, é um pó branco, fino e denso, insolúvel em água e em solventes orgânicos. Este composto é utilizado na indústria de tintas para impressão¹³, polímeros³, e é também produzido pela indústria farmacêutica para uso como contraste radiológico para exames de raios-X¹. Além disso, devido à baixa toxicidade e baixa abrasividade do sulfato de bário, este é utilizado como aditivo em fluidos de perfuração de poços de petróleo para controlar a densidade e garantir as condições necessárias para a operação.² O sulfato de bário pode ser sintetizado em laboratório por precipitação ou pode ser extraído do solo como o mineral barita¹⁴. Existem vários métodos de síntese de sulfato de bário por precipitação. Uma das formas é pela mistura de Ba(OH)_2 com H_2O_2 com a subsequente adição de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, para a precipitação de sulfato de bário¹⁵. Outra forma de precipitar sulfato de bário é pela adição de solução de K_2SO_4 ¹⁴ ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a uma solução de cloreto de bário (BaCl_2) que forma como produtos o BaSO_4 e o NH_4Cl .^{16,17} Além disso, estudos recentes têm relatado a síntese de nanopartículas de sulfato de bário, podendo aumentar a aplicabilidade deste composto na indústria.^{17,18}

2.1.2. Riscos causados pelo sulfato de bário

Diversos problemas podem ser causados se o sulfato de bário utilizado for impróprio para o consumo. Existem relatos de acidentes devido à presença de cloreto de bário em níveis elevados em suspensões de sulfato de bário utilizadas

¹³Hall, G. S., Chambliss, C. R., *Applied Spectroscopy*, 58 (2004) 1334-1340.

³Qu, M. H. et al., *European Polymer Journal*, 41 (2005) 2569-2574.

¹Kjellson, F. et al., *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*, 70B (2004) 354-361.

²Sorbie, K. S., Mackay, E. J., *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 27 (2000) 85-106.

¹⁴Kieffer, R. et al., *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 1759-1767.

¹⁵Zhang, X. H. et al., *Materials Letters*, 80 (2012) 117-120.

¹⁶Matynia, A. et al., *Chemical Engineering and Processing*, 44 (2005) 485-495.

¹⁷Bala, H. et al., *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 252 (2005) 129-134.

¹⁸Qi, L. M. et al., *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 108 (1996) 117-126.

como contraste radiológico. No organismo, o sulfato de bário por ser insolúvel não é absorvido pelas mucosas sendo, posteriormente, excretado.⁴ Entretanto, o $BaCl_2$ tem relativa solubilidade em água, sendo que desta forma o bário pode ser absorvido pelo organismo, causando sérios efeitos como hipertonia, arritmia cardíaca e danos neurológicos.⁵

2.1.3. Determinação de metais e não metais em sulfato de bário

Existem poucos trabalhos que relatam a determinação de metais em sulfato de bário, sendo que trabalhos abordando a determinação de não-metals neste composto são relativamente raros. Neste sentido, foi feita uma pesquisa de trabalhos relacionados ao assunto nos sites de pesquisa *Web of Science* e *Science Direct*, observando-se que estudos sobre a determinação de não-metals, como os halogênios, em sulfato de bário não foram encontrados. Todavia, existe a necessidade de se determinar os elementos contaminantes em $BaSO_4$ para garantir o controle de qualidade deste composto para a sua utilização tanto como produto farmacêutico como para outras finalidades.

Com relação à trabalhos descritos na literatura que visam a determinação de metais em sulfato de bário, Bolzan e colaboradores⁸ utilizaram a espectrometria de absorção atômica com aquecimento eletrotérmico e introdução de amostras sólidas (DSS-ET AAS) para a determinação de cromo em amostras de sulfato de bário de grau farmacêutico, comparando os resultados com a determinação por ICP OES e pela espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica convencional (ET AAS), após um procedimento de extração. A DSS-ET AAS também foi empregada para a determinação de arsênio em amostras de sulfato de bário, comparando os resultados com as determinações por ICP OES e ICP-MS após procedimento de extração.⁷ Em ambos os trabalhos, foi possível obter resultados 20% maiores que as demais técnicas de comparação, destacando a vantagem da DSS-ET AAS, que não requer etapa de preparo de amostra para a

⁴ Tubino, M., Simon, J. A., *Química Nova*, 30 (2007) 505-506.

⁵ Jourdan, S. et al., *Forensic Science International*, 119 (2001) 263-265.

⁸ Bolzan, R. C. B. et al., *Talanta*, 74 (2007) 119-124.

⁷ Bolzan, R. C. et al., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21 (2010) 686-693.

posterior determinação dos elementos, e, assim minimizando contaminações nesta etapa.

Em outro estudo, Nowka e colaboradores⁶ utilizaram a amostragem direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite para a determinação de metais pesados como As, Cr, Ni e V em baritas utilizadas como aditivos em lamas de perfuração de poços de petróleo, devido à preocupação com a contaminação ambiental que pode ser causada por estes metais presentes no sulfato de bário.

2.2. MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS

A etapa de preparo de amostras é uma etapa crítica, principalmente quando se pretende determinar halogênios, devido à suscetibilidade de perdas destes analitos por volatilização e ao risco de contaminação. Com relação a estes aspectos, os métodos de preparo de amostra devem ser adequados para a decomposição da amostra, evitando inconvenientes na etapa de preparo e possíveis erros na etapa de determinação. Os métodos e técnicas empregados neste trabalho estão descritos posteriormente.

2.2.1. Piroidrólise

Na piroidrólise ocorre a liberação do analito da matriz através da reação de hidrólise, provocada pela passagem de vapor de água sobre a amostra, em um tubo aquecido com temperatura de aproximadamente 1000 °C.

A piroidrólise tem sido utilizada para a posterior determinação de halogênios (F, Cl, Br e I) devido à alta volatilidade destes elementos quando na forma de ácido, levando assim a recuperações quantitativas para estes elementos.⁹ Além de halogênios, o método de preparo de amostras utilizando piroidrólise tem sido

⁶ Nowka, R. *et al.*, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 364 (1999) 533-540.

⁹ Krug, F. J., *Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, 2010, 340p.

aplicado com sucesso para a separação de boro e enxofre de amostras refratárias.^{19,20,21,22,23}

A piroidrólise foi divulgada por Warf e colaboradores²⁴, que demonstraram em seu trabalho publicado em 1954 as potencialidades da piroidrólise como método de preparo de amostras. Além disso, Warf demonstrou a baixa suscetibilidade de alguns compostos em sofrerem reações de hidrólise e atestou que a utilização de alguns óxidos favorece a cinética de reação de hidrólise, contornando assim a dificuldade imposta por tais compostos.

O método de piroidrólise desenvolvido por Warf e colaboradores²⁴, demonstrado na Fig. 1, consistia na passagem de vapor d'água sobre a amostra, aquecida a uma temperatura de 1000 °C no interior de um tubo reator de platina. Após a formação de HF pela reação de piroidrólise, o vapor da amostra contendo HF foi condensado e recolhido em uma solução absorvedora, para posterior determinação de flúor por titulação com NaOH 0,1 mol l⁻¹.

¹⁹ Yoshimori, T., Takeuchi, T., *Talanta*, 11 (1964) 993-1001.

²⁰ Morgan, L., *Analyst*, 89 (1964) 621-623.

²¹ Jeyakumar, S. *et al.*, *Talanta*, 76 (2008) 1246-1251.

²² Marks, M. A. W. *et al.*, *Chemical Geology*, 291 (2012) 241-255.

²³ Hall, G. E. M. *et al.*, *Journal of Geochemical Exploration*, 26 (1986) 177-186.

²⁴ Warf, J. C. *et al.*, *Analytical Chemistry*, 26 (1954) 342-346.

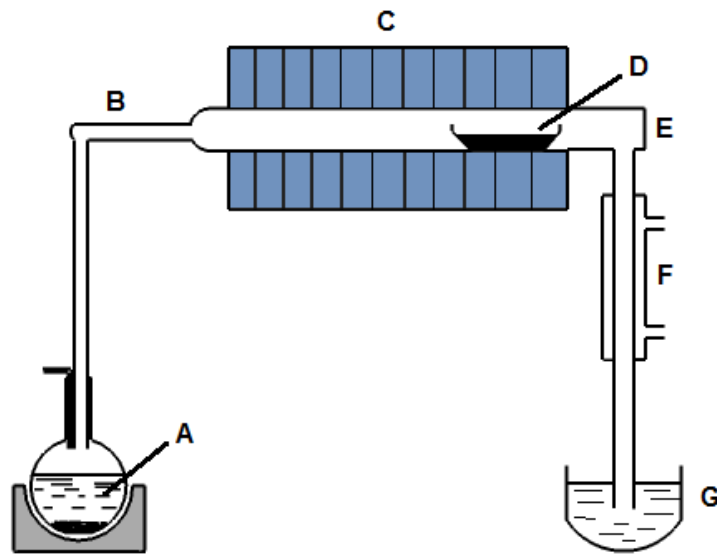


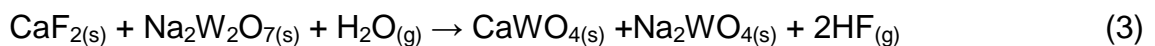
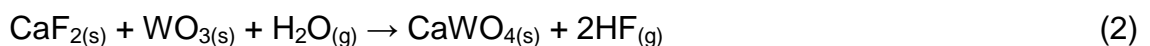
Figura 1. Sistema para a piroidrólise (adaptado de Warf *et al.*)²⁴ A) água destilada; B) tubo de sílica; C) forno (1000 °C); D) plataforma de platina; E) tubo reator de platina; F) condensador; G) frasco coletor do condensado.

Durante a piroidrólise de compostos halogenados ocorre a formação dos correspondentes ácidos halogenados, como demonstrado na reação geral da piroidrólise (1),



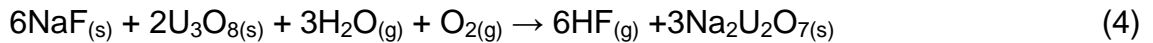
onde X é um halogênio (F, Cl, Br, I) e M pode ser um metal.²⁴

Em um estudo recente, Ponikvar e Liebman²⁵ verificaram parâmetros termodinâmicos da reação da piroidrólise para amostras contendo fluoretos, utilizando WO_3 , $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e U_3O_8 . As reações 2, 3 e 4 demonstram as reações de hidrólise sobre elevadas temperaturas para os compostos CaF_2 e NaF .



²⁴ Warf, J. C. *et al.*, *Analytical Chemistry*, 26 (1954) 342-346.

²⁵ Ponikvar, M., Liebman, J. F., *Structural Chemistry*, 17 (2006) 75-78.



Os autores avaliaram a entalpia (ΔH) e a energia de Gibbs (ΔG) das reações acima, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP, 0 °C e 1 atm), observando-se que a reação é desfavorável à temperatura ambiente. Entretanto, com o aumento da temperatura para valores acima de 700 °C, a reação é favorecida, devido à alta entropia dos compostos gasosos. Com isso, os autores concluíram que a entropia favorece as reações estudadas.²⁵

Considerando que alguns analitos são mais difíceis de serem volatilizados da amostra mesmo sob temperaturas elevadas, alguns estudos mostraram que o uso de óxidos pode auxiliar na liberação dos analitos da matriz e aumentar a velocidade de reação de piroidrólise. Estes óxidos foram denominados por Warf e colaboradores²⁴ como aceleradores.

2.2.1.1. Uso de aceleradores

Os aceleradores são substâncias utilizadas no método de piroidrólise, onde são misturados com a amostra no interior de uma barqueta de material apropriado que, por sua vez, é inserida no tubo reator da piroidrólise. Os aceleradores aumentam a cinética de reação de hidrólise, auxiliando na volatilização dos analitos. Desta forma, os seguintes óxidos podem ser utilizados como aceleradores para reações de piroidrólise: U_3O_8 , WO_3 , $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 e V_2O_5 ²⁶, sendo que o V_2O_5 é um dos aceleradores mais utilizados.

Com o objetivo de avaliar a eficiência de diferentes aceleradores para a piroidrólise de materiais inorgânicos para a posterior determinação de flúor, Nardozi e Lewis,²⁷ avaliaram os compostos SiO_2 , Al_2O_3 , U_3O_8 , V_2O_5 e WO_3 , sendo que a utilização do WO_3 resultou na volatilização mais rápida do fluoreto, quando comparado aos demais aceleradores avaliados. Os autores constataram, ainda, que

²⁵ Ponikvar, M., Liebman, J. F., *Structural Chemistry*, 17 (2006) 75-78.

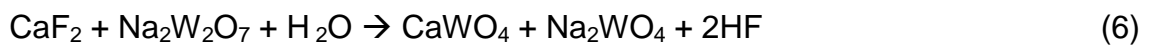
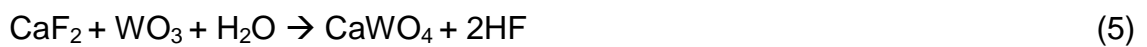
²⁴ Warf, J. C. *et al.*, *Analytical Chemistry*, 26 (1954) 342-346.

²⁶ Bock, R., *A handbook of decomposition methods in analytical chemistry*, 1979, 444p.

²⁷ Nardozi, M. J., Lewis, L. L., *Analytical Chemistry*, 33 (1961) 1261-1264.

apenas óxidos ácidos podem agir como aceleradores para as reações de piroidrólise, pois reagem com a água formando um ácido que se liga ao halogênio.²⁷

Estudos posteriores, realizados por Berns e Van der Zwaan²⁸, avaliaram o efeito dos aceleradores WO_3 e $Na_2W_2O_7$ na volatilização de fluoretos, classificados por Warf e colaboradores, como de difícil separação dos analitos da matriz, como demonstrado nas reações 5 e 6 de piroidrólise de CaF_2 . Os autores ainda relataram que o acelerador $Na_2W_2O_7$, não só participa da reação como, também, atua como fundente, evidenciando sua maior eficiência comparado ao WO_3 .



Para avaliar a decomposição de rochas, carvão e cinzas, Conrad e Brownlee²⁹ utilizaram a piroidrólise para o preparo destas amostras e posterior determinação de fluoreto por IC, utilizando MoO_3 para a extração de fluoreto na temperatura de 1050 °C.

Banks e colaboradores³⁰ utilizaram a piroidrólise para a posterior determinação de fluoreto em amostras de fluoretos de terras raras. Estes compostos foram separados em dois grupos de acordo com o comportamento de hidrólise: os compostos fluoretos de lutécio, itérbio, cério (III), escândio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio e túlio, os quais podem ser submetidos à hidrólise em 30 minutos ou menos, e os fluoretos de ítrio, lantânio, praseodímio, neodímio, samário e európio, que requerem de 45 a 150 minutos para hidrólise completa. Os autores avaliaram o efeito de vários aceleradores como U_3O_8 , CeO_2 , Cr_2O_3 e V_2O_5 , sobre a hidrólise de fluoretos de terras raras os quais são difíceis de serem volatilizados. Dessa forma, os autores constataram que o U_3O_8 foi mais eficiente para a liberação de fluoretos de ítrio, samário e európio, enquanto o Cr_2O_3 foi mais efetivo para os fluoretos de lantânio, neodímio e praseodímio.

²⁷ Nardozi, M. J., Lewis, L. L., *Analytical Chemistry*, 33 (1961) 1261-1264.

²⁸ Berns, E. G., Van der Zwaan, P. W., *Analytica Chimica Acta*, 59 (1972) 293-297.

²⁹ Conrad, V. B., Brownlee, W. D., *Analytical Chemistry*, 60 (1988) 365-369.

³⁰ Banks, C. V. *et al.*, *Analytica Chimica Acta*, 19 (1958) 239-243.

Alguns autores têm utilizado misturas de diferentes compostos como aceleradores. Rice³¹ avaliou o efeito da mistura dos aceleradores sílica gel, WO_3 e KH_2PO_4 na proporção de 7:2:1, adicionando-se 4 gotas de ácido fosfórico, para a posterior determinação de flúor e cloro por ISE. Segundo o autor, a adição de ácido fosfórico favoreceu a redução do tempo de piroidrólise, aumentando o efeito do catalisador e reduzindo os efeitos de memória causados possivelmente pela retenção dos analitos no tubo de sílica.

Clements e colaboradores,³² utilizaram a piroidrólise para avaliar o efeito da mistura dos aceleradores (BiO_3 , $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ e V_2O_5) no preparo de amostras de rochas, para a posterior determinação de flúor por colorimetria e por ISE. Os autores relataram que a mistura dos três aceleradores garantiu um aumento na liberação do flúor e que os resultados foram concordantes para ambos os métodos de detecção. Evans e colaboradores³³ utilizaram a piroidrólise, também, para o preparo de materiais de referência de rochas utilizando a mistura de aceleradores (ferro metálico, estanho metálico, e V_2O_5) para a posterior determinação de F e S por IC. A piroidrólise ocorreu na temperatura de 1200 °C por 20 minutos com uma vazão de oxigênio de 1,4 l min⁻¹, obtendo-se concordância com os valores de referência para flúor de, aproximadamente, 100% e para enxofre de 85%.

O uso de aceleradores de reação nem sempre é necessário para a separação dos analitos da matriz. No trabalho realizado por Dressler e colaboradores³⁴ foi investigado o uso de V_2O_5 para a determinação fluoreto em amostras geológicas e biológicas submetidas à piroidrólise por 10 minutos a temperatura de 1170 °C. Na Figura 2 é mostrado o sistema utilizado. Foram obtidas recuperações quantitativas para amostras orgânicas como carvão, tecido de ostra, e vegetais sem o uso de V_2O_5 , observando que essas amostras não necessitaram de catalisador devido ao fato de serem facilmente oxidáveis, e possibilitando a liberação do fluoreto. Já as amostras inorgânicas, cinzas de carvão, argila mineral, calcário, material fossilizado e rochas fosfáticas necessitaram do uso de V_2O_5 para a liberação quantitativa do fluoreto. Os autores concluíram que a liberação do analito da amostra depende, não

³¹ Rice, T. D., *Talanta*, 35 (1988) 173-178.

³² Clements, R. L. *et al.*, *Analyst*, 96 (1971) 51-54.

³³ Evans, K. L. *et al.*, *Analytical Chemistry*, 53 (1981) 925-928.

³⁴ Dressler, V. L. *et al.*, *Analytica Chimica Acta*, 466 (2002) 117-123.

somente do tipo de matriz, como também dos compostos nos quais o fluoreto se apresenta.

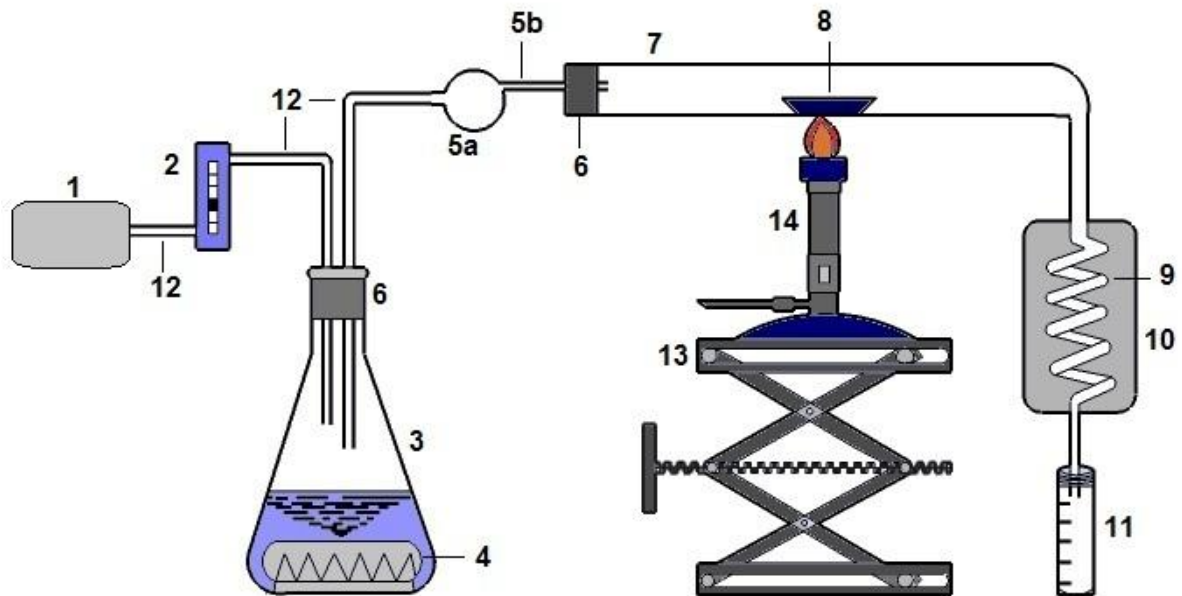


Figura 2: Sistema usado para a separação de fluoreto por piroidrólise, (adaptado de Dressler e colaboradores)³⁴: 1) bomba de ar; 2) fluxômetro (0,1 – 1,0 l min⁻¹); 3) erlenmeyer de 500 ml contendo água; 4) elemento aquecedor; 5a) aprisionador de água (5 ml); 5b) adaptador (l = 2 cm, d.i. = 0,3 cm); 6) rolha de silicone; 7) tubo de quartzo (l = 15 cm; d.i. = 2 cm); 8) barqueta de quartzo (l = 2 cm, largura = 1 cm, profundidade = 0,5 cm); 9) condensador (tubo de PTFE); 10) banho de gelo (frasco de 500 ml completado com pedras de gelo); 11) frasco de polipropileno graduado (15 ml); 12) tubo de PTFE; 13) elevador mecânico; 14) queimador.

2.2.1.2. Sistemas desenvolvidos para a decomposição de amostras por piroidrólise

Após o desenvolvimento do sistema de piroidrólise de Warf e colaboradores²⁴, outros pesquisadores basearam-se neste modelo para o desenvolvimento de outros sistemas com a aplicação de diferentes materiais, almejando melhores resultados.

³⁴ Dressler, V. L. et al., *Analytica Chimica Acta*, 466 (2002) 117-123.

²⁴ Warf, J. C. et al., *Analytical Chemistry*, 26 (1954) 342-346.

As modificações incluem os diferentes materiais dos quais são feitos os tubos reatores, como, níquel³⁵, alumina³⁸ e sílica fundida³⁶, além de modificações no sistema de introdução de amostra, como o uso de nebulizadores^{38,39}.

Em vista disso, Suzano e colaboradores³⁵, utilizaram um tubo reator de níquel ao invés de quartzo ou platina por ser um material de baixo custo, durável e de fácil manipulação. Os autores obtiveram bons resultados utilizando a piroidrólise para a posterior determinação de flúor e outros halogênios, além de confirmar a durabilidade deste material para sua utilização como tubo reator. Banks e colaboradores³⁰, utilizando um sistema de piroidrólise semelhante, aplicaram um sistema construído em níquel e aço inoxidável, para a posterior determinação de fluoreto em amostras de fluoretos de terras raras.

Em contrapartida, Powell e Menis³⁶ avaliaram a piroidrólise como método de preparo de amostra para a determinação de flúor, utilizando um tubo reator de sílica fundida. Durante este trabalho, testes foram realizados com um tubo reator de níquel, mas, devido à retenção de flúor nas paredes do tubo, o mesmo foi substituído por um tubo reator de sílica fundida.

Newman³⁷, propôs um método simples de preparo de amostra por piroidrólise para posterior determinação de F em aluminossilicatos, utilizando um tubo reator e um suporte de sílica fundida, sendo o aquecimento do reator realizado por três queimadores, posicionados abaixo do tubo reator (Figura 3). Neste trabalho, o V_2O_5 foi utilizado como acelerador, sendo que o fluoreto foi determinado por titulação com nitrato de tório e por espectrofotometria.

³⁵ Susano, C. D. *et al.*, *Analytical Chemistry*, 27 (1955) 453-454.

³⁸ Whitehead, D., Thomas, J. E., *Analytical Chemistry*, 57 (1985) 2421-2423.

³⁶ Powell, R. H., Menis, O., *Analytical Chemistry*, 30 (1958) 1546-1549.

³⁹ Rae, J. E., Malik, S. A., *Chemosphere*, 33 (1996) 2121-2128.

³⁰ Banks, C. V. *et al.*, *Analytica Chimica Acta*, 19 (1958) 239-243.

³⁷ Newman, A. C. D., *Analyst*, 93 (1968) 827-831.

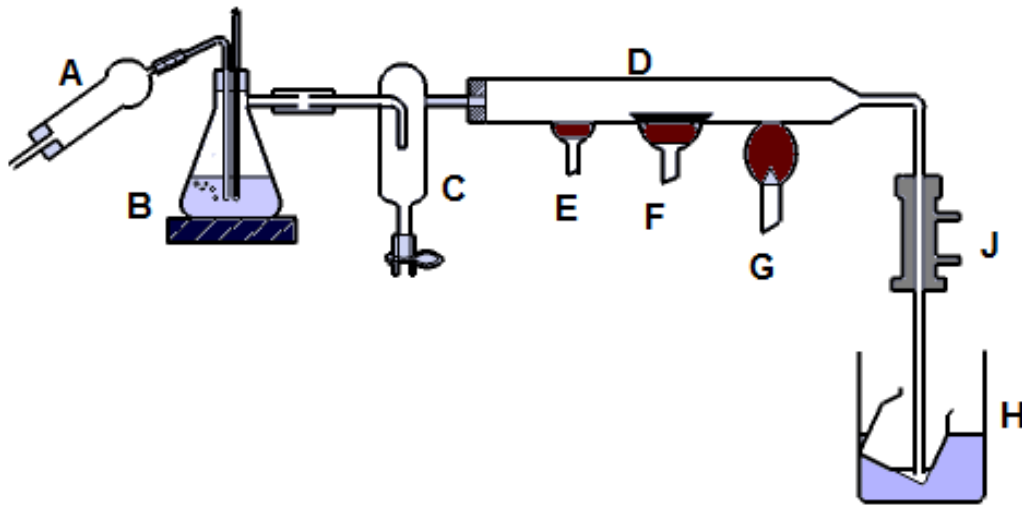


Figura 3: Sistema para a piroidrólise (adaptado de Newman)³⁷: A) ar comprimido filtrado; B) frasco contendo água destilada aquecida a 90°C; C) aprisionador de vapor de água; D) tubo reator de sílica fundida; E, F, G) queimadores; J) condensador; H) frasco de polietileno contendo solução de hidróxido de sódio para coletar o condensado.

A fim de obter resultados quantitativos para a liberação de flúor em amostras de rochas determinado por colorimetria e por eletrodo íon seletivo de flúor, Clements e colaboradores³², utilizaram um sistema para a piroidrólise semelhante ao usado por Newman³⁷. As principais modificações em relação a este sistema foram a introdução de água no sistema, que consistiu na introdução de um suporte de níquel preenchido com água, ao invés de um gerador de vapor, além de não ter sido necessário o uso de um condensador no sistema proposto para a recuperação do flúor, sugerindo que a condensação poderia prejudicar a completa recuperação deste elemento.

Alguns estudos demonstraram a necessidade de um procedimento eficiente para a introdução de água no sistema de piroidrólise. Desta forma, Whitehead e Thomas³⁸ desenvolveram um sistema de piroidrólise utilizando um nebulizador pneumático (Figura 4) para introdução do vapor de água. O sistema foi utilizado para

³⁷ Newman, A. C. D., *Analyst*, 93 (1968) 827-831.

³² Clements, R. L. *et al.*, *Analyst*, 96 (1971) 51-54.

³⁸ Whitehead, D., Thomas, J. E., *Analytical Chemistry*, 57 (1985) 2421-2423.

a separação de flúor e cloro em amostras de materiais de referência geológicos, com a adição do acelerador V_2O_5 na proporção de 1:6.

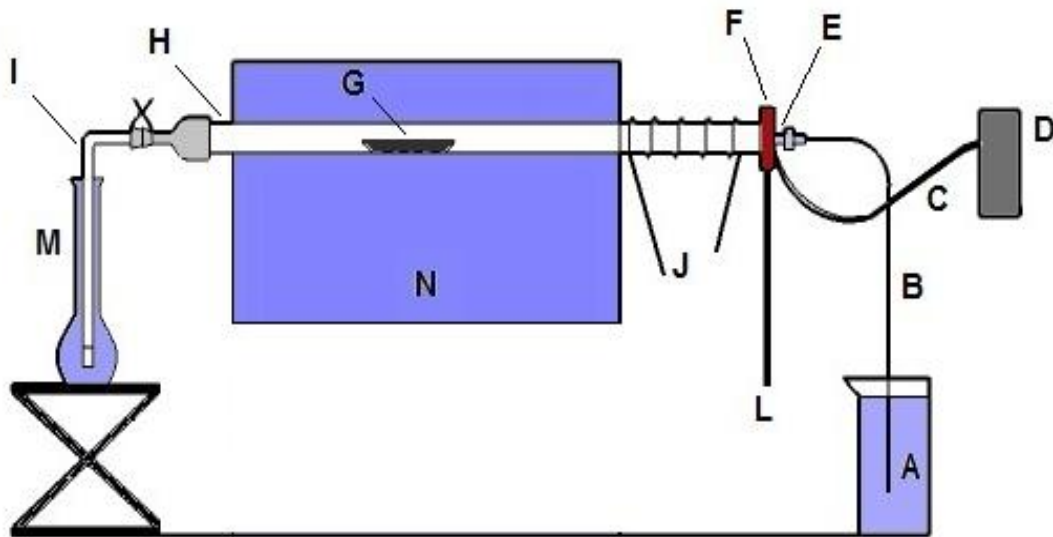


Figura 4: Sistema para a piroidrólise (adaptado de Whitehead e Thomas)³⁸: A) água desionizada; B) capilar; C) tubo de silicone; D) fluxômetro; E) nebulizador; F) adaptador de politetrafluoretileno (PTFE); G) plataforma de alumina; H) tubo de combustão de alumina; I) tubo de vidro; J) bobina de aquecimento; L) descarte; M) frasco coletor (200 ml); N) forno com aquecimento eletrotérmico (1230 °C).

O método de piroidrólise descrito por Whitehead e Thomas³⁸ utiliza um nebulizador para transferir água para o tubo de combustão ao invés de um gerador de vapor. O fino aerossol produzido no nebulizador é convertido em vapor no tubo de reação, sendo recolhido posteriormente em uma solução de NaOH para posterior determinação de flúor por ISE e cloro por colorimetria.

Em um estudo semelhante, Rae e colaboradores³⁹ utilizaram um nebulizador com uma vazão de ar de $3,5 \text{ l min}^{-1}$ e uma vazão de água de até $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, para a piroidrólise de amostras geológicas para a posterior determinação de iodo por colorimetria. Os autores sugeriram que o método desenvolvido é adequado para a

³⁸ Whitehead, D., Thomas, J. E., *Analytical Chemistry*, 57 (1985) 2421-2423.

³⁹ Rae, J. E., Malik, S. A., *Chemosphere*, 33 (1996) 2121-2128.

determinação de iodo em diversas amostras geológicas, obtendo-se limite de detecção para iodo de $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$.

2.2.1.3. Decomposição de amostras inorgânicas por piroidrólise para determinação de halogênios

Para garantir a completa liberação dos halogênios em amostras inorgânicas por piroidrólise, grande parte dos trabalhos tem sido feitos com o uso de aceleradores. Para esta finalidade, o V_2O_5 tem sido amplamente utilizado.

Com o objetivo de determinar F, Cl, Br e I em materiais de referência de rochas utilizando a piroidrólise como método de preparo de amostra, Balcone-Boissard e colaboradores⁴⁰ fizeram um estudo utilizando V_2O_5 , empregando uma temperatura de 1200°C por 45 a 60 minutos e posterior determinação de fluoreto e cloreto por IC, e brometo e iodeto por ICP-MS.

Marks e colaboradores²², utilizando V_2O_5 como acelerador (2:1) descreveram a determinação de flúor, cloro, bromo, enxofre e carbono por IC, em amostras de fluorapatita, cloroapatita e apatita de cinco amostras de rochas, submetidas à piroidrólise a temperatura de 1100°C por 20 minutos, utilizando NaOH como solução absorvedora. O foco deste estudo foi a determinação de bromo, devido à restrita possibilidade analítica para este elemento e devido à escassez de dados confiáveis para bromo em rochas.

Amostras de arenito, calcário, e rocha vulcânica também foram submetidas a piroidrólise para o preparo de amostras em temperatura de 1230°C por 15 minutos, na presença de V_2O_5 , com vazão de ar de $3,3 \text{ ml min}^{-1}$. A determinação de cloreto e brometo foi feita por colorimetria, sendo que a solução absorvedora utilizada foi NaOH. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos com a utilização da fusão alcalina com peróxido de sódio e posterior determinação de cloreto e brometo por cromatografia de íons, sendo que os resultados obtidos foram concordantes para os dois métodos utilizados. Os valores de LD foram de 36 mg kg^{-1} para cloreto e de 3 mg kg^{-1} para brometo.⁴¹ Entre os trabalhos realizados utilizando

⁴⁰ Balcone-Boissard, H. *et al.*, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33 (2009) 477-485.

²² Marks, M. A. W. *et al.*, *Chemical Geology*, 291 (2012) 241-255.

⁴¹ Blackwell, P. A. *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 770 (1997) 93-98.

V_2O_5 como acelerador de reação, alguns utilizam como solução absorvedora o $NaHCO_3$ e Na_2CO_3 , cuja solução é a mesma aplicada como eluente na IC, facilitando a posterior separação dos analitos por esta técnica e diminuindo as interferências. Hall e colaboradores²³ propuseram a decomposição de amostras de rochas por piroidólise à temperatura de 1050 °C por 15 minutos com posterior determinação de flúor, cloro e enxofre por IC. Neste trabalho foram pesados 100 mg de amostra e 0,5 g de V_2O_5 , sendo utilizada a vazão de oxigênio de 1,2 l min⁻¹, e solução absorvedora de $NaHCO_3$ 0,003 mol l⁻¹ e Na_2CO_3 0,0024 mol l⁻¹ com 25 µl de H_2O_2 50% para oxidar todas as espécies SO_3^{2-} a SO_4^{2-} . Os resultados foram comparados com o método de preparo por fusão com Na_2CO_3 e detecção realizada por ISE, obtendo-se, dessa forma, resultados concordantes para ambos os métodos. O limite de detecção obtido foi de 20 µg g⁻¹ para todos os analitos.

Chai e Muramatsu⁴² utilizaram a piroidólise como método de preparo de amostras para 23 materiais de referência geológicos e posterior determinação de bromo e iodo por ICP-MS. As amostras foram misturadas com 500 mg de V_2O_5 , e submetidas à piroidólise a 1000 °C por 20 minutos, sendo o condensado recolhido em solução absorvedora de Na_2SO_4 . O LD para bromo foi de 0,4 µg kg⁻¹ e para iodo foi de 0,13 µg kg⁻¹ e precisão menor que 5%.

Wang e colaboradores⁴³, utilizando também V_2O_5 como acelerador de reação, e Na_2CO_3 como solução absorvedora, utilizaram a piroidólise como método de preparo para a posterior determinação de flúor e cloro em amostras de referência de silicatos, sendo que as massas de amostra e acelerador utilizados foram de 40 mg e 160 mg, respectivamente. O HF e HCl formados e volatilizados pela reação de hidrólise, foram absorvidos em uma solução de Na_2CO_3 para posterior determinação por IC. Neste trabalho, as amostras também foram submetidas à fusão com Na_2CO_3 e ZnO e medidas por IC para posterior comparação dos resultados por ambos os métodos. Os resultados por piroidólise foram concordantes com resultados da literatura, visto que ocorreu perda de F e Cl pelo método de fusão.

²³ Hall, G. E. M. et al., *Journal of Geochemical Exploration*, 26 (1986) 177-186.

⁴² Chai, J. Y., Muramatsu, Y., *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31 (2007) 143-150.

⁴³ Wang, Q. Y. et al., *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34 (2010) 175-183.

Utilizando um sistema semelhante ao proposto por Dressler³⁴, Taflick e colaboradores⁴⁴ estudaram a determinação de F, Br e I em amostras de suplemento mineral, também utilizando V_2O_5 como acelerador, considerando que algumas adaptações no sistema foram necessárias, como a utilização de um segundo frasco de recolhimento de solução para recuperar quantitativamente o bromo e o iodo.

Schnetger e colaboradores⁴⁵ avaliaram a determinação dos halogênios Br, Cl, F e I, em amostras biológicas e geológicas utilizando a piroidrólise para a volatilização dos analitos. Os parâmetros otimizados neste trabalho foram: a solução absorvedora (Na_2SO_3 , H_2O , e $NaHCO_3$ e Na_2CO_3 , o mesmo eluente da IC), a temperatura (950 a 1200 °C), e o uso de V_2O_5 para a piroidrólise de rochas. Dessa forma, escolheu-se a temperatura de 1100 °C para a liberação dos halogênios das amostras sólidas quando usado o V_2O_5 . Considerando que o trabalho visava principalmente a determinação de iodo por ICP-MS, a solução de Na_2SO_3 foi escolhida, por garantir a redução de iodo a iodeto na solução absorvedora. Em seguida, a determinação de bromo e iodo foi realizada por ICP-MS, e a determinação de flúor, bromo e cloro por IC. Os limites de detecção obtidos em solução foram de $0,5 \mu g l^{-1}$ para iodo, $3 \mu g l^{-1}$ para bromo e $100 \mu g l^{-1}$ para flúor, cloro e bromo.

2.2.2. Fusão

A fusão é utilizada, principalmente, para materiais de difícil decomposição como amostras geológicas. Este procedimento é realizado com o uso de um eletrólito inorgânico ácido ou básico, chamado de fundente, responsável pela dissolução da matriz da amostra e liberação dos analitos, submetidos à altas temperaturas geralmente em um forno tipo mufla, tornando-os mais solúveis em água ou soluções diluídas de ácidos.⁹

Os principais fundentes são Na_2CO_3 , $NaOH$, KOH , Na_2O_2 , NH_4F , NH_4HF_2 , KF , KHF_2 , Na_2SiF_6 , $NaBF_4$, $Na_2B_2O_3F_2$, $KHSO_4$, $K_2S_2O_7$, H_3BO_3 , $LiBO_2$, $Na_2B_4O_7$, $LiBO_2$,

³⁴ Dressler, V. L. et al., *Analytica Chimica Acta*, 466 (2002) 117-123.

⁴⁴ Taflick, T. et al., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23 (2012) 488-495.

⁴⁵ Schnetger, B., Muramatsu, Y., *Analyst*, 121 (1996) 1627-1631.

⁹ Krug, F. J., *Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, 2010, 340p.

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$, os quais são utilizados de acordo com as características da matriz.²⁶

O uso de eletrólitos inorgânicos permite que a temperatura de fusão seja potencialmente maior (acima de 1200 °C) comparada à decomposição com ácidos, dependendo da escolha do fundente, favorecendo a reatividade e solubilidade. Além disso, as reações procedem com o eletrólito agindo como um ácido de Lewis (aceptor de elétrons) ou base de Lewis (doador de elétrons) favorecendo a reação com a amostra.⁴⁶

Dentre as aplicações referentes à fusão como método de preparo de amostras, alguns estudos relataram seu uso para amostras geológicas, para a posterior determinação de F^{47} , $\text{Cl}^{48,49}$ e Br^{41} , utilizando diferentes fundentes.^{41,50}

Alguns compostos auxiliares podem ser adicionados ao fundente e a amostra com a finalidade de facilitar a decomposição da matriz para a posterior determinação de halogênios. Dessa forma, o ZnO tem a capacidade de formar compostos ternários com o Al e Si e promover a fusão completa dos compostos de sílica. Wang e colaboradores⁴³ avaliaram o efeito deste composto com o fundente Na_2CO_3 para a fusão de materiais de referência de silicatos na temperatura de 900 °C e posterior determinação de flúor e cloro por IC. Em um estudo semelhante, Shimizu e colaboradores⁵¹ utilizaram os mesmos reagentes para a fusão alcalina de amostras de rochas e posterior determinação de flúor e cloro por IC. Cerca de 30 mg de amostra foram misturados com Na_2CO_3 e ZnO na proporção de 1:3:1 em um cadinho de platina, e submetidos à aquecimento em forno elétrico a 900 °C por 30 a 40 min. Com o método proposto foi possível obter resultados concordantes com a literatura, sem perda dos halogênios por volatilização.

²⁶ Bock, R., *A handbook of decomposition methods in analytical chemistry*, 1979, 444p.

⁴⁶ Anderson, R., *Sample Pretreatment and Separation*, 1991, 632p.

⁴⁷ Devey, P.J., *Analytica Chimica Acta*, 219 (1989) 335-338.

⁴⁸ Hofstetter, A., Troll, G., *Analyst* 116 (1991) 65-67.

⁴⁹ Anazawa, K. *et al.*, *Analytical Sciences*, 17 (2001) 217 – 219.

⁴¹ Blackwell, P. A. *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 770 (1997) 93-98.

⁵⁰ Wood, R.A. *et al.*, *Fuel*, 82 (2003) 1587–1590.

⁴³ Wang, Q. *et al.*; *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34 (2009) 175 – 183.

⁵¹ Shimizu, K. *et al.*, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30 (2006) 121-129.

2.2.3. Combustão iniciada por micro-ondas

O método de preparo de amostras por combustão iniciada por micro-ondas (MIC) foi, inicialmente, desenvolvido para a decomposição de amostras orgânicas, e tem sido amplamente utilizado para a decomposição de diversos tipos de materiais.^{11,12,52,53, 54,55,56}

Este método surgiu como um avanço a partir da combinação de métodos de combustão clássica, como a decomposição em frasco de Schöniger e bomba de combustão, com o método de aquecimento convencional com micro-ondas em sistema fechado.⁵⁷

O princípio deste método é a combustão da amostra por ignição com radiação microondas. A amostra, geralmente prensada na forma de comprimido ou envolvida em filme de polietileno ou outro material, é colocada em um suporte de quartzo sobre um papel filtro umedecido com 50 µl de NH_4NO_3 6 mol l⁻¹. Este suporte é inserido em frasco, também de quartzo, contendo uma solução absorvedora adequada, sendo hermeticamente fechado e pressurizado com oxigênio a uma pressão de 20 bar. Posteriormente, o mesmo é posicionado em um rotor, o qual possui capacidade para oito frascos, e colocado no interior da cavidade do forno de microondas, sendo submetido ao programa de combustão. Uma etapa opcional do programa de combustão é a etapa de refluxo, que possibilita a absorção mais efetiva dos analitos na solução absorvedora.⁵²

As vantagens deste método são a rápida combustão da amostra que ocorre em poucos minutos, iniciando 3 a 5 s após a irradiação, além de permitir a combustão de até 500 mg de amostra, resultando em teores de carbono residual menores após a combustão, com valores de brancos mais baixos e possibilitando a posterior determinação de metais e não metais.^{52,57}

¹¹ Pereira, J. S. F. et al., *Journal of Chromatography A*, 1213 (2008) 249-252.

¹² Pereira, J. S. F. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 (2010) 1268-1274.

⁵² Flores, E. M. M. et al., *Analytical Chemistry*, 76 (2004) 3525-3529.

⁵³ Pereira, J. S. F. et al., *Chemosphere*, 83 (2011) 281-286.

⁵⁴ Moraes, D. P. et al., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 62 (2007) 1065-1071.

⁵⁵ Antes, F. G. et al., *Talanta*, 83 (2010) 364-369.

⁵⁶ Mesko, M. F. et al., *Microchemical Journal*, 82 (2006) 183-188.

⁵⁷ Flores, E. M. M. et al., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 62 (2007) 1051-1064.

Alguns parâmetros do método de combustão, como massa de amostra (50 a 500 mg), uso de um auxiliar de combustão (celulose microcristalina)^{58,59}, pressão máxima durante a combustão, tipo de solução absorvedora (água, HNO₃, Na₂CO₃, (NH₄)₂CO₃, H₂O₂, NH₄OH e TMAH), uso de uma etapa adicional de refluxo (5 min), tem sido investigados para possibilitar condições ótimas de preparo de amostras por este método.^{11,12,56,60}

Diferentes tipos de amostras podem ser decompostas por este método, como, amostras petroquímicas, biológicas, ambientais, materiais tecnológicos e polímeros, para a posterior determinação de diversos elementos como de Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, Zn e halogênios por técnicas de determinação como ICP OES, ICP-MS, IC, e NAA.^{53,55,60,61,62,63,64,65,66,67}

2.2.4. Extração de halogênios em meio alcalino

A utilização de meio alcalino em procedimentos de extração de elementos inclui algumas vantagens, como a disponibilidade de um método simples de preparo de amostra para posterior análise, possibilitando seu uso para a especificação de vários elementos e compostos. Adicionalmente, a eficiência da extração dos elementos pode ser melhorada pela aplicação de micro-ondas ou elevada temperatura,⁶⁸ além do emprego do ultrassom. Filgueiras e colaboradores⁶⁹

⁵⁸ Picoloto, R.S. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy* (2013).

⁵⁹ Hoehne, L., Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2011, 141p.

¹¹ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 1213 (2008) 249-252.

¹² Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 (2010) 1268-1274.

⁵⁶ Mesko, M. F. *et al.*, *Microchemical Journal*, 82 (2006) 183-188.

⁶⁰ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 64 (2009) 554-558.

⁵³ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Chemosphere*, 83 (2011) 281-286.

⁵⁵ Antes, F. G. *et al.*, *Talanta*, 83 (2010) 364-369.

⁶¹ Duarte, F. A. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24 (2009) 224-227.

⁶² Flores, E. M. M. *et al.*, *Analytical Chemistry*, 80 (2008) 1865-1870.

⁶³ Mello, P. D. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24 (2009) 911-916.

⁶⁴ Moraes, D. P. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397 (2010) 563-570.

⁶⁵ Mesko, M. F. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398 (2010) 1125-1131.

⁶⁶ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Microchemical Journal*, 96 (2010) 4-11.

⁶⁷ Mortari, S. R. *et al.*, *Analytical Chemistry*, 82 (2010) 4298-4303.

⁶⁸ Nóbrega, J.A. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 465-495.

⁶⁹ Filgueiras, A.V. *et al.*; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 369 (2001) 451-456.

⁶⁸ Nóbrega, J.A. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 465-495.

empregaram um método de solubilização assistida por ultrassom para a extração de metais de plantas e alimentos utilizando uma sonda de ultrassom com frequência de 20 kHz. A solubilização foi feita em meio alcalino contendo NaOH, sendo que o ultrassom foi aplicado por 3 minutos na temperatura ambiente. As amostras foram posteriormente centrifugadas e o sobrenadante foi analisado por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e por espectrometria de absorção atômica com aquecimento eletrotérmico (ETAAS). Para comparação dos resultados, foi empregada a digestão assistida por micro-ondas em sistema fechado como método de referência. O método proposto pode ser uma alternativa atrativa a fim de evitar o tratamento intensivo com ácidos os quais são usualmente tediosos.

Em outro estudo, Singh e colaboradores⁷⁰ utilizaram um método de extração alcalina com NaOH para a extração de cloro em amostras de catalisadores baseados em alumina, e posterior determinação deste elemento por IC. Cerca de 200 mg de amostra foram pesadas e 4 ml de NaOH 1 mol l⁻¹ foram adicionados. Os frascos foram aquecidos por 30 minutos a 150°C e, posteriormente, a solução foi filtrada em filtro de 0,45 µm e diluída num fator de 10 para a determinação de Cl. A exatidão da determinação de cloreto por IC após a extração com NaOH foi avaliada pela comparação dos resultados com aqueles obtidos pela extração com H₂SO₄ e posterior titulação com nitrato de prata. Os autores sugerem que o método proposto foi eficaz para a extração quantitativa de cloro.

Considerando os aspectos mencionados, sugere-se que os procedimentos de extração ou digestão alcalina podem ser convenientemente empregados para a determinação de diversos analitos.⁶⁸

⁷⁰ Singh, R.P. *et al.*; *Analytical Chemistry*, 61 (1989) 1924-1927

⁶⁸ Nóbrega, J.A. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 465-495.

2.3. TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS

2.3.1. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem sido aplicada para a determinação de diversos analitos em uma ampla variedade de amostras.⁷¹

Dentre os halogênios, flúor não pode ser determinado pela técnica de ICP-MS tradicional em plasmas de argônio. Somente com espectrômetros de alta resolução é possível a determinação deste elemento,⁷² pois este apresenta um potencial de ionização maior que os demais halogênios, dificultando sua ionização no plasma de argônio. Os valores de potencial encontrados na literatura, constam como flúor (17,14 eV), cloro (13,01 eV), iodo (10,45 eV), Br (11,84 eV) e Ar (15,75 eV). Portanto apenas determinações de Cl, Br e I podem ser normalmente feitas por ICP-MS, obtendo-se baixos LODs.^{53,72}

Nas determinações por ICP-MS, os halogênios podem causar efeito de memória quando utilizado um nebulizador pneumático para introdução da amostra. Entretanto, uma limpeza com solução de hidróxido de amônio 5% é eficiente para eliminar o efeito de memória causado por estes elementos.⁷² Outro fator que dificulta a determinação de halogênios por ICP-MS são as interferências poliatômicas. Estas interferências podem ser causadas pelo gás do plasma, pelo uso de solventes, pela presença de ácidos, tampões e sais, e pela entrada de gases atmosféricos no plasma como O₂ ou N₂. As principais interferências relatadas para os isótopos do F, Cl e Br são: ¹⁹F (³⁸Ar²⁺, ¹H¹⁸O, ¹H₂¹⁶O¹H), ³⁵Cl (¹⁸O¹⁶O¹H), ³⁷Cl (¹H³⁶Ar), ⁷⁹Br (⁴⁰Ar³⁸Ar¹H) e ⁸¹Br (⁴⁰Ar⁴⁰Ar¹H),^{72,73} sendo que estas interferências poliatômicas podem ser reduzidas com o uso de cela de reação ou colisão.⁷⁴

As interferências poliatômicas para o iodo são menos frequentes, visto que não sofrem maiores interferências de espécies derivadas do plasma como os demais halogênios.⁷² Entretanto, também podem ocorrer interferências por outros

⁷¹ Beauchemin, D., *Analytical Chemistry*, 78 (2006) 4111-4136.

⁷² Bu, X. D. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18 (2003) 1443-1451.

⁵³ Pereira, J. S. F. et al., *Chemosphere*, 83 (2011) 281-286.

⁷² Bu, X. D. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18 (2003) 1443-1451.

⁷³ Tan, S. H., Horlick, G., *Applied Spectroscopy*, 40 (1986) 445-460.

⁷⁴ Koppelaar, D. W. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 (2004) 561-570.

elementos. Para a determinação de ^{129}I por ICP-MS, pode ocorrer a interferência do ^{129}Xe em algumas determinações. O ^{129}Xe pode estar presente como contaminante na amostra e no gás argônio e, segundo Izmer e colaboradores⁷⁵, esta interferência pode ser reduzida utilizando cela de colisão com gás O_2 , que proporciona melhor limite de detecção, exatidão e precisão na determinação de ^{129}I .

A ICP-MS é particularmente adequada para a determinação de Br e I principalmente devido ao baixo LOD para estes elementos comparada à outras técnicas.⁷⁶ Pereira e colaboradores⁵³ utilizaram a técnica de ICP-MS para a determinação de Cl, Br e I em amostras de ácidos húmicos decompostas por MIC, comparando os resultados obtidos com o método de IC. O LOD obtido por IC foi 1,2, 2,5, e 4,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cl, Br e I, respectivamente, e o LOD obtido por ICP-MS foi de 1,4, 0,03, 0,002 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Grande parte dos trabalhos que visam à determinação de Cl por ICP-MS utilizam a cela de reação ou colisão devido às interferências presentes para este elemento. Pereira e colaboradores¹² avaliaram a determinação de F, Cl, Br e I em amostras de nanotubos de carbono decompostas por MIC utilizando as técnicas de IC e ICP-MS, sendo que para a determinação de Cl por ICP-MS foi necessário o uso de cela de reação dinâmica com amônia como gás de reação.

Em outro trabalho, foi feita a determinação de Br, Cl e I em amostras de alumina de alta pureza utilizando ICP-MS, monitorando-se os isótopos ^{79}Br , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{127}I . As medidas foram feitas em amostras submetidas a três métodos de preparo de amostras: extração alcalina, MIC e piroidrólise, sendo que para a determinação de $^{35}\text{Cl}^+$, $^{37}\text{Cl}^+$ foi utilizado o modo DRC, com amônia como gás de reação. Os limites de detecção obtidos por ICP-MS para Br, Cl, e I foram 0,01, 2, 0,002 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.⁵⁹

Em estudos envolvendo a determinação de Br e I em amostras geológicas, a ICP-MS tem sido utilizada como ferramenta indispensável devido a sua alta sensibilidade, visto que estes elementos estão presentes em baixas concentrações

⁷⁵ Izmer, A. V. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18 (2003) 1339-1345.

⁷⁶ Antes, F. G. *et al.*, *Microchemical Journal*, 101 (2012) 54-58.

⁵³ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Chemosphere*, 83 (2011) 281-286.

¹² Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 (2010) 1268-1274.

⁵⁹ Hoehne, L., Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2011, 141p.

nestas amostras. Além disso, a técnica tem a vantagem de ser rápida para análises de rotina.^{22,40,42,45,77,78}

2.3.2. Cromatografia de íons

A IC é uma técnica de separação muito versátil para a determinação de ânions e cátions, proporcionando baixos limites de detecção para os elementos. A IC é constituída, basicamente, de uma fase móvel que deve ser compatível com o método de detecção, uma coluna de separação contendo uma fase estacionária adequada para a separação do analito, um supressor químico, e geralmente, um detector de condutividade. O supressor químico é utilizado quando aplicado um detector de condutividade, para suprimir o sinal do eluente e melhorar a detecção do analito.⁷⁹ Normalmente, em cromatografia de cátions os grupos funcionais utilizados nas colunas de separação são grupos de ácido sulfônico, e em cromatografia de ânions são grupos amônio quaternário.⁷⁹

Diversos estudos na literatura relatam a utilização de IC para a determinação dos halogênios F, Cl, Br e I em amostras diversas,^{11,12,53,64} submetidas a diferentes métodos de decomposição. Neste caso, a escolha de uma solução absorvedora adequada é imprescindível para a absorção dos analitos e a compatibilidade com a determinação por IC.^{11,12}

A piroidólise é um método de preparo de amostras eficientemente aplicável para a posterior determinação de halogênios por IC, pois soluções diluídas são obtidas por este método de preparo.²¹ Além disso, soluções absorvedoras levemente alcalinas podem ser utilizadas, com compatibilidade com a tolerância de pH (3 a 12) requerida pela IC.⁷⁹ Dessa forma, a combinação deste método de preparo de

²² Marks, M. A. W., Wenzel, T., *et al.*, *Chemical Geology*, 291 (2012) 241-255.

⁴⁰ Balcone-Boissard, H. *et al.*, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33 (2009) 477-485.

⁴² Chai, J. Y., Muramatsu, Y., *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31 (2007) 143-150.

⁴⁵ Schnetger, B., Muramatsu, Y., *Analyst*, 121 (1996) 1627-1631.

⁷⁷ Michel, A., Villemant, B., *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 27 (2003) 163-171.

⁷⁸ Schnetger, B. *et al.*, *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 22 (1998) 181-186.

⁷⁹ Eith, C. *et al.*, *Práticas em cromatografia de íons – Uma introdução*, Metrohm, 2006, 142p.

¹¹ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 1213 (2008) 249-252.

¹² Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 (2010) 1268-1274.

⁵³ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Chemosphere*, 83 (2011) 281-286.

⁶⁴ Moraes, D. P. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397 (2010) 563-570.

²¹ Jeyakumar, S. *et al.*, *Talanta*, 76 (2008) 1246-1251.

amostra com a cromatografia tem sido amplamente utilizada para a determinação de halogênios em rochas entre outros materiais geológicos.^{23,33,40,41,43,78,80}

Schnetger e Muramatsu⁴⁵, utilizaram a IC para a determinação de F, Cl e Br em amostras geológicas e biológicas decompostas pelo método de preparo de amostras por piroidrólise. A técnica de ICP-MS também foi utilizada para a determinação de Br e I. Para a determinação por IC foi utilizado um detector de condutividade com modo de supressão, para a detecção dos analitos. Neste estudo ainda foram testadas as soluções absorvedoras, água, Na₂SO₃, e o eluente de IC (NaHCO₃ 3 mmol l⁻¹ e Na₂CO₃ 2,4 mmol l⁻¹), sendo que nos resultados por cromatografia, pequenas diferenças foram observadas entre as soluções. Entretanto, para ICP-MS os resultados foram maiores que o recomendado, provavelmente devido à presença de diferentes espécies de iodo na solução. Por isso, foi escolhida a solução de Na₂SO₃, um agente redutor que garante que espécies de iodo estejam na forma de iodeto para a determinação tanto para as medidas por IC como por ICP-MS.⁴⁵ Após o preparo de amostra por piroidrólise, para amostras de referência de rochas, foi feita a determinação de F, Cl e S por IC e Br e I por ICP-MS utilizando como solução absorvedora NaOH, sendo que para a análise cromatográfica foi utilizada coluna aniônica no modo de supressão. Segundo os autores⁷⁷, a combinação de piroidrólise, IC e ICP-MS foi considerada adequada para a análise da solução resultante do preparo de amostras geológicas devido à eficiência de extração do método e a alta sensibilidade das técnicas analíticas.

²³ Hall, G. E. M. *et al.*, *Journal of Geochemical Exploration*, 26 (1986) 177-186.

³³ Evans, K. L. *et al.*, *Analytical Chemistry*, 53 (1981) 925-928.

⁴⁰ Balcone-Boissard, H. *et al.*, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33 (2009) 477-485.

⁴¹ Blackwell, P. A. *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 770 (1997) 93-98.

⁴³ Wang, Q. Y. *et al.*, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34 (2010) 175-183.

⁷⁸ Schnetger, B. *et al.*, *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 22 (1998) 181-186.

⁸⁰ Noguchi, Y. *et al.*, *Analytica Chimica Acta*, 640 (2009) 106-109.

⁴⁵ Schnetger, B., Muramatsu, Y., *Analyst*, 121 (1996) 1627-1631.

⁷⁷ Michel, A., Villemant, B., *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 27 (2003) 163-171.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais, reagentes, equipamentos e procedimentos utilizados no presente trabalho. Também serão apresentados os métodos de preparo de amostra e as técnicas utilizadas para a determinação de halogênios em sulfato de bário. Além disso, serão descritos os parâmetros avaliados na decomposição de sulfato de bário por piroidrólise, para posterior determinação de halogênios por IC e ICP-MS.

3.1. INSTRUMENTAÇÃO

O preparo de amostras de sulfato de bário por piroidrólise foi feito em um forno com aquecimento eletrotérmico (Sanchis, Porto Alegre, Brasil) com controle de temperatura automático, operando à temperatura máxima de 1200 °C. O controle de vazão de ar comprimido utilizado como carreador foi feito através de um fluxômetro *Key Instruments* (2A13, <http://www.keyinstruments.com>, EUA), operando na faixa entre 0,1 e 1,0 l min⁻¹.

Um forno tipo mufla Jung modelo LF0912 (www.jung.com.br, Blumenau – SC, Brasil) operando na temperatura máxima de 1200 °C foi utilizado para a fusão das amostras de sulfato de bário. Para a fusão, também foram utilizados cadinhos de platina.

Para a volatilização dos halogênios da amostra de sulfato de bário por MIC e para a extração alcalina foi utilizado um forno de micro-ondas (Anton Paar, modelo Multiwave 3000, <http://www.anton-paar.com>, Áustria) equipado com oito frascos de quartzo, com capacidade para 80 ml. Com o uso de frascos de quartzo, a temperatura, pressão e potência máximas de trabalho permitidas são de 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente. Para a confecção dos comprimidos das amostras (13 mm de diâmetro) foi utilizada uma prensa hidráulica de aço Specac (Modelo Hydraulic Press 15 ton, Inglaterra) utilizando 2 toneladas por 30 segundos.

A determinação de F, Cl, Br e I foi feita por IC, empregando um cromatógrafo de íons com detector de condutividade, supressão química e supressão de CO₂ (modelo Professional IC 850, Metrohm, Suíça). Para a separação foram utilizadas colunas de troca iônica com grupos amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico), a coluna de separação “A” (Metrosep A supp 5) e coluna de separação “B” (Metrosep A supp 7), ambas com 250 x 4 mm d.i. e 5 µm de diâmetro de partícula e uma coluna guarda contendo o mesmo material de preenchimento que a coluna de troca iônica, com 5 x 4 mm d. i. (Modelo Metrosep A Supp 4/5 Guard, Metrohm). A vazão da bomba que impulsiona a fase móvel foi ajustada em 0,7 ml min⁻¹ cuja concentração é 3,2 mmol l⁻¹ de Na₂CO₃ e 1,0 mmol l⁻¹ de NaHCO₃ para a coluna de separação “A” (Metrosep A supp 5) e Na₂CO₃ 3,6 mmol l⁻¹ para a coluna de separação “B” (Metrosep A supp 7). O fabricante indica para as colunas de separação “A” e “B” uma razão de temperatura de 20 a 60°C, sendo que para as separações, a coluna de separação “A” foi submetida à temperatura de 30°C,

enquanto a coluna de separação “B” foi submetida à temperatura de 45°C, indicada pelo fabricante para separações com a fase móvel indicada.

Para a determinação de Br e I por ICP-MS, o equipamento ELAN DRC II (Perkin Elmer SCIEX <http://perkinelmer.com>, Canadá) foi utilizado. Este equipamento foi equipado com um nebulizador concêntrico, uma câmara de nebulização do tipo ciclônica e uma tocha de quartzo. O plasma foi gerado a partir de argônio de alta pureza (99,996%) (White Martins Praxiar, <http://www.whitemartins.com.br>, Brasil) e os parâmetros instrumentais foram otimizados de acordo com o fabricante.⁸¹ Na Tabela 1 são mostrados os parâmetros utilizados para a determinação de Br e I por ICP-MS.

Tabela 1. Parâmetros operacionais para a determinação de Br e I por ICP-MS.

Parâmetro	
<i>Auto lens (V)</i>	Off
<i>Dwell time (ms)</i>	50
Isótopos monitorados (m/z)	⁷⁹ Br, ¹²⁷ I
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1400
Vazão de gás auxiliar (l min ⁻¹)	1,2
Vazão do gás nebulizador (l min ⁻¹)	1,06
Vazão do gás principal (l min ⁻¹)	15

Para a determinação de bário nas amostras de sulfato de bário, foi utilizado o equipamento de ICP OES, modelo Optima 4300 DV com vista axial (Perkin Elmer, Shelton, USA), equipado com um nebulizador tipo concêntrico e uma câmara ciclônica. As condições de operação foram potência do gerador de radiofrequência de 1400 W, vazão do gás principal de 15 l min⁻¹, vazão do gás nebulizador de 0,7 l min⁻¹, e vazão do gás auxiliar de 0,2 l min⁻¹. A linha espectral selecionada para o bário foi de 233,527 nm. Também foram utilizados um aquecedor e agitador magnético (Velp Científica, modelo ARE, <http://www.instrulab.com.br>, Brasil), balança analítica digital (Modelo AY220, Shimadzu, <http://www.shimadzu.com>, Japão) com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g, estufa convencional

⁸¹ PerkinElmer-SCIEX, Elan Version 3.0, Software Guide, 1009620 A, Canadá, 2003.

com circulação de ar Nova Ética (modelo 400/2ND, <http://novaetica.com.br>, Brasil) e centrífuga de bancada modelo NT 810, (Novatécnica Equipamentos de Laboratórios, www.novatecnica.com.br, Brasil), com velocidade máxima de 5000 rpm.

Para a extração assistida por ultrassom, foi utilizado um banho de ultrassom da marca Elmasonic, modelo P120H, com frequência de 37 e 80 kHz, potência máxima de 1130 W, com ajuste de temperatura de 30 a 80 °C (www.elma-ultrasonic.com, Alemanha). O mesmo foi utilizado para a limpeza de alguns materiais.

A composição dos resíduos da piroidrólise de sulfato de bário e V_2O_5 foi avaliada utilizando um equipamento de difração de raios-X em pó (marca Bruker, modelo X8-Advance, com tubo de cobre e radiação $K\alpha = 1,540598 \text{ \AA}$ e uso de filtro de Ni ou espelho de Göbel) do Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM), Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Outros materiais de laboratório em geral como vidraria e frascos de polipropileno para armazenamento das soluções e das amostras foram amplamente utilizados.

3.2. REAGENTES E AMOSTRA

Para o preparo das soluções, utilizou-se água previamente destilada, desionizada em coluna de troca iônica convencional (condutividade máxima de $0,6 \mu\text{S cm}^{-1}$), sendo purificada em um sistema Milli-Q[®] (Millipore) com resistividade final de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

Os padrões de calibração dos instrumentos IC e ICP-MS foram preparados a partir dos sais NaF, KBr, NaCl, e KI (Merck), dissolvidos em água. As soluções de referência foram diluídas a partir da solução estoque para concentrações na faixa de 10 a $1000 \mu\text{g l}^{-1}$. Para o ICP OES os padrões foram feitos a partir de uma solução estoque multielementar SCP33MS (PlasmaCAL) para concentrações entre 1 e $100 \mu\text{g l}^{-1}$ em HNO_3 5% (v/v).

Para a descontaminação, as vidrarias foram imersas em HNO_3 10% (v/v) por, no mínimo, 24 h, sendo posteriormente lavadas com água.

No sistema de decomposição por piroidrólise foi utilizado o reagente V_2O_5 como acelerador de reação de piroidrólise juntamente com a amostra de sulfato de

bário. O V_2O_5 foi preparado através do aquecimento de NH_4VO_3 (Merck) em temperatura de 500 a 550 °C por 4 h em forno tipo mufla. A solução NH_4OH 100 mmol l^{-1} (v/v) (preparado a partir de NH_3 25%, 0,91 kg l^{-1}) foi utilizada como solução absorvedora. Esta solução também foi utilizada como meio extrator dos halogênios em sulfato de bário.

Para a decomposição por fusão das amostras de sulfato de bário, Na_2CO_3 (Merck) foi utilizado como fundente.

Para a decomposição por MIC, NH_4NO_3 P.A. (Merck) foi utilizado como iniciador de combustão, na forma de uma solução 6 mol l^{-1} , preparada a partir da dissolução do sal em água. Papel filtro com baixo teor de cinzas previamente descontaminado foi utilizado na base do suporte do sistema de combustão do sistema MIC. O NH_4OH 100 mmol l^{-1} foi utilizado como solução absorvedora para este método. Para auxiliar na combustão de sulfato de bário, celulose microcristalina (Galena, <http://www.galena.com.br>, Brasil) descontaminada foi utilizada.

Alguns materiais foram descontaminados com uso de álcool etílico absoluto P.A. (Vetec, <http://www.vetecquimica.com.br>, Brasil) e água, e, posteriormente, secos em capela de fluxo laminar (Veco, modelo CFLH 12, <http://www.veco.com.br>, Brasil).

Para a determinação de halogênios por IC, foi utilizada uma solução de Na_2CO_3 3,2 mmol l^{-1} e $NaHCO_3$ 1,0 mmol l^{-1} como fase móvel, com vazão de 0,7 ml min^{-1} e H_2SO_4 50 mmol l^{-1} foi utilizado para a regeneração da coluna supressora.

O sulfato de bário P.A. (Grupo Química) com diâmetro médio de partícula de 500 μm foi utilizado como amostra nos experimentos para determinação de F, Cl, Br e I.

3.3. OUTROS MATERIAIS

Os materiais de quartzo (tubos e suportes) utilizados no sistema de piroidrólise e MIC foram confeccionados pelo Laboratório de Hialotecnica do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

Os resultados foram avaliados como uso do programa de estatística Graph Pad, Inc. (instat 2.1). As médias dos resultados foram comparadas através do teste t de Student ao nível de 95% de confiança ($p < 0,05$). A comparação de três ou mais

médias foi feita através da análise de variância (ANOVA), para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), com o teste Tukey-Kramer.

3.4. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1. Piroidrólise

O sistema de piroidrólise aplicado neste estudo (Figura 5) foi utilizado anteriormente em outros trabalhos.^{44,76,82}

Para a piroidrólise, foram pesados 300 mg de amostra de sulfato de bário em um suporte de alumina na forma de barqueta, o qual foi introduzido no tubo reator de alumina posicionado dentro do forno de aquecimento eletrotérmico.

Durante a decomposição da amostra, o ar comprimido foi utilizado a uma vazão de $0,2 \text{ l min}^{-1}$ para carrear o vapor contendo os analitos, assim como um fluxo constante de água foi introduzido no reator durante a piroidrólise com o auxílio de uma bomba peristáltica com uma vazão de $1,00 \text{ ml min}^{-1}$. Um condensador foi utilizado para a condensação do vapor e para direcionar os analitos para um frasco de polipropileno contendo 10 ml de solução absorvedora $\text{NH}_4\text{OH } 100 \text{ mmol l}^{-1}$, conectada logo abaixo do condensador, como mostrado na Figura 5. O forno de aquecimento foi ligado para proceder a piroidrólise por 20 minutos na temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

⁴⁴ Taflick, T. *et al.*, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23 (2012) 488-495.

⁷⁶ Antes, F. G. *et al.*, *Microchemical Journal*, 101 (2012) 54-58.

⁸² Antes, F. G. *et al.*, *Quimica Nova*, 33 (2010) 1130-1134.

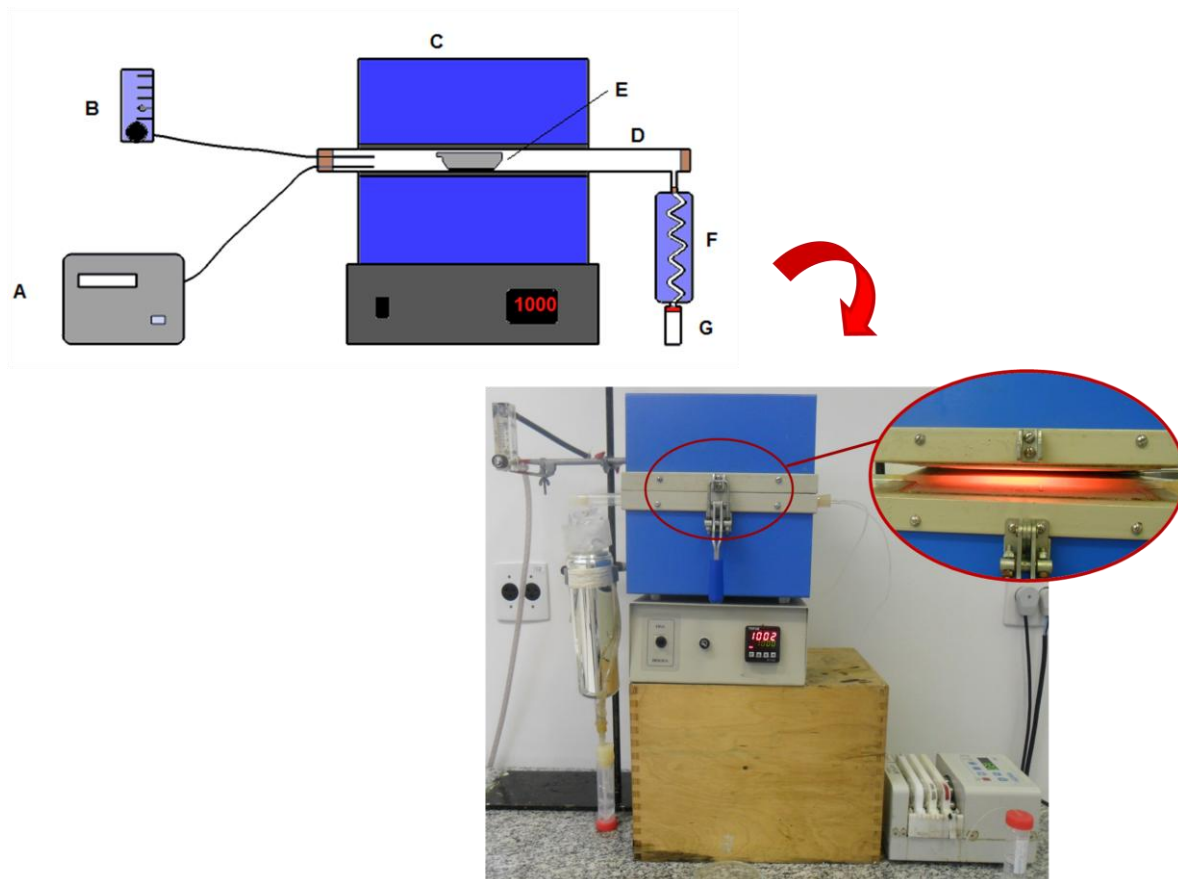


Figura 5: Sistema de piroidrólise utilizado para a decomposição de sulfato de bário: A) bomba peristáltica utilizada para introduzir água no sistema; B) fluxômetro de ar comprimido; C) forno de aquecimento eletrotérmico e controlador de temperatura; D) tubo reator de quartzo; E) suporte de amostra na forma de barqueta feito em alumina; F) frasco condensador com serpentina de vidro; G) frasco coletor.

O tubo reator de quartzo, com cerca de 38 cm de comprimento é fechado em ambas as extremidades com uma rolha de silicone. Em uma das extremidades é introduzido o suporte da amostra, o ar comprimido e a água na forma de aerossol. A outra extremidade do tubo é conectada ao condensador através de uma conexão de PTFE que transporta o vapor do tubo reator de quartzo para o condensador e após para o frasco de polipropileno contendo a solução absorvedora (Figura 5).

Após o término do tempo de decomposição da amostra o forno eletrotérmico foi desligado, o frasco de polipropileno foi retirado do sistema e o volume da solução foi aferido a 30 ml para posterior análise por IC e ICP-MS.

Ao final de cada experimento por piroidrólise, o forno de aquecimento eletrotérmico é resfriado até temperatura de aproximadamente 200 °C com auxílio

de ar comprimido, para proceder as decomposições subseqüentes. Os suportes de alumina utilizados são lavados com álcool e água, secos com ar comprimido e descontaminados no sistema de piroidrólise com a passagem de água e NH_4OH 50 mmol l^{-1} para serem utilizados posteriormente.

Neste trabalho foram otimizados os seguintes parâmetros do sistema de piroidrólise: massa de amostra, uso de acelerador, temperatura utilizada para a piroidrólise, vazão de água necessária para a piroidrólise, e tempo de aquecimento.

3.4.1.1. Avaliação da massa de amostra

Para avaliar a massa de amostra adequada para a posterior determinação de halogênios, a condição inicial utilizada foi a temperatura de 1000 °C para a piroidrólise por 30 minutos, com vazão de água de 0,75 ml min^{-1} , vazão de ar de 200 ml min^{-1} , e NH_4OH 100 mmol l^{-1} como solução absorvedora. Neste caso, as massas de 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg de sulfato de bário foram avaliadas.

3.4.1.2. Avaliação do uso de acelerador

Para avaliar a necessidade do uso ou não de um acelerador para a liberação dos analitos, o V_2O_5 foi empregado pesando-se uma massa igual a massa de amostra otimizada no teste anterior. Para isto, o tempo de piroidrólise foi reduzido para 15 minutos a fim de avaliar a possível vantagem do uso do acelerador, sendo que as demais condições utilizadas para este teste foram mantidas.

3.4.1.3. Avaliação da temperatura de liberação dos halogênios

A avaliação da temperatura de liberação dos analitos foi feita nas temperaturas de 800, 950, 1000, 1050 e 1100 °C, empregando as condições avaliadas nos testes anteriores.

3.4.1.4. Avaliação da vazão de água

As vazões 0,5, 0,75 e 1,0 ml min⁻¹ foram testadas para avaliar o efeito do volume de água na volatilização dos halogênios na piroidrólise, segundo as condições preestabelecidas.

3.4.1.5. Avaliação do tempo de aquecimento do reator

O tempo de aquecimento foi avaliado a partir do momento que a temperatura desejada foi atingida, sendo que o tempo de reação nesta temperatura foi testado em 5, 10, 15, 20 e 25 minutos.

3.4.1.6. Ensaio de recuperação para a liberação de F, Cl, Br e I por piroidrólise

Após a escolha dos parâmetros da piroidrólise avaliados anteriormente, a eficiência da piroidrólise para a liberação de F, Cl, Br e I foi avaliada através do ensaio de recuperação destes analitos. Para isto, soluções de referência foram adicionadas sobre a amostra sólida pesada no suporte de alumina, antes de serem submetidas à piroidrólise, de modo a aumentar a concentração original nas amostras o equivalente a 7 µg g⁻¹ de F, 1400 µg g⁻¹ de Cl e 11,6 µg g⁻¹ de Br e I. As concentrações de cada elemento adicionadas foram escolhidas considerando a concentração destes elementos já presentes na amostra e a diluição adotada para cada halogênio. Após a piroidrólise, as amostras foram analisadas por IC para a determinação de F e Cl e por ICP-MS para a determinação de Br e I.

3.4.1.7. Uso de CRM para avaliar a exatidão do método de piroidrólise

Em vista da falta de CRM de sulfato de bário ou de matriz semelhante, o CRM de sedimento marinho, MESS-1, com valor certificado para Cl (8200 ± 700 µg g⁻¹), entre outros elementos, foi escolhido para avaliar a exatidão do método proposto. Cabe salientar que, dentre os halogênios, apenas Cl está presente neste CRM.

3.4.2. Decomposição por fusão alcalina

O método de fusão empregado foi adaptado de Shimizu e colaboradores⁵¹. Para a fusão, cerca de 300 mg de sulfato de bário foram pesados e misturados com 900 mg de Na₂CO₃. A mistura foi colocada em cadinho de platina previamente descontaminado em forno tipo mufla por 2 h a 1000 °C. O cadinho contendo a mistura foi introduzido na mufla, para proceder a fusão alcalina por 40 minutos na temperatura de 950 °C. Os brancos foram feitos com 900 mg de Na₂CO₃. Após a fusão, os cadinhos foram retirados da mufla, foram adicionados 5 ml de água e os cadinhos foram colocados em uma chapa de aquecimento na temperatura de 80 °C para a solubilização dos resíduos da fusão. Para isso, a solução foi agitada com um bastão de vidro para facilitar a remoção dos resíduos sólidos do cadinho. Todo o conteúdo da solução do cadinho foi transferido para frasco de polipropileno, e a solução foi aferida a 40 ml. Para a posterior determinação dos halogênios, a solução da amostra foi centrifugada, devido à grande quantidade de partículas em suspensão, o sobrenadante foi retirado e analisado por IC para a determinação de F e Cl por IC. As amostras foram diluídas num fator de 20 para a determinação de Cl. O pH final da solução da amostra foi de 13, por isso os brancos e amostras foram diluídos num fator de 2 para a determinação de F.

3.4.3. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas

Para a volatilização dos halogênios das amostras por combustão iniciada por micro-ondas, os frascos com os suportes foram descontaminados uma vez com 6 ml de HNO₃ concentrado e uma vez com 6 ml água utilizando um programa de descontaminação em forno de micro-ondas. Demais materiais como pinças, espátulas e vidrarias foram descontaminadas com álcool e água, e secas com ar comprimido para evitar a contaminação na determinação de halogênios.

Para a posterior determinação de halogênios, os papéis filtro utilizados na queima da amostra foram descontaminados em banho ultrassônico. Os papéis foram colocados em um béquer contendo etanol e submetidos ao ultrassom por 60 min.

⁵¹ Shimizu, K. *et al.*, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30 (2006) 121-129.

Após, os papéis foram imersos neste recipiente com água e submetidos, novamente, ao ultrassom por 60 min. Em seguida, os papéis foram lavados com água purificada e secos em capela de fluxo laminar.

Os comprimidos das amostras foram confeccionados com uma prensa hidráulica. Dessa forma, foram pesadas diferentes massas de amostra de sulfato de bário com 500 mg de celulose microcristalina de grau farmacêutico, em papel filtro, e submetidas a prensa por 30 segundos a 2 toneladas. Os brancos foram feitos com comprimidos de 500 mg de celulose microcristalina. A celulose microcristalina foi descontaminada com álcool etílico absoluto em chapa de aquecimento na temperatura de 100 °C por 12 h, sendo posteriormente feitas sucessivas lavagens para a retirada do álcool e, em seguida, a celulose foi descontaminada com água em chapa de aquecimento na mesma temperatura por mais 12 h. Após a descontaminação, foi feita a secagem da celulose descontaminada em estufa.

Os comprimidos foram colocados acima de um disco de papel filtro (1,9 mm) umedecido com 50 µl de NH_4NO_3 6 mol l⁻¹ no suporte de quartzo que é posicionado dentro dos frascos. Nestes frascos são adicionados 6 ml de NH_4OH 100 mmol l⁻¹, utilizada como solução absorvedora. Os frascos foram fixados em um rotor e pressurizados a 20 bar com O_2 , sendo posteriormente colocados na cavidade do forno de micro-ondas (Figura 6) para o programa de aquecimento como mostrado na Tabela 2.



Figura 6. Forno de micro-ondas e rotor utilizados para o procedimento de decomposição de sulfato de bário.

Para a absorção dos analitos após a combustão, uma etapa de refluxo adicional pode ser aplicada.⁶⁰

Tabela 2. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por MIC (adaptado de Pereira)⁸³

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Tempo de Permanência (min)	Exaustão
1	1400	0	5	1
2*	0	0	20	2

Taxa de aumento de pressão: 3,0 bar s⁻¹, Pressão máxima: 80 bar.

*etapa de resfriamento

A determinação de F, Cl, Br e I foi feita utilizando as técnicas de IC e ICP-MS, sendo que estes resultados foram comparados com os resultados do método de piroidrólise.

3.4.4. Extração alcalina com aquecimento por micro-ondas

Com relação à solução extratora, a mesma solução empregada para a absorção dos halogênios por piroidrólise (NH₄OH 100 mmol l⁻¹) foi utilizada para avaliar a extração dos halogênios.

A extração alcalina foi feita com aquecimento por micro-ondas, empregando 1400 W de potência por 30 minutos para a extração dos halogênios, e após, 20 minutos de resfriamento. Para isto, 500 mg de sulfato de bário foram pesados e adicionados nos frascos, juntamente com 10 ml de NH₄OH 100 mmol l⁻¹. Em seguida, os frascos foram fechados e introduzidos no forno de micro-ondas (Figura 6) para serem submetidos ao programa de aquecimento. Após a extração, as soluções da amostra foram transferidas para frascos de polipropileno e aferidas a 35 ml. Para a determinação dos halogênios, as amostras foram centrifugadas, devido à presença de partículas em suspensão, e o sobrenadante coletado. As amostras foram analisadas sem diluição para a determinação de F e diluídas 20 vezes para a determinação de Cl por IC.

⁶⁰ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 64 (2009) 554-558.

⁸³ Pereira, J. S. F., *Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007, 130p.*

3.4.5. Extração dos halogênios em água

O procedimento de extração em água foi adaptado de Pavlík⁸⁴. Desta forma, 500 mg de sulfato de bário foram pesados e colocados em frascos de polipropileno. A eles foram adicionados 35 ml de água na temperatura de 90 °C, que se manteve nesta temperatura nos primeiros minutos, posteriormente retornando à temperatura ambiente. Os frascos foram agitados manualmente por 2 minutos logo após o preparo e 10 e 30 minutos, 1, 2, 4, 8, 10 e 24 h após o preparo, com duração de 30 segundos. Após, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi coletado para a posterior determinação de F e Cl por IC, e Br e I por ICP-MS. As amostras foram analisadas sem diluição para a determinação de F e diluídas num fator de 20 para a determinação de Cl.

A fim de avaliar a eficiência do uso de uma solução alcalina na extração dos halogênios com agitação manual, as amostras foram submetidas ao mesmo procedimento descrito anteriormente, utilizando-se solução de NH_4OH 100 mmol l^{-1} ao invés de água para a extração dos halogênios, sob as mesmas condições. F e Cl foram determinados por IC, e Br e I por ICP-MS, para a avaliação dos resultados.

3.4.6. Extração dos halogênios assistida por ultrassom

A extração assistida por ultrassom foi feita em banho de ultrassom, com frequência de 37 kHz, com duração de 1 h. Para isto, 500 mg de sulfato de bário foram pesados e colocados em frascos de polipropileno. Em seguida foram adicionados 35 ml de água inicialmente na temperatura de 90°C retornando a temperatura ambiente após alguns minutos. Após este procedimento, os frascos contendo as soluções da amostra foram agitados manualmente por 2 minutos, e posteriormente colocados em banho de ultrassom por 1 h para a extração. Após a extração assistida por ultrassom, as soluções foram centrifugadas e o sobrenadante coletado para a determinação de F e Cl por IC, e Br e I por ICP-MS. Como descrito no item 3.4.5, uma solução de NH_4OH 100 mmol l^{-1} também foi empregada como meio extrator para avaliar a eficiência de extração com uma solução alcalina, sob as

⁸⁴ Pavlík, V., *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 895-906.

mesmas condições empregadas com o uso da água. Posteriormente, os resultados foram avaliados.

3.4.7. Comparação dos resultados obtidos pelos diferentes métodos de preparo de amostra

Os resultados de F, Cl, Br e I nas amostras de sulfato de bário, obtidos através dos métodos de piroidrólise, fusão, MIC, extração alcalina, extração com água e extração assistida por ultrassom foram comparados após as medidas por IC e ICP-MS, como demonstrado no fluxograma na Figura 7.

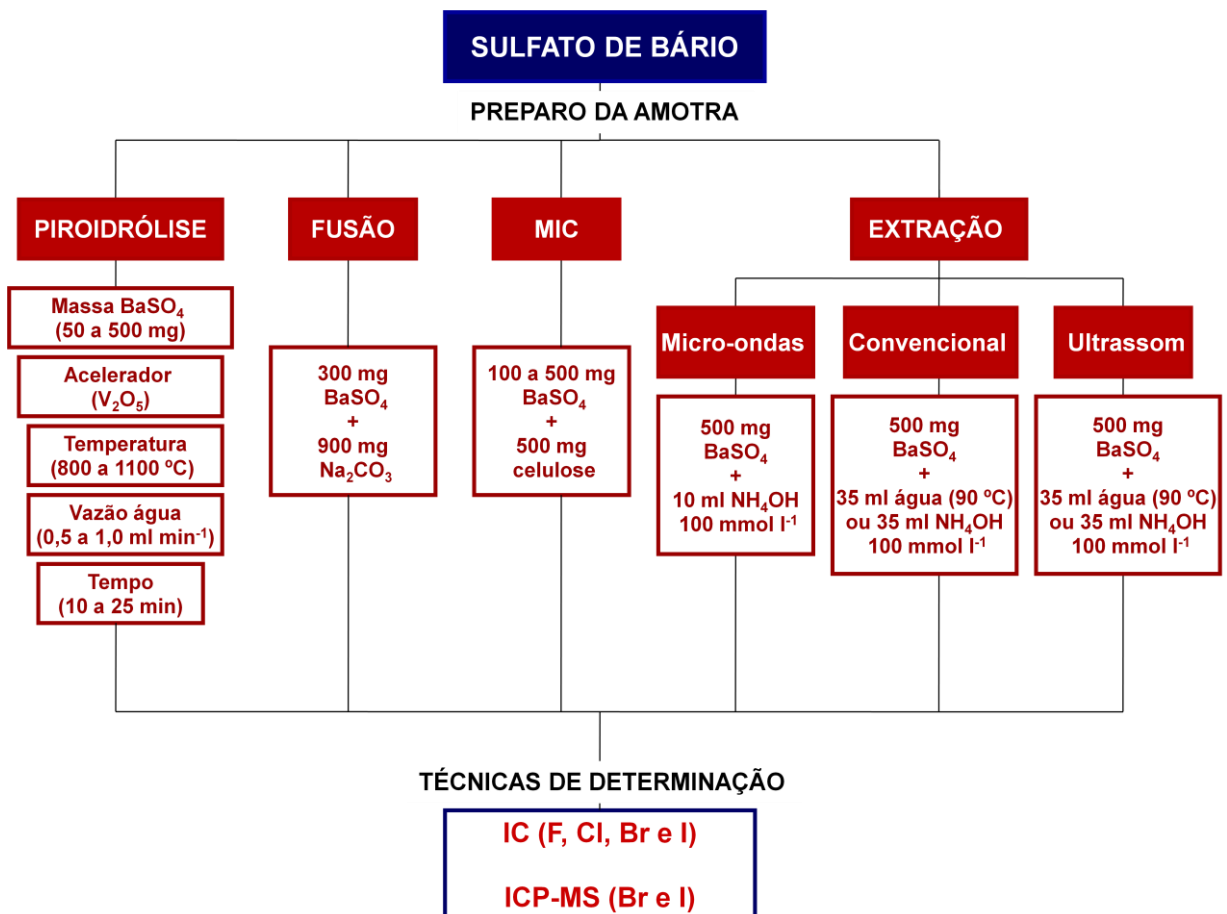


Figura 7: Fluxograma dos métodos utilizados para a decomposição de sulfato de bário e as técnicas utilizadas para a determinação dos halogênios.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à aplicação da piroidrólise para a posterior determinação de F, Cl, Br e I por IC e ICP-MS. Também serão apresentados os resultados envolvendo o pré-tratamento de sulfato de bário por fusão, combustão iniciada por micro-ondas, extração alcalina, extração dos halogênios com água e extração assistida por ultrassom.

Em vista da falta de amostras de sulfato de bário com valores certificados ou CRM com matriz semelhante, foram feitos ensaios de recuperação dos halogênios para avaliação da exatidão, além do uso do CRM MESS-1. Adicionalmente, foi feita a comparação dos resultados obtidos por piroidrólise com os resultados dos métodos de preparo de amostras descritos anteriormente.

4.1. AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE PIRODRÓLISE

As condições de operação aplicadas neste trabalho foram baseadas em trabalhos anteriormente desenvolvidos.^{76,82} A vazão de ar comprimido e a solução absorvedora empregadas neste trabalho foram consideradas adequadas para a volatilização dos halogênios.^{44,59,76} Por isto, neste trabalho, 200 ml min⁻¹ de ar comprimido e NH₄OH 100 mmol l⁻¹ foram fixados para a avaliação dos demais parâmetros da piroidrólise.

Desta forma, para estabelecer uma condição em que os halogênios fossem volatilizados quantitativamente da amostra de sulfato de bário por piroidrólise, os seguintes parâmetros foram avaliados: massa de amostra, uso de acelerador, temperatura, vazão de água e tempo de piroidrólise, os quais serão descritos posteriormente.

4.1.1. Avaliação da massa de amostra

Primeiramente, para avaliar o comportamento da liberação dos halogênios da amostra de sulfato de bário, foram feitos testes empregando massas de 100 e 500 mg mantendo o aquecimento à 1000 °C por 60 min. Neste caso, utilizou-se como solução absorvedora NH₄OH 100 mmol l⁻¹, vazão de água de 0,75 ml min⁻¹ e vazão de ar de 200 ml min⁻¹. Após a decomposição, as amostras foram aferidas a 40 ml e analisadas por IC e ICP-MS.

Com relação ao flúor, como esperado, resultados mais precisos foram obtidos com a massa de 500 mg obtendo-se 6,57 ± 0,04 µg g⁻¹, comparados aos resultados obtidos empregando 100 mg (6,38 ± 0,53 µg g⁻¹) (Figura 8a), uma vez que existe baixa concentração de flúor na amostra, e massas maiores foram necessárias para melhorar o LOD e a precisão dos resultados. Por outro lado, na Figura 8b é mostrado que, para a massa de 500 mg, a concentração de Cl foi de 1937 ± 145 µg g⁻¹, enquanto que com a massa de 100 mg a concentração de Cl foi de 2085 ± 63

⁷⁶ Antes, F. G. et al., *Microchemical Journal*, 101 (2012) 54-58.

⁸² Antes, F. G. et al., *Química Nova*, 33 (2010) 1130-1134.

⁴⁴ Taflick, T. et al., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23 (2012) 488-495.

⁵⁹ Hoehne, L., Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2011, 141p.

$\mu\text{g g}^{-1}$. Além disso, analisando-se os brancos entre as replicatas da amostra (500 mg), observou-se uma concentração relativamente alta de cloro ($215 \mu\text{g l}^{-1}$), indicando que este elemento estava permanecendo no sistema, causando efeitos de memória. Entretanto, em relação à massa de 100 mg, a concentração de Cl dos brancos entre as replicatas da amostra foi relativamente baixa ($42 \mu\text{g l}^{-1}$) e os resultados foram mais precisos (Figura 8b), sugerindo que o Cl estava sendo completamente liberado da matriz da amostra.

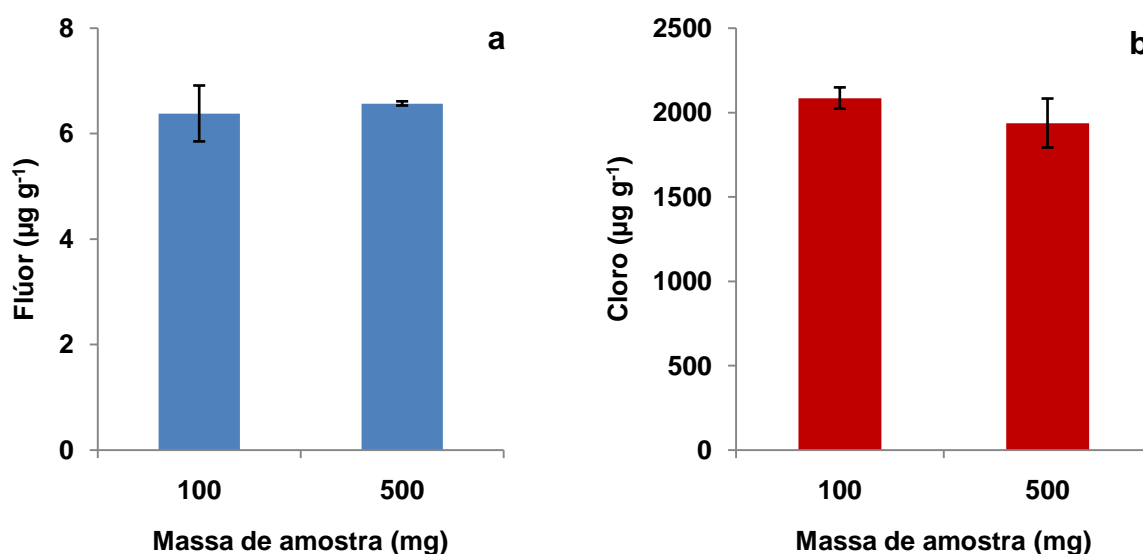


Figura 8: Resultados para a) F e b) Cl obtidos pela piroidrólise de 100 e 500 mg de sulfato de bário nas seguintes condições: temperatura: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo: 60 min, vazão de ar: 200 ml min^{-1} , vazão de água: $0,75 \text{ ml min}^{-1}$, solução absorvedora NH_4OH 100 mmol l^{-1} ($n = 3$).

Bromo e I não foram determinados por IC devido aos valores estarem abaixo do LOD ($0,330 \mu\text{g g}^{-1}$ para Br e $0,380 \mu\text{g g}^{-1}$ para I) e devido à interferências na determinação destes elementos, descritas posteriormente. Como observado na Figura 9a, ocorreu a sobreposição de sinais no mesmo tempo de retenção do Br, utilizando-se a coluna de separação “A”. O motivo não foi identificado, mas esta sobreposição foi eliminada utilizando-se outra coluna, a coluna de separação “B”, como demonstrado na Figura 9b. Nas Figuras 9a e 9b estão demonstrados os perfis dos cromatogramas obtidos, no qual a linha 1, representa o sinal do padrão de F, Cl, Br e I, sobreposto à amostra de sulfato de bário decomposta por piroidrólise,

representada pela linha 2, destacando-se que a mesma amostra foi analisada pelas duas colunas.

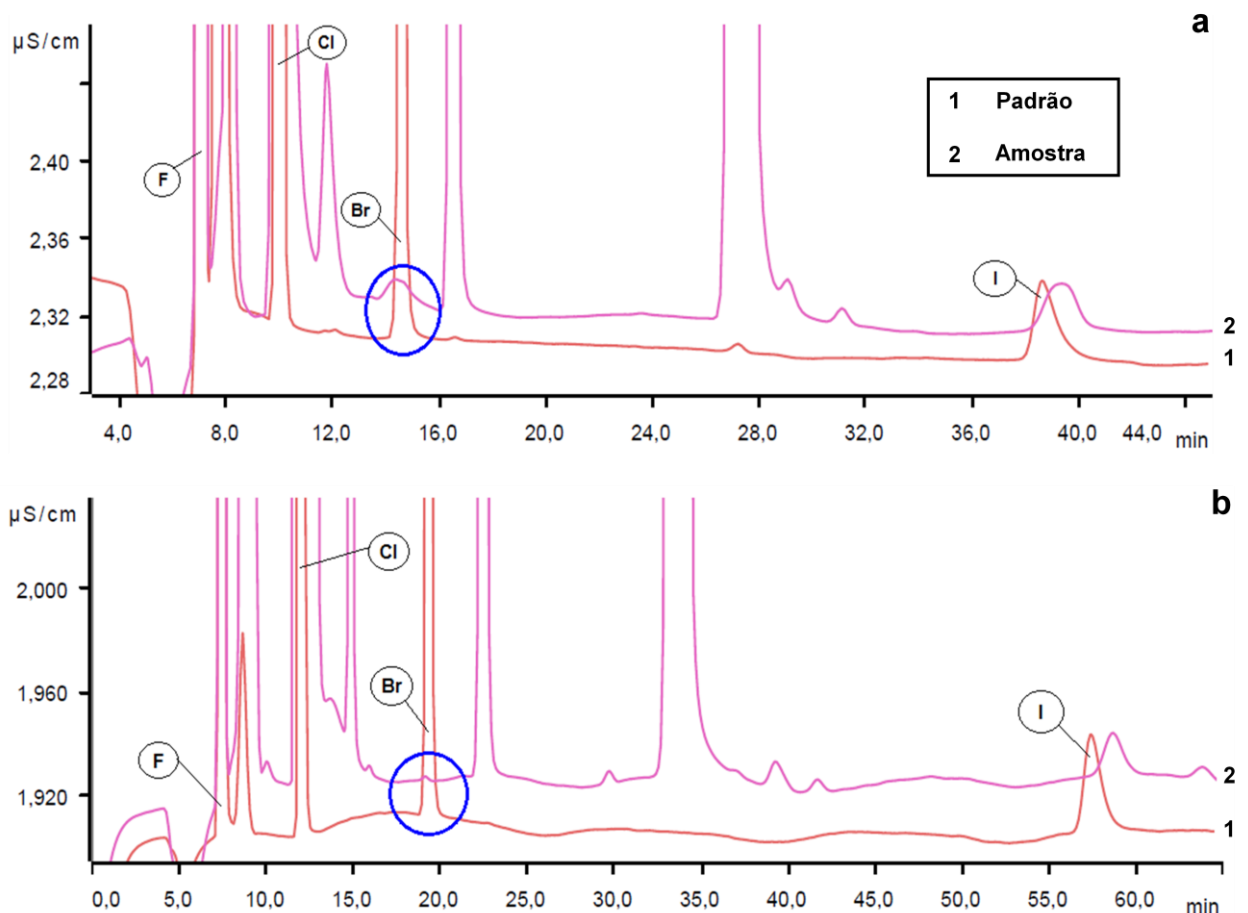


Figura 9: Perfil dos cromatogramas de separação dos halogênios com uma amostra e um padrão sobrepostos utilizando a) coluna de separação "A" e b) coluna de separação "B".

Com o uso da coluna de separação "B" foi possível a determinação de Br livre de interferência, como pode ser visualizado na Figura 9b. Cabe destacar que a coluna de separação "A" utiliza como fase móvel uma solução contendo Na_2CO_3 e NaHCO_3 e a coluna foi submetida à temperatura de 30 °C durante as análises, enquanto para a coluna de separação "B" a fase móvel é uma solução de Na_2CO_3 e a coluna foi mantida à 45 °C durante as análises. Neste caso, a utilização da coluna de separação "B", possibilitou a determinação de Br sem interferências. Isto pode ter ocorrido devido ao número e tipo de ligações cruzadas presentes nos polímeros do substrato desta coluna, cujas especificações são restritas, que favoreceram a separação dos íons.

Entretanto, mesmo empregando a coluna de separação “B”, este procedimento não foi eficiente para a eliminação da interferência sobre a determinação de iodo. Desta forma, somente a ICP-MS foi utilizada para a determinação deste elemento. Todavia, os resultados para Br e I determinados por ICP-MS ficaram abaixo do limite de quantificação (LOQ) por ICP-MS ($0,150 \mu\text{g g}^{-1}$ para Br e $0,086 \mu\text{g g}^{-1}$ para I). Por isso, neste trabalho estes elementos não foram monitorados nas avaliações dos parâmetros da piroidrólise.

Partindo dos resultados obtidos anteriormente, para avaliar o efeito da massa de amostra na volatilização de F e Cl, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg de sulfato de bário foram submetidos à piroidrólise nas seguintes condições: temperatura de 1000°C por 30 minutos, vazão de ar de 200 ml min^{-1} , vazão de água de $0,75 \text{ ml min}^{-1}$ e solução absorvedora $\text{NH}_4\text{OH } 100 \text{ mmol l}^{-1}$. Neste caso, a duração de piroidrólise foi reduzida para 30 minutos, pois é sugerido que este tempo é suficiente para a liberação dos halogênios nesta condição avaliada. Após a decomposição, as soluções foram aferidas a 40 ml e, posteriormente, analisadas por IC para a determinação de F e Cl.

Nas Figuras 10a e 10b, estão representados os resultados obtidos com as diferentes massas de sulfato de bário para F e Cl, respectivamente. Aplicando-se análise estatística (ANOVA, $p < 0,05$), não houve diferença significativa entre os resultados para cada elemento. Entretanto, para o F (Figura 10a), o desvio padrão relativo diminuiu com o aumento da massa de amostra ($\text{RSD} < 3\%$), pois este elemento está em baixa concentração. Com relação ao cloro (Figura 10b), o emprego de massas menores como 50 e 100 mg levaram a obtenção de resultados melhores, em vista da alta concentração deste elemento na amostra, e ao possível efeito de memória causado por este elemento utilizando massas maiores.

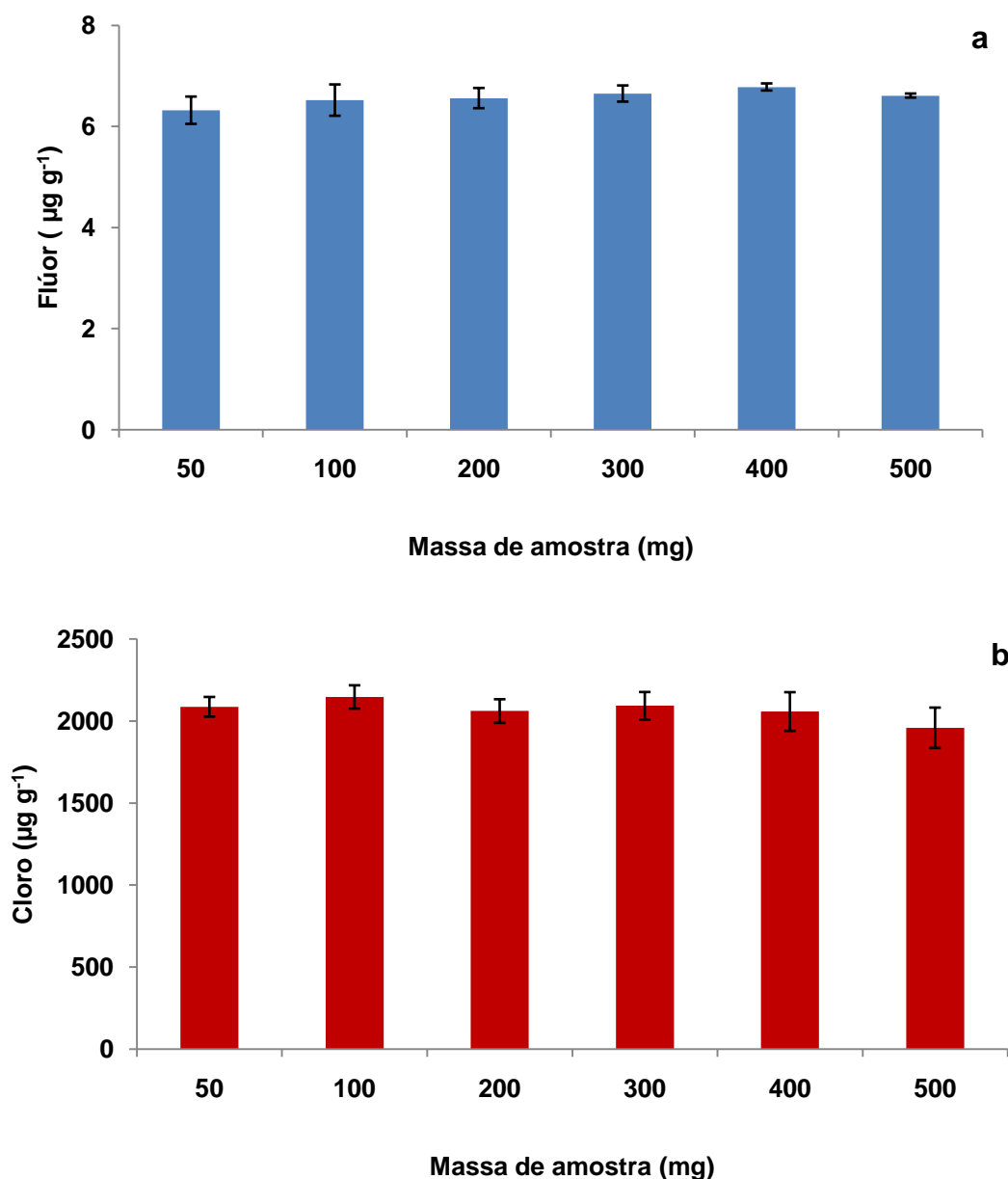


Figura 10: Avaliação da massa de sulfato de bário na liberação de a) flúor e b) cloro de sulfato de bário nas seguintes condições de piroidólise: temperatura: 1000 °C, tempo de reação: 30 min, vazão de ar: 200 ml min⁻¹, vazão de água: 0,75 ml min⁻¹, solução absorvedora NH₄OH 100 mmol l⁻¹ (n = 3).

Com relação aos resultados apresentados na Figura 10b, constatou-se que para massas maiores que 300 mg o RSD para Cl foi maior que 7%, possivelmente devido aos efeitos de memória causados por este elemento. Já para F (Figura 10a), massas de amostra menores ou iguais a 200 mg não foram adequadas devido à baixa concentração deste elemento em solução. A partir disso, a massa de 300 mg

foi escolhida para continuar as avaliações dos parâmetros da piroidrólise para a posterior determinação simultânea de F e Cl em sulfato de bário.

4.1.2. Avaliação do uso de acelerador

A volatilização quantitativa dos halogênios nem sempre ocorre com facilidade durante a decomposição de alguns tipos de amostra por piroidrólise. Dressler e colaboradores³⁴ avaliaram a volatilização de F em diferentes tipos de amostra e constataram que dentre elas, amostras inorgânicas necessitaram do uso de um acelerador de reação para que a completa volatilização dos halogênios ocorresse.

Na literatura, diferentes óxidos são utilizados como aceleradores. Dentre eles, o óxido mais empregado em trabalhos relatados na literatura é o V_2O_5 , que funde à temperatura de aproximadamente 675 °C favorecendo sua reatividade com a amostra.⁸⁵

Neste sentido, para avaliar a necessidade de uso de um acelerador na volatilização de F e Cl, 300 mg de sulfato de bário foram misturados com 300 mg de V_2O_5 em um suporte de alumina e submetidos à piroidrólise na temperatura de 1000 °C por um tempo de 15 minutos com as demais condições utilizadas anteriormente, descritas no item 4.1.1. Para comparação, 300 mg de sulfato de bário sem o uso de acelerador foram submetidos à piroidrólise nas mesmas condições. Neste caso, o tempo de reação foi reduzido para 15 minutos para avaliar o efeito do V_2O_5 na facilidade de liberação dos halogênios.

Os resultados obtidos para F e Cl sem acelerador foram de $6,20 \pm 0,14 \mu\text{g g}^{-1}$ e de $2075 \pm 45 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, enquanto que com o uso de V_2O_5 , foram de $4,9 \pm 0,37 \mu\text{g g}^{-1}$ e $1714 \pm 178 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Neste caso, houve diferença significativa entre ambos os testes (teste t-Student, $p < 0,05$), como mostrado nas Figuras 11a e 11b.

³⁴ Dressler, V. L. *et al.*, *Analytica Chimica Acta*, 466 (2002) 117-123.

⁸⁵ Nebesar, B., *Talanta*, 25 (1978) 185-194.

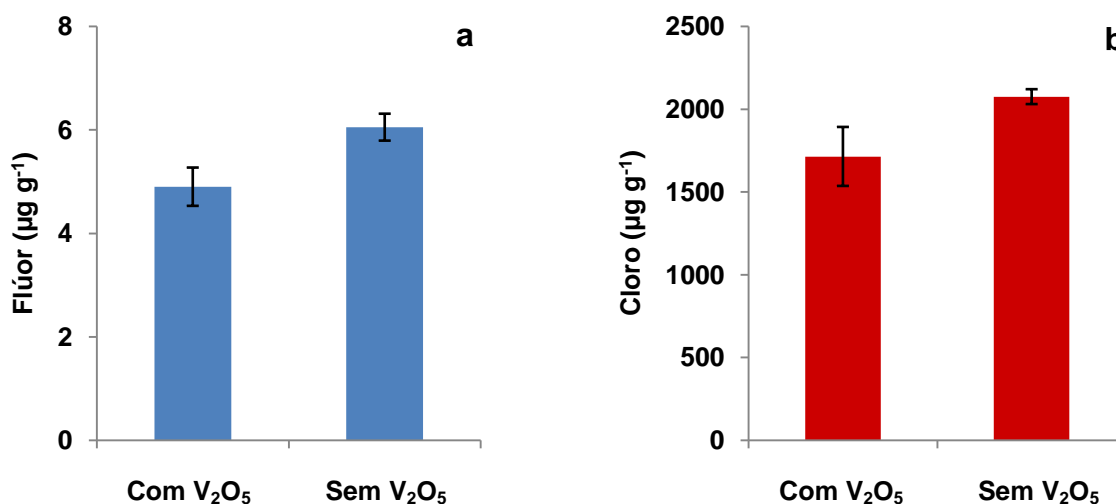


Figura 11: Avaliação do uso de acelerador na liberação de a) flúor e b) cloro, a partir de sulfato de bário, nas seguintes condições de piroidrólise: massa (amostra e V_2O_5): 300 mg, temperatura: 1000 °C, tempo de reação: 15 min, vazão de ar: 200 ml min^{-1} , vazão de água: 0,75 ml min^{-1} , solução absorvedora NH_4OH 100 mmol l^{-1} ($n = 3$).

Segundo dados da literatura, para amostras inorgânicas o uso de um acelerador é recomendável para a volatilização completa dos halogênios por piroidrólise. Entretanto, para a amostra de sulfato de bário, os resultados obtidos indicam que, ao contrário, não foi necessário o uso deste. Como observado, as concentrações para F e Cl foram inferiores com o uso de V_2O_5 , comparado aos valores obtidos sem o uso de V_2O_5 . Além disso, tendo em vista que, para que os halogênios possam ser totalmente absorvidos em uma solução absorvedora alcalina adequada, necessita-se que o pH final das amostras esteja acima de 7. A partir disso, o pH das amostras foi avaliado, observando-se que para as amostras de sulfato de bário decompostas por piroidrólise sem o uso de acelerador o pH manteve-se em 10, enquanto que o pH das soluções da amostra com adição de V_2O_5 foi reduzido para 5. Isto significa que a menor concentração de F e Cl na solução das amostras com uso de acelerador foi decorrente da diminuição do pH que pode ter acarretado em perdas durante a coleta dos halogênios, e que a concentração da solução absorvedora NH_4OH 100 mmol l^{-1} não foi suficiente para a absorção dos analitos com o uso de V_2O_5 .

Para investigar se a utilização de uma solução absorvedora mais concentrada poderia melhorar a recuperação de F e Cl do sulfato de bário com o uso de V_2O_5 ,

NH_4OH 300 mmol l^{-1} foi utilizada como solução absorvedora, sendo que a amostra de sulfato de bário foi submetida à piroidrólise com e sem V_2O_5 , para comparação dos resultados. Como demonstrado nas Figuras 12a e 12b para F e Cl, respectivamente, não houve diferença significativa entre os resultados obtidos com e sem V_2O_5 , utilizando a solução absorvedora NH_4OH 300 mmol l^{-1} .

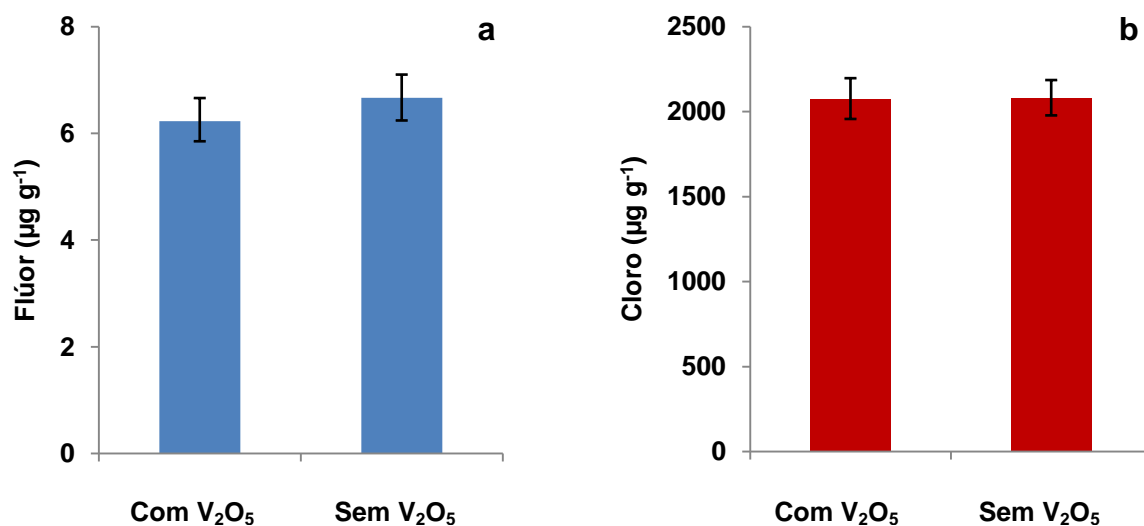


Figura 12: Avaliação do uso de acelerador na liberação de a)flúor e b) cloro, a partir de sulfato de bário, nas seguintes condições de piroidrólise: massa (amostra e V_2O_5): 300 mg, temperatura: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de reação: 15 min, vazão de ar: 200 ml min^{-1} , vazão de água: $0,75 \text{ ml min}^{-1}$, solução absorvedora NH_4OH 300 mmol l^{-1} ($n = 3$).

Adicionalmente, foi feita a medida do pH das soluções das amostras com solução absorvedora NH_4OH 300 mmol l^{-1} antes e após a piroidrólise. Os valores indicaram que sem o uso de V_2O_5 o pH foi reduzido de 11 para 10, enquanto que com o uso de V_2O_5 o pH reduziu de 11 para 8,5. Neste caso, o uso de uma solução absorvedora mais concentrada foi necessário para manter elevado o pH da solução final e para absorver eficientemente os halogênios na solução.

Entretanto, o uso da solução absorvedora NH_4OH com concentração de 300 mmol l^{-1} , dificultou a separação e determinação dos halogênios por IC. Observou-se nos cromatogramas, um alargamento dos picos, e, em alguns casos, foi impossível a quantificação dos halogênios por cromatografia de íons. O motivo deste problema ainda é desconhecido, porém, para resolvê-lo, foi necessário diluir as soluções da amostra com NH_4OH 300 mmol l^{-1} , num fator de no mínimo 3 para a determinação

de F e Cl por IC, destacando-se que F encontra-se na amostra em baixa concentração, e que seria desfavorável a diluição da amostra para este elemento. Por outro lado, esta interferência não ocorreu quando utilizado como solução absorvedora o NH_4OH 100 mmol l^{-1} , e a determinação de F foi feita na solução sem diluição.

Apesar de o uso de uma solução absorvedora mais concentrada ser eficiente na prevenção da perda dos halogênios por volatilização quando utilizado V_2O_5 , como pode ser observado na Figura 12, os resultados para F e Cl sem o uso de V_2O_5 foram melhores comparado ao teste com NH_4OH 300 mmol l^{-1} com uso de V_2O_5 . Adicionalmente, observa-se que os valores de desvio padrão das concentrações de F e Cl obtidas com o uso de NH_4OH 300 mmol l^{-1} sem V_2O_5 foram relativamente maiores que os valores de desvio padrão obtidos com NH_4OH 100 mmol l^{-1} , sem V_2O_5 (Figura 11). Isto pode ter ocorrido devido à necessidade de diluição da amostra contendo NH_4OH 300 mmol l^{-1} , aumentando o valor do erro, e devido ao possível deslocamento da linha base provocada por esta solução, o que acarretou no aumento do desvio padrão da concentração das amostras analisadas por IC.

A decomposição térmica de sulfato de bário ocorre em temperatura de aproximadamente $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ e a reação de decomposição deste composto está representada na Reação 8:⁸⁶



Por outro lado, a reação deste composto com V_2O_5 na temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, forma os produtos mostrados na Reação 9:⁸⁷

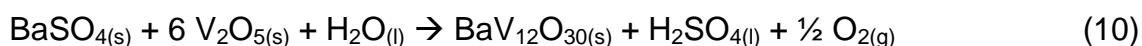


Neste caso, os autores sugerem que a decomposição do BaSO_4 pode ser facilitada pela presença de V_2O_5 na temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Possivelmente, isto pode ser atribuído ao fato de que o V_2O_5 atua como um fundente, favorecendo a decomposição do BaSO_4 nesta temperatura.⁸⁷ Os resultados mostrados na Figura 11a e 11b sugerem que o V_2O_5 pode estar interagindo com compostos da amostra

⁸⁶ Holt, B. D., Engelkemeir A.G., *Analytical Chemistry*, 42 (1970) 1451-1453.

⁸⁷ Yanagisawa, F., Sakai, H., *Analytical Chemistry*, 55 (1983) 985-987.

como sulfato e cloreto, presentes em elevada concentração, possibilitando a formação de maior quantidade de espécies ácidas como H_2SO_4 e HCl , acarretando na redução do pH das soluções. Devido a isto, a menor concentração de F e Cl com uso de V_2O_5 pode ser decorrente da perda destes elementos por volatilização devido à acidez da solução final. O possível mecanismo desta reação está demonstrado na Reação 10.



Ainda, para investigar o efeito da diminuição do pH das soluções da amostra decomposta com V_2O_5 , foi medido o pH dos brancos (300 mg de V_2O_5). Foi observado que o pH reduziu de 10 para 9 e de 11 para 10, com as soluções absorvedoras NH_4OH 100 mmol l^{-1} e 300 mmol l^{-1} , respectivamente. Isto sugere novamente, que a redução do pH da amostra para 5 pode ter ocorrido devido à reação do V_2O_5 com os componentes da amostra, prejudicando a absorção dos analitos na solução absorvedora, e que uma solução mais concentrada foi necessária para absorver os analitos.

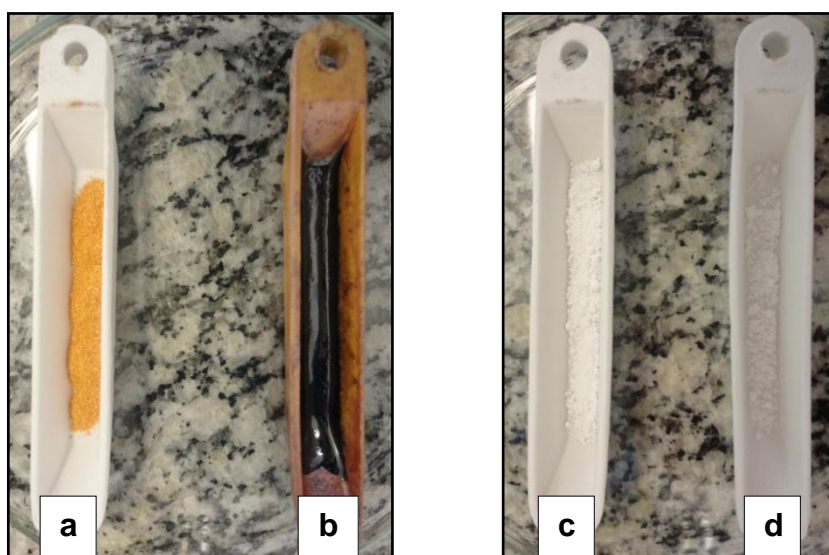


Figura 13: Aspecto do suporte de alumina (a) antes e (b) após a decomposição de sulfato de bário + V_2O_5 e (c) antes e (d) após a decomposição de sulfato de bário sem a adição de V_2O_5 .

Na Figura 13a está mostrado o aspecto do V_2O_5 e do suporte, antes da decomposição. Após a piroidrólise, os produtos da fusão do V_2O_5 com o sulfato de

bário, apresentam-se como um sólido escuro (Figura 13b), fortemente aderido no suporte, que pode ser removido com banho em HNO₃ 10% (v/v) e em água fervente. Este procedimento de limpeza do suporte pode danificá-lo rapidamente, enquanto os suportes mostrados nas Figuras 13c e 13d não requerem este procedimento antes de sua reutilização, sendo que o resíduo sólido branco é facilmente removido do suporte. Assim, este fator pode caracterizar uma desvantagem em relação ao uso de V₂O₅.

Para identificar qual a composição dos resíduos mostrados na Figura 13 “b” e “d” obtidos após a piroidrólise, estes foram submetidos à análise por difração de raios-X em pó. As análises indicam que o resíduo claro foi identificado como sulfato de bário cristalino e o resíduo escuro não foi identificado por ser amorfo, o que dificultou o reconhecimento da estrutura deste composto.

Desta forma, optou-se por não se utilizar o V₂O₅ para a decomposição de sulfato de bário por piroidrólise, visto que os resultados obtidos com o V₂O₅, utilizando NH₄OH 300 mmol l⁻¹ (Figura 12), não diferem dos resultados obtidos sem V₂O₅ com NH₄OH 100 mmol l⁻¹ (Figura 11). Adicionalmente, a solução absorvedora NH₄OH 100 mmol l⁻¹ foi escolhida para ser empregada nos testes posteriores, visto que esta não interferiu na determinação dos elementos por IC, comparada à solução de NH₄OH 300 mmol l⁻¹.

4.1.3. Avaliação da temperatura

Em relação aos trabalhos que empregaram a piroidrólise, temperaturas relativamente altas devem ser utilizadas para aumentar a cinética de volatilização de todo o analito da amostra.^{25,28,82}

A fim de avaliar o efeito da temperatura sobre a liberação de F e Cl de sulfato de bário por piroidrólise, neste trabalho foram investigadas as temperaturas de 800, 950, 1000, 1050 e 1100 °C. Neste experimento, 300 mg de sulfato de bário foram submetidas à piroidrólise em diferentes temperaturas, durante 15 minutos, utilizando 200 ml min⁻¹ de ar comprimido, 0,75 ml min⁻¹ de água, utilizando como solução

²⁵ Ponikvar, M., Liebman, J. F., *Structural Chemistry*, 17 (2006) 75-78.

²⁸ Berns, E. G., Van der Zwaan, P. W., *Analytica Chimica Acta*, 59 (1972) 293-297.

⁸² Antes, F. G. et al., *Quimica Nova*, 33 (2010) 1130-1134.

absorvedora NH_4OH 100 mmol l^{-1} . Após a piroidrólise em cada temperatura mencionada, as soluções foram aferidas a 30 ml e posteriormente determinou-se a concentração por IC para a determinação de F e Cl nas amostras. Para isto as amostras foram analisadas sem diluição para F e diluídas por um fator de 25 para Cl.

Nas Figuras 14a e 14b estão demonstrados os resultados obtidos com cada temperatura em relação à volatilização de F e Cl, respectivamente.

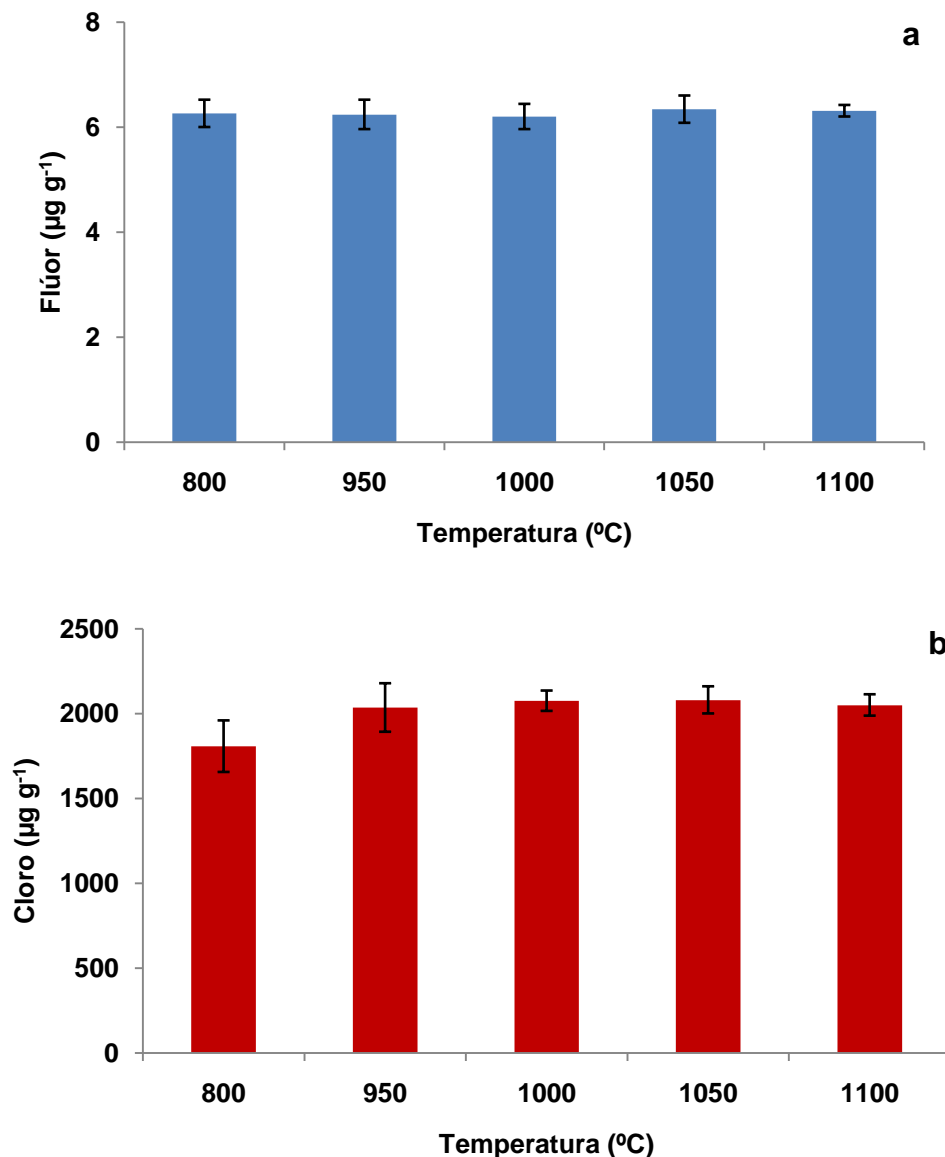


Figura 14: Avaliação da temperatura sobre a liberação de a) flúor e b) cloro, a partir de sulfato de bário, nas seguintes condições de piroidrólise: massa: 300 mg, temperatura: 1000 °C, tempo de reação: 15 min, vazão de ar: 200 ml min^{-1} , vazão de água: $0,75 \text{ ml min}^{-1}$, solução absorvedora NH_4OH 100 mmol l^{-1} ($n = 3$).

A análise estatística para as concentrações de F nas diferentes temperaturas não mostrou diferença significativa, indicando que este elemento é liberado eficientemente a 800 °C ou temperaturas superiores, como mostrado na Figura 14a.

Em relação ao Cl, houve diferença significativa em relação à temperatura de 800 °C comparada à temperatura de 1000 °C e temperaturas superiores, sugerindo que na temperatura de 800 °C as concentrações deste elemento foram menores, com RSD = 8%, sugerindo que a liberação deste elemento foi incompleta nesta temperatura, quando comparado às demais temperaturas (Figura 14b). Além disso, observa-se que, na temperatura de 1000 °C ou temperaturas superiores, o RSD é menor que 4%.

Neste caso, a temperatura de 1000 °C foi selecionada para os testes posteriores.

4.1.4. Avaliação da vazão de água

A quantidade de água na forma de aerossol que é introduzida no sistema de piroidrólise, através do capilar de cerâmica, tem grande influência sobre a reação de hidrólise e a volatilização dos halogênios. Em trabalhos da literatura utilizando piroidrólise, muitos não informam a vazão de água utilizada. Entretanto, algumas vazões empregadas em trabalhos recentes são de 0,5 a 2,5 ml min⁻¹.^{39,76} No presente trabalho, as vazões de água avaliadas variaram de 0,5 a 1,0 ml min⁻¹, as quais foram controladas por uma bomba peristáltica.

Na Figura 15 estão mostradas as concentrações para F e Cl em cada vazão de água avaliada.

³⁹ Rae, J. E., Malik, S. A., *Chemosphere*, 33 (1996) 2121-2128.

⁷⁶ Antes, F. G. et al., *Microchemical Journal*, 101 (2012) 54-58.

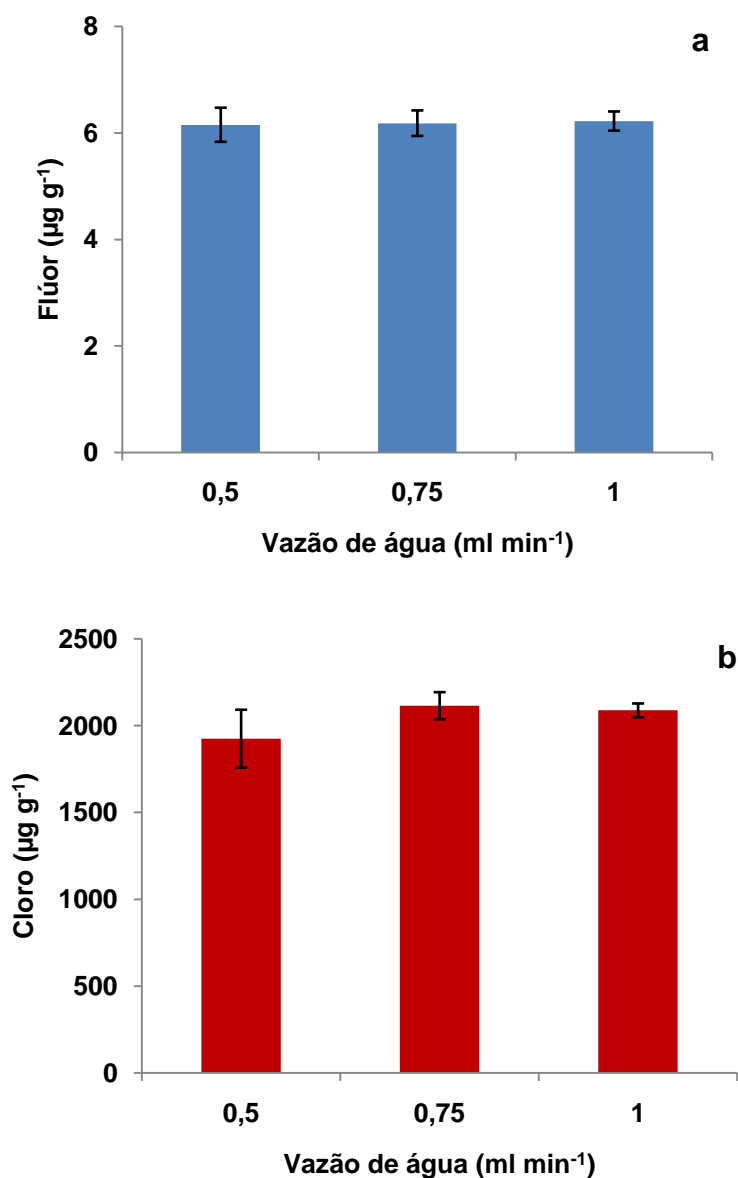


Figura 15: Avaliação da vazão de água sobre a liberação de a) flúor e b) cloro, a partir de sulfato de bário, nas seguintes condições de piroidrólise: massa: 300 mg, temperatura: 1000 °C, tempo de reação: 15 min, vazão de ar: 200 ml min⁻¹, solução absorvedora NH₄OH 100 mmol l⁻¹ (n = 3).

Não foi observada diferença significativa entre as diferentes vazões para F e Cl. Entretanto, tanto para F como para Cl, o desvio padrão das concentrações reduziu com o aumento da vazão de água, com RSD < 2% na vazão de 1,0 ml min⁻¹. Neste caso, o aumento da quantidade de água no sistema pode ter facilitado a volatilização de F e Cl da amostra, reduzindo o efeito de memória causado por estes elementos. Assim, a vazão de 1,0 ml min⁻¹ foi escolhida para ser empregada nos testes posteriores.

4.1.5. Tempo de piroidrólise

O tempo de piroidrólise deve ser suficiente para a completa volatilização dos halogênios da amostra para que não ocorra efeito de memória.

A faixa de tempo, geralmente investigada, está entre 2,5 e 20 minutos.^{59,88} Porém, no presente trabalho foram avaliados os tempos de 10, 15, 20 e 25 minutos sobre a volatilização de F e Cl, visto que esta amostra necessita de um tempo de, no mínimo, 10 minutos, devido à alta concentração de cloro na amostra e o efeito de memória causado por este elemento.

Para isto, 300 mg de sulfato de bário foram pesados no suporte de alumina e submetidos à piroidrólise na temperatura de 1000 °C para a avaliação dos tempos de reação, utilizando 200 ml min⁻¹ de ar, 1,0 ml min⁻¹ de água e solução absorvedora NH₄OH 100 mmol l⁻¹. Os resultados obtidos para F e Cl estão mostrados na Figura 16, respectivamente.

⁵⁹ Hoehne, L., Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2011, 141p.

⁸⁸ Antes, F. G., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007, 114p.

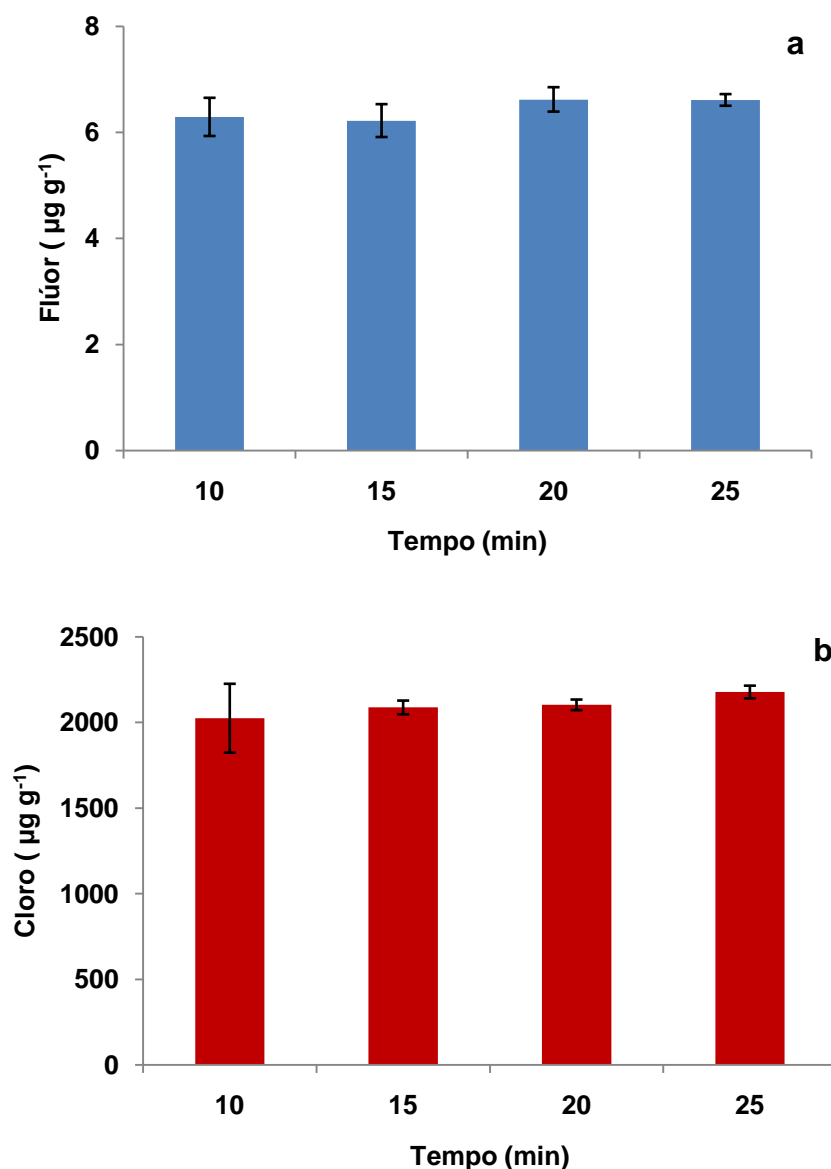


Figura 16: Avaliação do tempo de piroidrólise sobre a liberação de a) flúor e b) cloro, a partir de sulfato de bário, nas seguintes condições de piroidrólise: massa: 300 mg, temperatura: 1000 °C, vazão de ar: 200 ml min⁻¹, vazão de água: 1,0 ml min⁻¹, solução absorvedora NH₄OH 100 mmol l⁻¹ (n = 3).

Constatou-se que não houve diferença significativa entre as concentrações para F e Cl. Apesar disto, para tempos menores que 15 minutos, o RSD observado para o F foi maior que 5%, enquanto no tempo de 20 minutos ou mais, o RSD foi menor que 3%. Já para Cl, observa-se que no tempo de 10 minutos, o RSD foi maior que 9%, valor superior ao encontrado para os demais tempos de reação, sugerindo que com o tempo de 10 minutos pode ter ocorrido efeito de memória para este elemento. Além disso, no tempo de 15 minutos e superiores, o RSD foi menor que

2%, sugerindo que estes são suficientes para a volatilização completa do Cl da amostra. Visto que o tempo de 20 minutos foi considerado suficiente para a volatilização tanto de F como de Cl, este tempo foi selecionado para os próximos estudos.

A partir destes testes foi possível encontrar uma condição adequada para a piroidrólise de sulfato de bário para a liberação de halogênios de forma quantitativa. As condições empregadas estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros da piroidrólise escolhidos para a decomposição de sulfato de bário para a liberação de halogênios.

Parâmetro	Condição
Massa de amostra (mg)	300
Uso de acelerador	-
Concentração de NH_4OH (mmol l^{-1})	100
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	1000
Vazão de água (ml min^{-1})	1,0
Vazão de ar comprimido (ml min^{-1})	200
Tempo de piroidrólise (min)	20
Frequência de determinações (h^{-1})	2

4.1.6. Ensaio de recuperação para F, Cl, Br e I por piroidrólise

Para avaliar a liberação dos halogênios por piroidrólise foram feitos ensaios de recuperação utilizando as condições otimizadas, apresentadas na Tabela 3, seguindo o procedimento descrito no item 3.4.1.6. Após a piroidrólise, as amostras foram analisadas por IC para a determinação de F e Cl, e por ICP-MS para a determinação de Br e I.

Tabela 4. Ensaio de recuperação para liberação de F, Cl, Br e I por piroidrólise nas condições avaliadas. (n = 3).

Elemento	Recuperação (%)
F	98,1 ± 1,2
Cl	98,2 ± 1,1
Br	97,0 ± 6,3
I	104 ± 2

Observa-se que as recuperações para os analitos foram satisfatórias, lembrando que na amostra de sulfato de bário as concentrações de Br e I encontradas são consideravelmente baixas. Desta maneira, este ensaio demonstra que a piroidrólise pode ser considerada eficiente para a volatilização dos halogênios.

4.1.7. Avaliação da exatidão

A fim de comprovar a exatidão do método de piroidrólise, a decomposição de um CRM de sulfato de bário seria ideal para avaliar a exatidão dos resultados. Todavia, na falta deste, um CRM de sedimento marinho, MESS-1, com valor certificado para Cl, entre outros elementos, foi utilizado para esta avaliação. Com relação aos elementos presentes neste CRM, o Cl é o único halogênio com valor certificado.

Para a piroidrólise, 100 mg de MESS-1 foram pesados e submetidos à piroidrólise nas condições otimizadas (Tabela 3), sem o uso de V_2O_5 sendo, posteriormente, feita a análise das amostras por IC para a determinação de Cl.

Utilizando o método proposto foi obtida uma concordância com o valor certificado para Cl ($8200 \pm 700 \mu\text{g g}^{-1}$) de 93% com o valor determinado ($7648 \pm 131 \mu\text{g g}^{-1}$). Além disso, o pH final das soluções da amostra permaneceu em 10. Apesar de, normalmente, o uso de acelerador ser necessário para a piroidrólise de amostras inorgânicas, os valores determinados foram concordantes com o valor certificado, sem o uso de acelerador.

4.2. FUSÃO ALCALINA

A fusão é um método de preparo de amostras geralmente utilizado para a decomposição de materiais inorgânicos refratários para a posterior determinação de diversos elementos, entre eles os halogênios. Apesar de trabalhos relatarem a recorrência de perdas de halogênios por volatilização durante a fusão,⁴³ outros estudos utilizaram a fusão para o preparo da amostra obtendo-se resultados satisfatórios.⁵¹

Neste trabalho, o procedimento de fusão foi feito utilizando como fundente o Na_2CO_3 . Para isto a amostra foi submetida ao procedimento descrito no item 3.4.2, sendo posteriormente feita a determinação de F e Cl por IC. As amostras não foram analisadas por ICP-MS devido à grande quantidade de material em suspensão e devido à baixa concentração de Br e I na amostra. Cabe destacar que o pH da solução da amostra após a fusão ficou em 13, por isto, as amostras foram diluídas num fator de no mínimo 3 para a determinação dos elementos por IC.

A concentração de Cl obtida após a fusão foi de $2040 \pm 13 \mu\text{g g}^{-1}$, a qual foi concordante com a concentração de Cl obtida por piroidrólise ($2103 \pm 31 \mu\text{g g}^{-1}$). Entretanto, não foi possível determinar a concentração de F por IC após a fusão, pelo fato de que o sinal para carbonato ocorrer em tempo de retenção muito próximo ao tempo de retenção de F, impossibilitando a determinação deste elemento por IC. Shimizu e colaboradores⁵¹ observaram este problema utilizando Na_2CO_3 para a fusão de amostras de rochas e posterior determinação de halogênios por IC. Para resolver este problema este autor avaliou diferentes diluições para reduzir a interferência causada pela matriz e determinar F nas amostras. Para a amostra de sulfato de bário deste trabalho, este procedimento não poderia ser aplicado, pois a concentração de F na amostra é baixa e a diluição da amostra impossibilitaria a quantificação deste elemento. Por este motivo, apenas Cl foi determinado por IC para a comparação dos resultados.

⁴³ Wang, Q. Y. *et al.*, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34 (2010) 175-183.

⁵¹ Shimizu, K. *et al.*, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(2006) 121-129.

4.3. OUTROS MÉTODOS UTILIZADOS NO PRÉ-TRATAMENTO DO SULFATO DE BÁRIO

4.3.1. Combustão iniciada por micro-ondas

A MIC tem sido utilizada para a decomposição de uma ampla variedade de materiais visando à determinação de halogênios.^{11,12,62,64,65}

No presente trabalho, este método foi empregado para a decomposição de sulfato de bário para posterior determinação de halogênios por IC e ICP-MS. Para isto, massas de 100, 200, 300, 400 e 500 mg de amostra foram decompostas, utilizando celulose microcristalina como auxiliar de combustão. Esta substância já foi empregada com sucesso em trabalhos anteriormente desenvolvidos^{58,59} e, desta maneira, 500 mg de celulose foram pesadas e misturadas à massa selecionada de amostra para proceder a combustão como descrito no item 3.4.1. Após, as soluções foram aferidas a 25 ml, e analisadas por IC para a determinação de F, Cl, Br e I. Para a determinação de Cl as amostras foram diluídas por fator de 10, 20 e 30 vezes devido à alta concentração deste elemento como mostrado na Tabela 5. Para os elementos Br e I não foi possível a determinação por IC devido às concentrações estarem abaixo do LOD, sendo este valor de 0,33 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Br e 0,38 $\mu\text{g g}^{-1}$ para I. Além disso, foi observado que o pH final das soluções da amostra após a decomposição por MIC foi reduziu de 9 para 6, com o aumento da massa de amostra utilizada.

¹¹ Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 1213 (2008) 249-252.

¹² Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 (2010) 1268-1274.

⁶² Flores, E. M. M. *et al.*, *Analytical Chemistry*, 80 (2008) 1865-1870.

⁶⁴ Moraes, D. P. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397 (2010) 563-570.

⁶⁵ Mesko, M. F. *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398 (2010) 1125-1131.

⁵⁸ Picoloto, R.S. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy* (2013).

⁵⁹ Hoehne, L., Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2011, 141p.

Tabela 5. Resultados para F e Cl em sulfato de bário após decomposição por MIC e determinação por IC. Os resultados estão em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n=3).

Massa de amostra (mg)	F	Cl
100	$1,90 \pm 0,70$	1009 ± 80
200	$2,75 \pm 1,02$	971 ± 13
300	$1,42 \pm 0,41$	1014 ± 37
400	$2,30 \pm 0,88$	1160 ± 265
500	$2,97 \pm 0,64$	1026 ± 219

Devido a presença de material em suspensão nas soluções da amostra de sulfato de bário decomposta por MIC (Figura 17), não foi possível analisá-las por ICP-MS para a determinação de Br e I. Em vista da baixa concentração destes elementos nas amostras, as soluções deveriam ser analisadas sem diluição, o que resultaria em elevada concentração de óxido de bário no plasma. Os óxidos quando presentes no plasma podem tanto causar interferências na determinação de Br, I e outros elementos, como sujar a tocha de quartzo do ICP-MS. Para avaliar a quantidade de bário presente nas soluções após MIC, as mesmas foram analisadas por ICP OES, observando-se que as soluções da amostra de sulfato de bário decomposta por MIC apresentaram 126 mg l^{-1} de Ba. As amostras submetidas à piroidrólise também foram analisadas e a concentração de bário encontrada em solução foi de $141 \mu\text{g l}^{-1}$. Estes resultados evidenciaram que aproximadamente 2,5% do Ba presente na amostra sólida foram absorvidos na solução absorvedora após MIC, sendo que apenas 0,003% do Ba presente na massa de amostra pesada foi absorvido na solução absorvedora após a piroidrólise.

Por este motivo, as amostras decompostas por MIC foram apenas analisadas por IC para a determinação de F e Cl (Tabela 5), visto que as mesmas puderam ser medidas tanto sem diluição (F) como diluídas (Cl) para a determinação destes elementos.

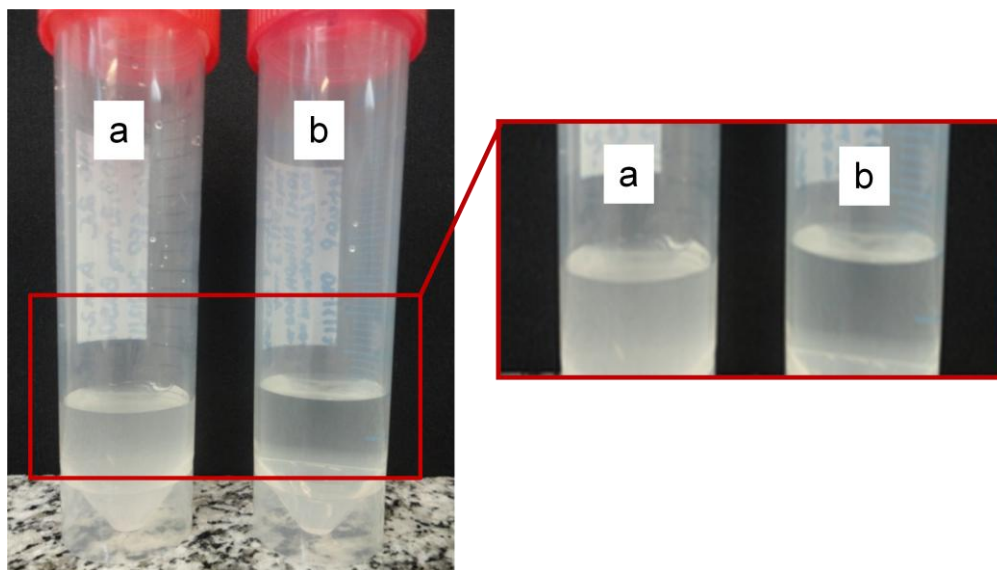


Figura 17: Aspecto final dos digeridos após a decomposição de sulfato de bário por a) MIC e b) piroidólise.

4.3.2. Extração alcalina com aquecimento por micro-ondas, extração dos halogênios em água e extração assistida por ultrassom

Os procedimentos de extração convencional em água, utilizando ultrassom e empregando meio alcalino com aquecimento por micro-ondas também foram aplicados para avaliar a liberação dos halogênios das amostras de sulfato de bário. Para isto, 500 mg da amostra foram utilizados para as extrações, como descrito nos itens 3.4.4, 3.4.5 e 3.4.6. Para a extração convencional e utilizando ultrassom, além do uso de água como meio extrator, a solução absorvedora empregada na piroidólise (NH_4OH 100 mmol l^{-1}) também foi utilizada como meio extrator para avaliar a eficiência de extração dos halogênios. Por outro lado, para a extração alcalina com aquecimento por micro-ondas, apenas (NH_4OH 100 mmol l^{-1}) foi utilizado (3.4.4).

Durante a extração alcalina com aquecimento por micro-ondas, a temperatura máxima atingida foi de 243 °C e a pressão máxima de 80 bar. Com este método as concentrações de F e Cl obtidas após a determinação por IC foram de $0,640 \pm 0,080 \mu\text{g g}^{-1}$ e $417 \pm 7 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Com relação ao método de extração convencional, em que foi adicionada água na temperatura de 90 °C apenas no início da extração com agitação manual, a concentração de Cl obtida com o uso de água como meio extrator foi de $281 \pm 2 \mu\text{g g}^{-1}$, e com o uso de NH_4OH 100 mmol l^{-1} foi de

$278 \pm 2 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo que as concentrações de F em ambos os testes ficaram abaixo do LOQ. Da mesma forma, para a extração assistida por ultrassom utilizando água, a concentração de Cl na amostra foi de $294 \pm 3 \mu\text{g g}^{-1}$, e com o uso de NH_4OH 100 mmol l^{-1} a concentração de Cl foi de $294 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo que para ambos os testes a concentração de F ficou abaixo do LOQ por IC. Os resultados para Br e I permaneceram abaixo do LOD por ICP-MS (Br: $0,048 \mu\text{g g}^{-1}$ e I: $0,023 \mu\text{g g}^{-1}$).

Estes resultados mostram que a extração utilizando aquecimento por micro-ondas, extração convencional e assistida por ultrassom, apesar de serem métodos simples, levaram a concentrações inferiores dos halogênios comparados ao método de fusão e piroidrólise. Além disto, mesmo sob alta pressão e temperatura de $243 \text{ }^\circ\text{C}$ na extração alcalina, estas condições não foram suficientes para a completa liberação dos halogênios das amostras de sulfato de bário. Outro aspecto a ser observado, é que os resultados obtidos com a utilização de uma solução alcalina como meio extrator para a extração de halogênios por IC não diferiram dos resultados obtidos com o uso de água para a extração, por isso os resultados obtidos com as extrações com água foram considerados para comparação dos resultados dos demais métodos.

4.4. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR PIROIDRÓLISE, FUSÃO, MIC, EXTRAÇÃO ALCALINA, EXTRAÇÃO DOS HALOGÊNIOS EM ÁGUA E EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

Os métodos de piroidrólise, fusão, MIC, extração alcalina, extração dos halogênios com água e extração assistida por ultrassom foram comparados, sendo que apenas a piroidrólise foi otimizada para o preparo da amostra.

Na Tabela 6 estão mostrados os resultados obtidos para F e Cl determinados por IC, e Br e I determinados por ICP-MS.

Tabela 6. Comparação dos resultados para F, Cl, Br e I obtidos por piroidrólise, fusão, MIC, extração alcalina, extração em água e extração assistida por ultrassom. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 3).

Método	F	Cl	Br	I
Piroidrólise	6,62 ± 0,23	2103 ± 31	<0,150**	<0,086**
Fusão	ND	2040 ± 13	ND	ND
MIC	1,42 ± 0,41	1014 ± 37	ND	ND
Extração alcalina	0,640 ± 0,080	417 ± 7	ND	ND
Extração com água	<0,106*	281 ± 2	<0,150**	<0,086**
Extração assistida por ultrassom	<0,106*	294 ± 3	<0,150**	<0,086**

*LOQ (IC)

**LOQ (ICP-MS)

*ND = não determinado

Através dos resultados obtidos por fusão, pode-se concluir que houve concordância de 97% para Cl, em relação à piroidrólise, e que as condições empregadas em ambos os métodos foi suficiente para a completa liberação deste elemento. Infelizmente, não foi possível determinar a concentração de F por IC nas amostras de sulfato de bário após a fusão, devido à interferência de matriz. Com relação à determinação de F por outra técnica disponível, a técnica de ISE não foi utilizada, pois a concentração de F na amostra de sulfato de bário estava abaixo do LOD ($100 \mu\text{g l}^{-1}$) obtido por esta técnica. Cabe salientar que as concentrações de Cl encontradas nos brancos da fusão ($125 \mu\text{g l}^{-1}$) foram superiores aos valores de concentração obtidos nos brancos da piroidrólise ($45 \mu\text{g l}^{-1}$).

A MIC é considerada um método eficiente para a decomposição de amostras orgânicas para a determinação de metais e não metais. Além disso, amostras inorgânicas como alumina foram decompostas eficientemente por este método, obtendo-se resultados concordantes com o método de piroidrólise, para F, Cl, Br e I.⁵⁹ Entretanto, observa-se que para a amostra de sulfato de bário, apenas 50% de Cl e 20% de F foram volatilizados da amostra utilizando MIC, comparado ao método

⁵⁹ Hoehne, L., Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2011, 141p.

de piroidrólise. A razão para estes resultados não foi identificada, sendo que testes adicionais deveriam ser feitos para avaliar o uso de MIC para a decomposição de sulfato de bário e posterior determinação de halogênios.

Com relação à extração alcalina, extração dos halogênios em água e a extração assistida por ultrassom, estes métodos não foram eficientes para a extração completa dos halogênios. Isto pode ter ocorrido, pois os halogênios podem estar ligados fortemente à matriz, inibindo a extração com água ou meio alcalino, mesmo com o auxílio de micro-ondas e ultrassom. Desta forma, estes resultados indicam que uma condição mais drástica de temperatura deve ser empregada para a liberação dos halogênios do sulfato de bário.

Na Tabela 7 estão mostrados os valores de LOD e LOQ obtidos pelas técnicas de IC e ICP-MS após a decomposição de sulfato de bário por piroidrólise e MIC, sendo que para os cálculos destes valores, foi considerada a massa de 0,3 g de amostra.

Tabela 7. Limites de detecção para F, Cl, Br e I obtidos por IC e ICP-MS após decomposição de 0,3 g de sulfato de bário por piroidrólise e MIC.

Elemento	IC, $\mu\text{g g}^{-1}$		ICP-MS, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
F	0,031	0,106	-	-
Cl	0,252	0,831	-	-
Br	0,330	1,09	0,048	0,150
I	0,380	1,25	0,023	0,086

Como pode ser observado, os valores de LOD e LOQ para Br e I por ICP-MS foram menores, comparados aos valores obtidos por IC para estes elementos. Por isso, a determinação destes elementos foi feita por ICP-MS, apesar de as concentrações encontradas no sulfato de bário estarem abaixo do LOD e LOQ por ambas as técnicas.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposto o método de piroidrólise para a decomposição de sulfato de bário e posterior determinação de F, Cl, Br e I por IC e ICP-MS. Para isto, os principais parâmetros como massa de amostra, uso de acelerador, temperatura, tempo e vazão de água foram avaliados. Portanto, a seguinte condição de compromisso foi estabelecida: 300 mg de sulfato de bário, temperatura de 1000°C, tempo de reação de 20 minutos, 200 ml min⁻¹ de ar comprimido, 1,0 ml min⁻¹ de água e solução absorvedora NH₄OH 100 mmol l⁻¹, sendo que nesta condição, não foi necessário o uso de acelerador para a liberação dos halogênios. Com este método foi possível obter 6,62 ± 0,23 µg g⁻¹ de F e 2103 ± 31 µg g⁻¹ de Cl com RSD < 3%.

Em vista da baixa concentração de Br e I na amostra de sulfato de bário, as concentrações destes elementos foram menores que o LOQ tanto por IC, como por ICP-MS. Por isso, para avaliar o efeito da liberação do F, Cl, Br e I por piroidrólise, ensaios de recuperação foram feitos, obtendo-se 98,1 ± 1,2%, 98,2 ± 1,1%, 97,0 ± 6,36% e 104 ± 2%, respectivamente, para os analitos adicionados na amostra sólida, desta forma, demonstrando que o método pode ser eficaz na liberação dos halogênios.

Adicionalmente, um CRM de sedimento marinho, MESS-1 foi utilizado para avaliar a exatidão do método de piroidrólise para amostras inorgânicas, sem o uso de V₂O₅, obtendo-se 93% de concordância com o valor certificado. Apesar de grande parte das amostras inorgânicas necessitarem de acelerador para a volatilização completa dos halogênios, este não foi requerido para a volatilização dos halogênios do sulfato de bário, sendo uma vantagem, devido ao uso de menor quantidade de reagente e maior conservação do suporte da amostra.

Além da piroidrólise, os métodos de fusão, MIC, extração alcalina e extração dos halogênios com água e extração assistida por ultrassom foram empregados para o pré-tratamento da amostra de sulfato de bário para determinação de F e Cl. A concentração de Cl obtida por fusão (2040 ± 13 µg g⁻¹) foi concordante com o valor obtido por piroidrólise, porém, não foi possível a determinação de F por IC após fusão devido à interferência de matriz causada pelos íons presentes no Na₂CO₃.

Com relação aos métodos de MIC e extrações, as concentrações foram menores comparados à piroidrólise, indicando que mais ensaios devem ser feitos para avaliar a liberação dos halogênios por estes métodos.

Através dos resultados obtidos com a piroidrólise conclui-se que esta foi considerada eficiente para a liberação de halogênios do sulfato de bário sem necessitar o uso de V_2O_5 para este procedimento. Além disso, a piroidrólise produz soluções da amostra com baixa concentração de sólidos dissolvidos, devido à separação dos analitos da matriz, reduzindo as interferências na determinação dos elementos por IC e ICP-MS. Adicionalmente, a piroidrólise é um método consideravelmente barato comparado à outros métodos de preparo de amostras, e pode ser facilmente implementável em laboratórios de pequeno e médio portes o que o torna atrativo para análises de rotina.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kjellson, F., Almen, T., Tanner, K. E., McCarthy, I. D., Lidgren, L., Bone cement X-ray contrast media: A clinically relevant method of measuring their efficacy, *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*, 70B (2004) 354-361.
2. Sorbie, K. S., Mackay, E. J., Mixing of injected, connate and aquifer brines in waterflooding and its relevance to oilfield scaling, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 27 (2000) 85-106.
3. Qu, M. H., Wang, Y. Z., Wang, C., Ge, X. G., Wang, D. Y., Zhou, Q., A novel method for preparing poly(ethylene terephthalate)/BaSO₄ nanocomposites, *European Polymer Journal*, 41 (2005) 2569-2574.
4. Tubino, M., Simon, J. A., Refletindo sobre o caso celobar, *Quimica Nova*, 30 (2007) 505-506.
5. Jourdan, S., Bertoni, M., Sergio, P., Michele, P., Rossi, M., Suicidal poisoning with barium chloride, *Forensic Science International*, 119 (2001) 263-265.
6. Nowka, R., Marr, I. L., Ansari, T. M., Muller, H., Direct analysis of solid samples by GFAAS - determination of trace heavy metals in barytes, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 364 (1999) 533-540.
7. Bolzan, R. C., de Moraes, D. P., de Mattos, J. C. P., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Arsenic determination in pharmaceutical grade barium sulfate using direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21 (2010) 686-693.
8. Bolzan, R. C., Rodrigues, L. F., de Mattos, J. C. P., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Chromium determination in pharmaceutical grade barium sulfate by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction, *Talanta*, 74 (2007) 119-124.
9. Krug, F. J., Métodos de preparo de amostras, fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, 1ª ed. rev., São Paulo, Brasil, 2010, 340p.
10. Mester, Z., Sturgeon, R. E., Sample preparation for trace element analysis, Elsevier: Amsterdam, 2003, 1286p.

11. Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimaraes, R. C. L., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion, *Journal of Chromatography A*, 1213 (2008) 249-252.
12. Pereira, J. S. F., Antes, F. G., Diehl, L. O., Knorr, C. L., Mortari, S. R., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Microwave-induced combustion of carbon nanotubes for further halogen determination, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 (2010) 1268-1274.
13. Hall, G. S., Chambliss, C. R., Nondestructive multi-elemental analyses of current-size United States federal Reserve Notes by energy dispersive X-ray fluorescence, *Applied Spectroscopy*, 58 (2004) 1334-1340.
14. Kieffer, R., Mangin, D., Puel, F., Charcosset, C., Precipitation of barium sulphate in a hollow fiber membrane contactor, Part I: Investigation of particulate fouling, *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 1759-1767.
15. Zhang, X. H., Yan, F. W., Guo, C. Y., Yuan, G. Q., Preparation of barium sulfate polycrystal from barium peroxide matrix, *Materials Letters*, 80 (2012) 117-120.
16. Matynia, A., Piotrowski, K., Koralewska, J., Barium sulphate crystallization kinetics in the process of barium ions precipitation by means of crystalline ammonium sulphate addition, *Chemical Engineering and Processing*, 44 (2005) 485-495.
17. Bala, H., Fu, W. Y., Zhao, J. Z., Ding, X. F., Hang, Y. Q., Yu, K. F., Wang, Z. C., Preparation of BaSO₄ nanoparticles with self-dispersing properties, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 252 (2005) 129-134.
18. Qi, L. M., Ma, J. M., Cheng, H. M., Zhao, Z. G., Preparation of BaSO₄ nanoparticles in non-ionic w/o microemulsions, *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, 108 (1996) 117-126.
19. Yoshimori, T., Takeuchi, T., Rapid determination of boron in iron and steel by pyrohydrolysis and constant-current coulometry, *Talanta*, 11 (1964) 993-1001.
20. Morgan, L., Determination of boron by pyrohydrolysis technique, *Analyst*, 89 (1964) 621-623.
21. Jeyakumar, S., Raut, V. V., Ramakumar, K. L., Simultaneous determination of trace amounts of borate, chloride and fluoride in nuclear fuels employing ion chromatography (IC) after their extraction by pyrohydrolysis, *Talanta*, 76 (2008) 1246-1251.
22. Marks, M. A. W., Wenzel, T., *et al.*, The volatile inventory (F, Cl, Br, S, C) of magmatic apatite: an integrated analytical approach, *Chemical Geology*, 291 (2012) 241-255.

23. Hall, G. E. M., Maclaurin, A. I., Vaive, J., The analysis of geological materials for fluorine, chlorine and sulfur using pyrohydrolysis and ion chromatography, *Journal of Geochemical Exploration*, 26 (1986) 177-186.
24. Warf, J. C., Cline, W. D., Tevebaugh, R. D., Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides, *Analytical Chemistry*, 26 (1954) 342-346.
25. Ponikvar, M., Liebman, J. F., Paradoxes and paradigms: observations on pyrohydrolytic decomposition of fluorine-containing materials and accompanying thermochemistry, *Structural Chemistry*, 17 (2006) 75-78.
26. Bock, R., A handbook of decomposition methods in analytical chemistry, Wiley, New York, 1979, 444p.
27. Nardoizzi, M. J., Lewis, L. L., Pyrolytic separation and determination of fluoride in raw materials, *Analytical Chemistry*, 33 (1961) 1261-1264.
28. Berns, E. G., Van der Zwaan, P. W., Pyrohydrolytic determination of fluoride, *Analytica Chimica Acta*, 59 (1972) 293-297.
29. Conrad, V. B., Brownlee, W. D., Hydroxyrolytic-ion chromatographic determination of fluoride in coal and geological materials, *Analytical Chemistry*, 60 (1988) 365-369.
30. Banks, C. V., Burke, K. E., O'Laughlin, J. W., The determination of fluorine in rare earth fluorides by high temperature hydrolysis, *Analytica Chimica Acta*, 19 (1958) 239-243.
31. 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.
32. Clements, R. L., Sergeant, G. A., Webb, P. J., Determination of fluorine in rocks and minerals by a pyrohydrolytic method, *Analyst*, 96 (1971) 51-54.
33. Evans, K. L., Tarter, J. G., Moore, C. B., Pyrohydrolytic-ion chromatographic determination of fluorine, chlorine, and sulfur in geological samples, *Analytical Chemistry*, 53 (1981) 925-928.
34. Dressler, V. L., Pozebon, D., Flores, E. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition, *Analytica Chimica Acta*, 466 (2002) 117-123.
35. Susano, C. D., White, J. C., Lee, J. E., Apparatus for the pyrohydrolytic determination of fluoride and other halides, *Analytical Chemistry*, 27 (1955) 453-454.
36. Powell, R. H., Menis, O., Separation of fluoride from inorganic compounds by pyrolysis, *Analytical Chemistry*, 30 (1958) 1546-1549.
37. Newman, A. C. D., A Simple apparatus for separating fluorine from aluminosilicates by pyrohydrolysis, *Analyst*, 93 (1968) 827-831.

38. Whitehead, D., Thomas, J. E., Use of a nebulizer in pyrohydrolytic decomposition of silicate materials for determination of fluorine and chlorine, *Analytical Chemistry*, 57 (1985) 2421-2423.
39. Rae, J. E., Malik, S. A., The determination of iodine in geochemical samples: the use of pyrohydrolytic decomposition, *Chemosphere*, 33 (1996) 2121-2128.
40. Balcone-Boissard, H., Michel, A., Villemant, B., Simultaneous determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine in six geochemical reference materials using pyrohydrolysis, ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33 (2009) 477-485.
41. 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, *Journal of Chromatography A*, 770 (1997) 93-98.
42. Chai, J. Y., Muramatsu, Y., Determination of bromine and iodine in twenty-three geochemical reference materials by ICP-MS, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31 (2007) 143-150.
43. Wang, Q. Y., Makishima, A., Nakamura, E., Determination of fluorine and chlorine by pyrohydrolysis and ion chromatography: comparison with alkaline fusion digestion and ion chromatography, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34 (2010) 175-183.
44. Taflick, T., Duarte, F. A., Flores, E. L. M., Antes, F. G., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Determination of bromine, fluorine and iodine in mineral supplements using pyrohydrolysis for sample preparation, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23 (2012) 488-495.
45. 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.
46. Anderson, R., *Sample pretreatment and separation*, Chichester: John Wiley, 1991, 632p.
47. Devey, P.J., Potentiometric determination of fluoride in coal ores and slags after direct fusion, *Analytica Chimica Acta*, 219 (1989) 335-338.
48. Hofstetter, A.; Troll, G., Determination of trace amounts of fluorine, boron and chlorine from a single sodium carbonate fusion of small geological sample masses, *Analyst* 116 (1991) 65-67.
49. Anazawa, K.; Tomiyasu, T.; Sakamoto, H., Simultaneous determination of fluorine and chlorine in rocks by ion chromatography in combination with alkali fusion and cation-exchange pretreatment, *Analytical Sciences*, 17 (2001) 217-219.

50. Wood, R.A.; Dale, L.S.; Riley, K.W., A borate fusion method for the determination of fluorine in coal, *Fuel*, 82 (2003) 1587–1590..
51. Shimizu, K.; Itai, T.; Kusakabe, M., Ion chromatographic determination of fluorine and chlorine in silicate rocks following alkaline fusion, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(2006) 121-129.
52. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination, *Analytical Chemistry*, 76 (2004) 3525-3529.
53. Pereira, J. S. F., Moreira, C. M., Albers, C. N., Jacobsen, O. S., Flores, E. M. M., Determination of total organic halogen (TOX) in humic acids after microwave-induced combustion, *Chemosphere*, 83 (2011) 281-286.
54. Moraes, D. P., Mesko, M. F., Mello, P. A., Paniz, J. N. G., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomers decomposition, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 62 (2007) 1065-1071.
55. Antes, F. G., Duarte, F. A., Mesko, M. F., Nunes, M. A. G., Pereira, V. A., Muller, E. I., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion, *Talanta*, 83 (2010) 364-369.
56. Mesko, M. F., de Moraes, D. P., Barin, J. S., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchemical Journal*, 82 (2006) 183-188.
57. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - A brief overview and recent applications, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 62 (2007) 1051-1064.
58. Picoloto, R. S., Wiltsche, H., Knapp, G., Mello, P. A., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Determination of inorganic pollutants in soil after volatilization using microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy* (2013).
59. Hoehne, L., Avaliação de métodos de preparo de amostra para a determinação de halogênios em alumina de alta pureza. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2011, 141p.
60. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 64 (2009) 554-558.

61. Duarte, F. A., Pereira, J. S. F., Barin, J. S., Masko, M. F., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Knapp, G., Seafood digestion by microwave-induced combustion for total arsenic determination by atomic spectrometry techniques with hydride generation, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24 (2009) 224-227.
62. Flores, E. M. M., Mesko, M. F., Moraes, D. P., Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Barin, J. S., Knapp, G., Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique, *Analytical Chemistry*, 80 (2008) 1865-1870.
63. Mello, P. D., Pereira, J. S. F., de Moraes, D. P., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Knapp, G., Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24 (2009) 911-916.
64. Moraes, D. P., Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Mesko, M. F., Dressler, V. L., Paniz, J. N. G., Knapp, G., Flores, E. M. M., Evaluation of sample preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397 (2010) 563-570.
65. Mesko, M. F., Mello, P. A., Bizzi, C. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398 (2010) 1125-1131.
66. Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Antes, F. G., Diehl, L. O., Santos, M. F. P., Guimaraes, R. C. L., Fonseca, T. C. O., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion, *Microchemical Journal*, 96 (2010) 4-11.
67. Mortari, S. R., Cocco, C. R., Bartz, F. R., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Fast digestion procedure for determination of catalyst residues in La- and Ni-based carbon nanotubes, *Analytical Chemistry*, 82 (2010) 4298-4303.
68. Nóbrega, J.A.; Santos, M.C.; Sousa, R.A.; Cadore, S.; Barnes, R.M.; Tatro, M., Sample preparation in alkaline media, *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 465–495.
69. Filgueiras, A.V.; Lavilla, I.; Bendicho, C., Ultrasound-assisted solubilization of trace and minor metals from plant tissue using ethylenediaminetetraacetic acid in alkaline medium, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 369 (2001) 451–456.
70. Singh, R.P.; Alam, K.; Redwan, D.S.; Abbas, N.M., Determination of chloride in platinum-rhenium alumina-based reforming catalyst by ion chromatography, *Analytical Chemistry* 61 (1989) 1924-1927
71. Beauchemin, D., Inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 78 (2006) 4111-4136.

72. Bu, X. D., Wang, T. B., Hall, G., Determination of halogens in organic compounds by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18 (2003) 1443-1451.
73. Tan, S. H., Horlick, G., Background spectral features in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Applied Spectroscopy*, 40 (1986) 445-460.
74. Koppelaar, D. W., Eiden, G. C., Barinaga, C. J., Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 (2004) 561-570.
75. Izmer, A. V., Boulyga, S. F., Becker, J. S., Determination of I-129/I-127 isotope ratios in liquid solutions and environmental soil samples by ICP-MS with hexapole collision cell, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18 (2003) 1339-1345.
76. Antes, F. G., Pereira, J. S. F., Enders, M. S. P., Moreira, C. M. M., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Pyrohydrolysis of carbon nanotubes for Br and I determination by ICP-MS, *Microchemical Journal*, 101 (2012) 54-58.
77. Michel, A., Villemant, B., Determination of halogens (F, Cl, Br, I), sulfur and water in seventeen geological reference materials, *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 27 (2003) 163-171.
78. Schnetger, B., Muramatsu, Y., Yoshida, S., Iodine (and other halogens) in twenty six geological reference materials by ICP-MS and ion chromatography, *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 22 (1998) 181-186.
79. Eith, C., Kolb, M., Rumi, A., Seubert, A., Viehweger, K. H., Práticas em cromatografia de íons – Uma introdução, Monografia Metrohm, 2ª edição, São Paulo, 2006, 142p.
80. Noguchi, Y., Zhang, L., Maruta, T., Yamane, T., Kiba, N., Simultaneous determination of fluorine, chlorine and bromine in cement with ion chromatography after pyrolysis, *Analytica Chimica Acta*, 640 (2009) 106-109.
81. PerkinElmer-SCIEX, Elan Version 3.0, Software Guide, 1009620 A, Canadá, 2003.
82. Antes, F. G., Duarte, F. A., Flores, E. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Preparo de amostras de combustíveis fósseis por pirolíse para a determinação de flúor e cloro, *Química Nova*, 33 (2010) 1130-1134.
83. Pereira, J. S. F., Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007, 130p.
84. Pavlík, V., Water extraction of chloride, hydroxide and other ions from hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 895-906.
85. Nebesar, B., High-temperature analytical uses of vanadium(V) oxide, *Talanta*, 25 (1978) 185-194.

-
86. Holt, B. D., Engelkemeir .A.G., Thermal decomposition of barium sulfate to sulfur dioxide for mass spectrometric analysis, *Analytical Chemistry*, 42 (1970) 1451-1453.
 87. Yanagisawa, F., Sakai, H., Thermal decomposition of barium sulfate vanadium pentoxide silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements, *Analytical Chemistry*, 55 (1983) 985-987.
 88. Antes, F. G., Decomposição de coque, resíduo de vácuo e petróleo extrapesado por piroidrólise para a determinação de cloro, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007, 114p.